

01

# Экспериментальное и теоретическое исследования ионно-парных и валентных состояний ван-дер-ваальсовых комплексов NeICl

© И.И. Мартынов, С.А. Порецкий, А.М. Правилон<sup>¶</sup>, М.М. СивохинаСанкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>¶</sup> e-mail: a.pravilov@spbu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2024 г.

В окончательной редакции 23.12.2024 г.

Принята к публикации 25.12.2024 г.

Проведены экспериментальные и теоретические исследования  $T$ -образных ван-дер-ваальсовых комплексов NeICl в ионно-парных (IP),  $E0^+$ ,  $D'2$ ,  $\beta1$ , и валентном,  $A1$ , состояниях, а также оптических переходов NeICl ( $A1$ ,  $v_A$ ,  $n_A \leftarrow X0^+$ ,  $v_X = 0$ ,  $n_X$  и  $\beta1$ ,  $v_\beta$ ,  $n_\beta/E_0^+$ ,  $v_E, n_E \leftarrow A1$ ,  $v_A$ ,  $n_A$ ,  $n_i$  — ван-дер-ваальсовы моды). Измерены спектры люминесценции NeICl (IP,  $v_{IP} = 0$ ,  $n_{IP} \rightarrow$  валентные состояния) и их спектры возбуждения. Определены энергии связи состояний. Изучен также распад NeICl (IP,  $v_{IP} = 1$ ,  $n_{IP}$ )  $\rightarrow$  Ne + ICl ( $E$ ,  $D'$ ,  $\beta$ ). Для построения поверхностей потенциальной энергии комплекса в валентном и ионно-парных состояниях использован метод двухатомных фрагментов в молекуле теории возмущений первого порядка. Рассчитанные спектроскопические характеристики валентных состояний NeICl ( $E$ ,  $\beta$ ) близки к экспериментальным. Рассчитаны энергии ван-дер-ваальсовых мод и спектр действия NeICl ( $A$ ,  $v_A$ ,  $n_A \leftarrow X0^+$ ,  $v_X = 0$ ,  $n_X$ ), а также спектры возбуждения NeICl ( $E$ ,  $v_E = 0$ ,  $n_E \leftarrow A$ , 13,  $n_A$ ), NeICl ( $\beta$ ,  $v_\beta = 0$ ,  $n_\beta \leftarrow A$ , 13,  $n_A$ ). Рассчитанные спектры возбуждения и действия описывают основные особенности экспериментальных спектров. Удовлетворительное описание спектров люминесценции NeICl ( $E$ ,  $0 \rightarrow X$ ), NeICl ( $D'$ ,  $0 \rightarrow A'$ ) и NeICl ( $\beta$ ,  $0 \rightarrow A$ ) достигнуто с помощью метода Heidelberg MCTDH.

**Ключевые слова:** ван-дер-ваальсовы комплексы ICl, электронно-возбужденные состояния, спектроскопические характеристики, оптическое заселение и распад, атомы инертных газов.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59961.7319-24

## 1. Введение

Возмущения электронно-возбужденных связанных состояний двухатомных молекул являются одной из основных проблем химической физики и молекулярной спектроскопии [1]. Комплексы, состоящие из атома инертного газа и двухатомной молекулы, связанных ван-дер-ваальсовым (ВДВ) взаимодействием, представляют собой, с одной стороны, простейшую систему для изучения, а с другой стороны, являются удобными модельными объектами для получения знаний о более сложных системах и изучения физики многочастичных систем.

Изучение межмолекулярных возмущений в оптически заселенных ВДВ комплексах дигалогенов,  $X_2$ , и интергалогенов,  $XY$ , в качестве модельных систем является наиболее информативным. В связи с этим, начиная с 1976 г., изучаются ВДВ комплексы инертный газ- $X_2$  и инертный газ- $XY$  в валентных состояниях  $RgX_2$  ( $B0_u^+$ ),  $RgXY$  ( $A1$ ,  $B0^+$ ), а также неадиабатические переходы в  $X_2(B)$ , индуцированные столкновениями с  $Rg$  [1–3].

Поляризуемость, ответственная за дисперсионное взаимодействие между атомом инертного газа и дигалогеном (интергалогеном) в комплексе, по-видимому, значительно ниже для молекулы ICl по сравнению с  $I_2$ . Однако ICl обладает постоянным дипольным моментом (1.207 D для ICl ( $X0^+$ ) [4]), который отвечает за взаимодействие диполь-индуцированный диполь. Поверхности потенци-

альной энергии (ППЭ) NeICl и ArICl имеют локальные минимумы со схожими глубинами потенциальных ям в  $T$ -образной и линейной конфигурациях.

*Ab initio* расчеты были выполнены для NeICl в состояниях  $X$  [3] и  $B$  [5]. Для основного состояния было показано, что ППЭ NeICl ( $X$ ) имеет три минимума в линейной (Ne–ICl, энергия связи  $D_e = 106.8 \text{ cm}^{-1}$ ), близкой к  $T$ -образной ( $D_e = 84.79 \text{ cm}^{-1}$ ) и антилинейной (ICl–Ne,  $D_e = 76.74 \text{ cm}^{-1}$ ) конфигурациях. Авторы работы [5], используя парные потенциалы, построили ППЭ состояния NeICl ( $B$ ) и показали, что существует единственный минимум, расположенный в изогнутой конфигурации ( $\Theta_e = 140^\circ$ ) с атомом Ne, расположенным ближе к атому Cl.

В литературе имеются экспериментальные данные о некоторых спектроскопических характеристиках основных,  $X0^+$ , и возбужденных,  $B0^+$ ,  $A1$ , состояний RgICl и RgIBr, Rg = Ne, Ne [6–11]. С помощью лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и спектроскопии накачка-зондирование (pump-probe) проведена идентификация наблюдаемых полос и оценены энергии связи основного и возбужденных состояний (см. обсуждение в разд. 4.2 данной статьи). Однако в этих работах имеют место существенные расхождения между оценками энергий связи.

Авторы работы [8] изучили переход NeICl ( $B$ ,  $2-X$ ,  $0$ ). Они наблюдали серии полос и отнесли их к переходам в различных конформерах. Отдельную сильную полосу

они обозначили как переход в  $T$ -образном комплексе, а прогрессию полос — переход в линейном комплексе  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$ .

Ван-дер-ваальсовы комплексы ионно-парных состояний (ИП)  $\text{RgI}_2(\text{IP})$  имеют значительно большую глубину потенциальной ямы, чем в валентных состояниях. Гигантские дипольные моменты переходов между ИП состояниями с одинаковым квантовым числом  $\Omega$  приводят к увеличению поляризуемости  $I_2$  и усилению дисперсионного взаимодействия (разд. 5 в [1]). Молекулы  $\text{ICl}(\text{IP})$  не обладают такой особенностью, но их постоянный дипольный момент должен быть больше, чем в основном состоянии, и глубины ППЭ комплексов  $\text{RgICl}(\text{IP})$  должны быть больше, чем у валентных состояний.

Существует ряд работ, посвященных комплексам  $\text{NeICl}$  [11] и  $\text{NeICl}$  [10, 12] в ИП состояниях  $E0^+$ ,  $D'2$ ,  $\beta1$ . Мы изучили люминесценцию комплексов  $\text{AgICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$  и продуктов их распада в широком диапазоне ВДВ мод. Энергии связи низких ВДВ уровней были оценены в [13–15]. Все результаты показывают, что ППЭ ИП состояний этих комплексов имеют более глубокие потенциальные ямы, чем у валентных состояний. Для определения энергии связи  $\text{AgICl}(\beta)$  мы предположили, что постоянный дипольный момент молекулы  $\text{ICl}(\beta)$  равен  $4D$  [15].

Возбужденные валентные состояния комплексов  $\text{RgX}_2$ ,  $\text{RgXY}$  испытывают быструю колебательную и электронную преддиссоциации (КП и ЭП соответственно). Было обнаружено, что комплекс  $\text{NeICl}(A)$  имеет большое время жизни  $\tau = (3 \pm 2)$  ns для  $\nu_A = 14$  [6], много больше, чем для валентных состояний других комплексов (глава 6 в [2]). Однако времена жизни низколежащих ВДВ уровней ИП состояний значительно больше. Комплексы  $\text{NeICl}(\text{IP}, \text{IP} = E0^+, D'2 \text{ и } \beta1)$ , были изучены авторами работы [10]. Они обнаружили люминесценцию молекул  $\text{ICl}(\text{IP})$  после заселения комплекса  $\text{NeICl}(E, D', \beta; \nu = 0-4)$ . Поскольку заселенные колебательные уровни лежат ниже предела диссоциации любого ИП состояний, КП или ЭП недоступны. Они предположили, что источником наблюдаемой люминесценции является излучение самого комплекса  $\text{NeICl}(\text{IP})$ , что означает, по крайней мере, сравнимые скорости радиационного и безызлучательного процессов распада.

Мы определили время жизни комплекса  $\text{NeI}_2(E, 0)$ ,  $\tau = 8$  ns, и показали, что оно обусловлено люминесценцией комплекса и ЭП [16]. Для комплекса  $\text{AgICl}(E, 0)$  измеренное время жизни  $\tau = 20.3 \pm 1.0$  ns близко к времени жизни свободных молекул  $\text{ICl}(\text{IP})$  [13] (радиационные времена жизни свободных  $\text{ICl}(E, 0)$ ,  $\text{ICl}(\beta, 0)$  и  $\text{ICl}(D', 0)$  равны 22.6(2), 22.6(2) и 14.8(1) ns соответственно). Мы объясняем это значение значительным взаимодействием различных „диабатических“ состояний  $E$ ,  $\beta$  и  $D'$ . Ожидается такое же поведение и для комплексов  $\text{NeICl}(\text{IP})$ . Однако более легкий атом Ne не должен вызывать сильного взаимодействия ИП состояний, и резонансные эффекты должны проявляться в различном взаимодействии разных ВДВ уровней.

Следовательно, ожидается, что в комплексе  $\text{NeICl}$  будут наблюдаться изменения времен жизни различных ВДВ уровней.

В настоящей работе представлены экспериментальные и теоретические исследования  $\text{NeICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}} = 0, n_{\text{IP}})$  ( $n_{\text{IP}}$  — ван-дер-ваальсовы моды) при энергиях ниже предела диссоциации  $\text{NeICl}(E, \nu_E = 0, n_E)$ . В этом энергетическом диапазоне КП и ЭП  $\text{NeICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}} = 0, n_{\text{IP}})$  невозможны (разд. 4.2), и может наблюдаться только люминесценция  $\text{NeICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}} = 0, n_{\text{IP}})$  [13, 14]. Спектры возбуждения и люминесценции в энергетическом диапазоне выше предела распада  $\text{NeICl}(E, n_E = 0, n_E)$ , где КП и ЭП комплексов возможны, измерены в [14].

Для построения ППЭ состояний  $\text{NeICl}(A, A' \text{ и } E, \beta, D')$  использован метод двухатомных фрагментов в молекуле теории возмущений первого порядка (ДФВМ ТВ1) [17]. Рассчитанные энергии связи  $T$ -образных состояний  $\text{NeICl}(A, \text{ и } E, \beta)$  хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Рассчитанные спектры возбуждения и действия описывают основные особенности экспериментальных спектров. Мы также получили удовлетворительное описание спектров люминесценции  $\text{NeICl}(E, 0, n_E \rightarrow X)$ ,  $\text{NeICl}(D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$  и  $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$  с помощью метода Heidelberg MCTDH. Эти результаты подтверждают данные расчетов.

Комплексы, содержащие атомы Ag и Kr, достаточно сложны для анализа. Эти тяжелые атомы возмущают все ИП состояния, что приводит к их сильному взаимодействию и не позволяет детально проанализировать структуру состояний. С другой стороны, глубины потенциальных ям комплексов с легким атомом Ne малы и не имеют большого количества колебательных уровней. Поэтому комплекс  $\text{NeICl}$  имеет слишком простую структуру, чтобы детально изучить особенности ППЭ. Данная работа демонстрирует преимущества комплекса  $\text{NeICl}$ , который позволяет построить детальные ППЭ валентных и ИП состояний. Мы успешно разработали простую, но адекватную теоретическую модель.

Статья организована следующим образом. Методы и процедуры, используемые в экспериментах и анализе экспериментальных данных, описаны в разд. 2. В разд. 3.1 и 3.2 обсуждаются результаты расчетов ППЭ валентных и ИП состояний комплекса, их волновых функций и некоторых спектроскопических характеристик. Обзор экспериментальных спектров pump-probe и спектров возбуждения представлен в разд. 4.1. Раздел 4.2 посвящен прямому экспериментальному определению энергий связи состояний комплекса. Сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров pump-probe и спектров возбуждения проведено в разд. 4.3. Раздел 4.4 посвящен анализу спектров люминесценции комплексов  $\text{NeICl}(\text{IP})$  в энергетической области ниже пределов их распада. Сравнение экспериментальных спектров люминесценции комплексов  $\text{NeICl}(\text{IP})$  с рассчитанными с помощью метода Heidelberg MCTDH представлено в разд. 4.5. Раздел 4.6 посвящен анализу спектров люминесценции, заселения и распада комплексов  $\text{NeICl}(\text{IP})$  в энергетической области выше пределов их распада. Выводы представлены в разд. 5.

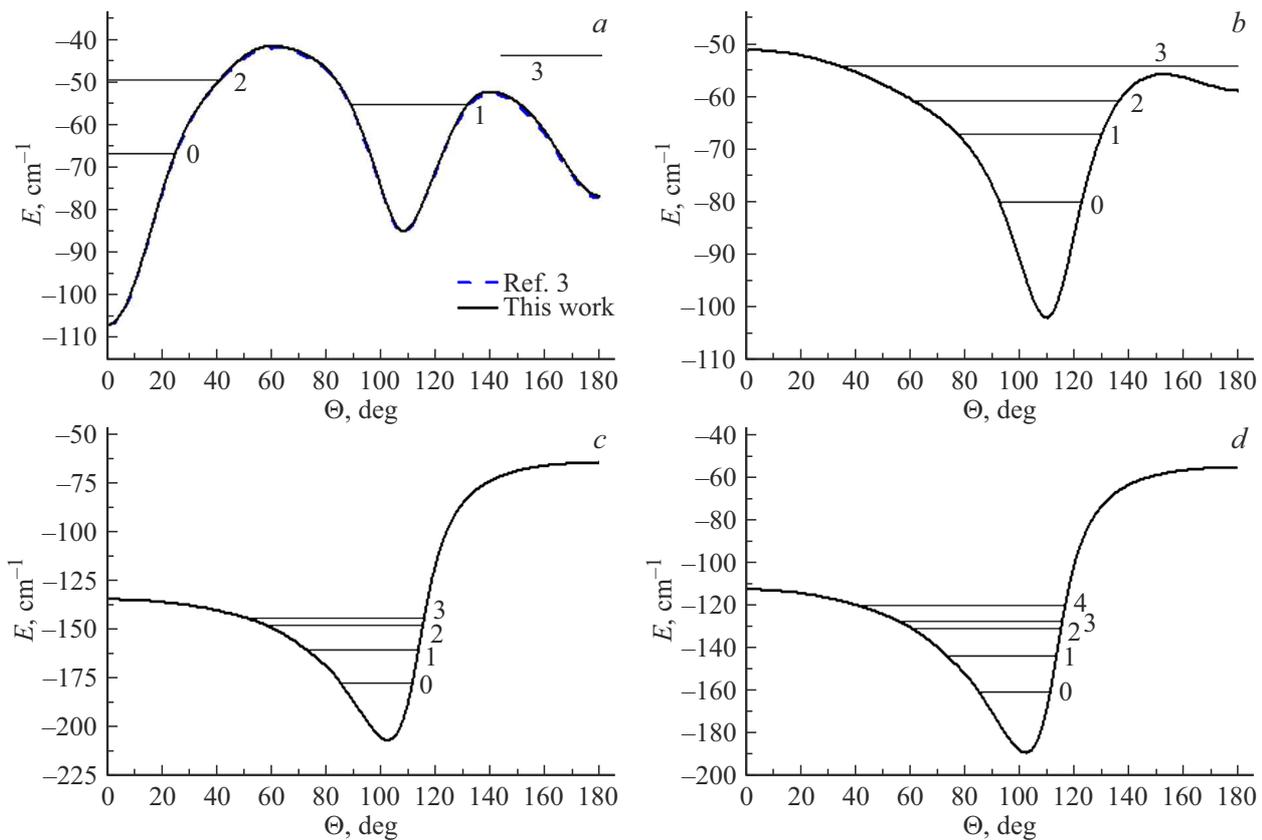


Рис. 1. Пути минимальной энергии на ППЭ  $\text{NeCl}(X)$  (a),  $\text{NeCl}(A)$  (b),  $\text{NeCl}(\beta)$  (c) и  $\text{NeCl}(E)$  (d), полученные в настоящей работе и приведенные в работе [3]. Показаны положения низколежащих ВДВ уровней.

## 2. Эксперимент и анализ экспериментальных данных

Для изучения спектроскопических характеристик валентных и ИП состояний  $\text{NeCl}$  мы использовали набор методов, описанных в работах [13–16, 18–26].

Для получения и стабилизации комплексов  $\text{NeCl}(X)$  мы использовали сверхзвуковой молекулярный пучок. Смесь  $\text{He}(99\%)+\text{Ne}(1\%)$  ( $p_{\text{He}} = 10\text{--}20\text{ atm}$ ) проходила через барботер, заполненный смесью  $\text{ICl}$  и тефлоновой стружки,  $t \sim 10^\circ$ . Два встречно распространяющихся, синхронизированных во времени, несфокусированных луча лазера TDL90 пересекали молекулярный пучок на расстоянии  $x = (10 \pm 1)\text{ mm}$  от сопла с осесимметричным диаметром  $D = 0.8\text{ mm}$ , т.е.  $x/D \sim 12.5$ . Таким образом, была реализована двухступенчатая двухцветная схема  $\text{NeCl}(IP, \nu_{IP} = 0, n_{IP} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X)$ .

Для определения квантовых чисел заселенных колебательных уровней комплексов  $\text{NeCl}(E, \nu_E/\beta, \nu_\beta)$  и  $\text{NeCl}(A, \nu_A)$ , а также ВДВ мод  $n_E, n_\beta, n_A$  измерялись спектры возбуждения люминесценции при выбранных  $\lambda_1$  и  $\lambda_{\text{lum}}$ , а также спектры действия при выбранных  $\lambda_2$  и  $\lambda_{\text{lum}}$ . Мы также изучили спектры pump-probe ( $\nu_2$  была фиксирована на переходах  $\text{ICl}(E, \nu_E/\beta, \nu_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A)$ , а  $\nu_1$  сканировалась). Также были измерены спектры

люминесценции комплексов  $\text{NeCl}(IP, \nu_{IP}, n_{IP})$ , а также продуктов их КП и ЭП. Процедуры измерений описаны в работах [1, 13–16, 18–29]. Также измерялись временные зависимости интенсивностей люминесценции  $\text{NeCl}(IP, \nu_{IP} = 0, n_{IP})$  и  $\text{ICl}(IP, \nu_{IP})$ .

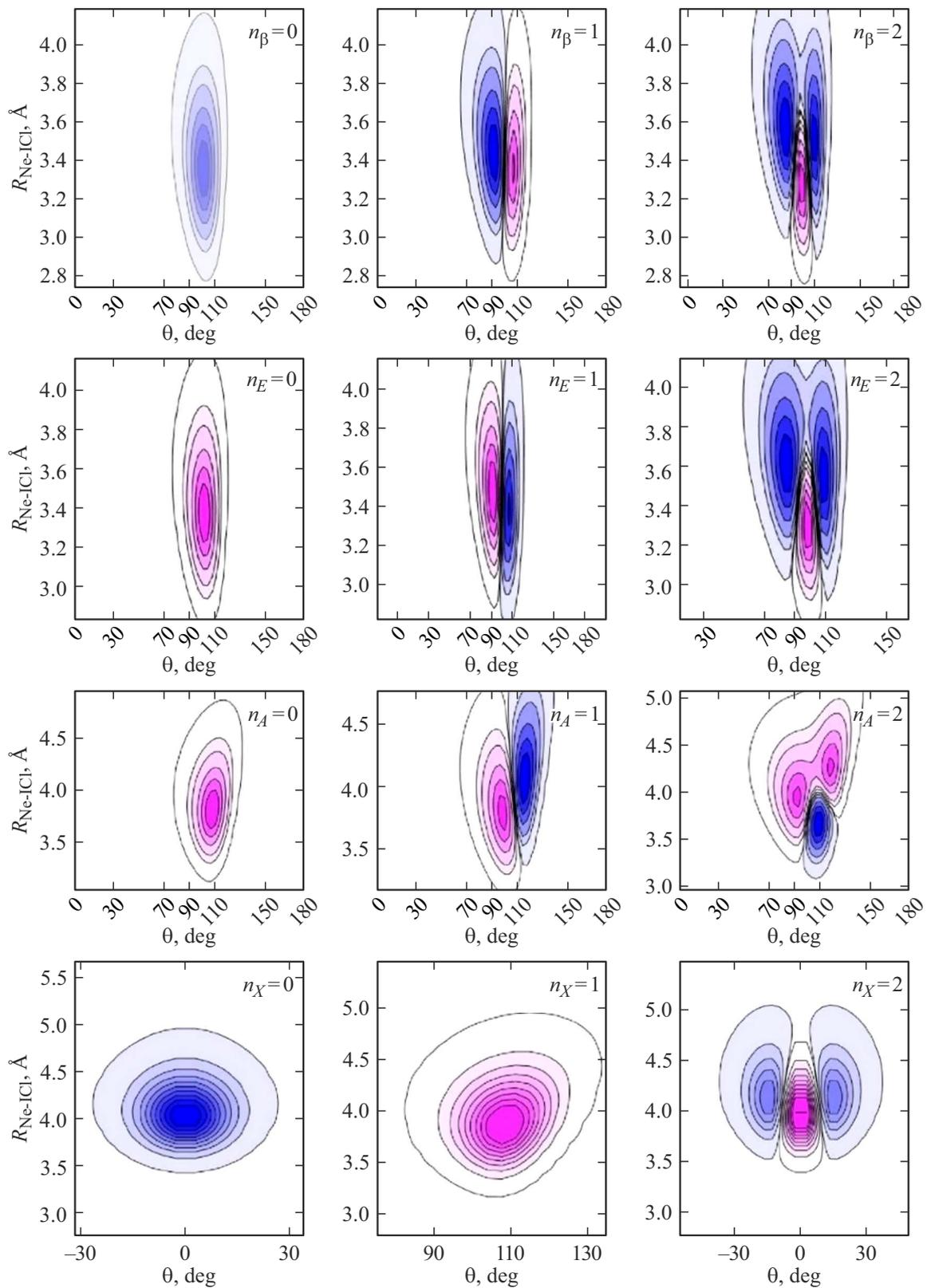
Мы использовали спектроскопические константы и кривые Ридберга–Клейна–Риса (РКР) для  $\text{I}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{I}^{37}\text{Cl}$  из работ [30, 31] (состояния  $A, X$ ) и [32–35] (состояния  $E, D', \beta$ ). Исследовался изотопмер  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$ .

## 3. Теория

В настоящей работе мы использовали подходы, описанные в наших предыдущих работах для ВДВ комплексов  $\text{ArICl}$  и  $\text{NeICl}$  [15, 26].

### 3.1. Поверхности потенциальной энергии, волновые функции и спектроскопические характеристики состояния $\text{NeCl}(X0^+)$

На рис. П1 показана ППЭ состояния  $\text{NeCl}(X0^+)$ , воспроизведенная на основе результатов *ab initio* расчетов, выполненных в работе [3]. На рис. 1, a представлено сравнение путей минимальной энергии (ПМЭ)



**Рис. 2.** Амплитуды вероятности для  $J=0$  и ВДВ мод  $n_i=0-2$  состояний (снизу вверх):  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $X, \nu_X=0$ ),  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $A, \nu_A=13$ ),  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $E, \nu_E=0$ ) и  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $\beta, \nu_\beta=0$ ).

**Таблица 1.** Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям  $D_e$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие равновесные координаты  $R_e$  (Å) и  $\Theta_e$ , энергии связи  $D_0$  (см<sup>-1</sup>) комплексов NeCl в близкой к  $T$ -образной ( $\Theta \sim 90^\circ$ ) и линейной ( $\Theta \sim 0^\circ$ ) конфигурациях

| Состояние | Ссылки                         | Линейная, $\theta = 0$ |                |       | Близко к $T$ -образной |                      |                |
|-----------|--------------------------------|------------------------|----------------|-------|------------------------|----------------------|----------------|
|           |                                | $D_e$                  | $D_0$          | $R_e$ | $D_e$                  | $D_0$                | $R_e/\theta_e$ |
| $X0^+, 0$ | [3]                            | 106.8                  | 76.19          | 3.96  | 84.79                  | 62.59                | 3.78/109.1     |
|           | [8]                            |                        | 84(1)          |       |                        |                      |                |
| $A1$      | [38]                           | 106.8                  | 79.62<br>~ 100 | 3.96  | 84.7                   | 70(5)                | 3.77/109.1     |
|           | [39]                           |                        |                |       |                        | 70                   |                |
|           | [12]                           |                        |                |       |                        | 48.2(5)              |                |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 64.86                |                |
|           | [10]                           |                        |                |       |                        | 84(1)                |                |
| $\beta 1$ | [12]                           | 106.8                  | 48.2(5)        | 3.96  | 84.7                   | $\leq 60^{(1)}$      | 3.7/109.4      |
|           | [40,41]                        |                        |                |       |                        | 43–45                |                |
|           | [38]                           |                        |                |       |                        | 41–45                |                |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 62–65 <sup>(2)</sup> |                |
| $E0^+$    | [12]                           | 106.8                  | 48.2(5)        | 3.96  | 84.7                   | 80.37 <sup>(3)</sup> | 3.3/102.5      |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 80(1) <sup>(3)</sup> |                |
| $E0^+$    | [12]                           | 106.8                  | 48.2(5)        | 3.96  | 84.7                   | 178(1)               | 3.3/102.5      |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 178(1)               |                |
| $E0^+$    | [12]                           | 106.8                  | 48.2(5)        | 3.96  | 84.7                   | 87.6(8)              | 3.3/102.5      |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 161.03               |                |
| $E0^+$    | [12]                           | 106.8                  | 48.2(5)        | 3.96  | 84.7                   | 161(1)               | 3.3/102.5      |
|           | Эта работа, расчет эксперимент |                        |                |       |                        | 161(1)               |                |

(1) —  $\nu_A = 14$   
 (2) —  $\nu_A = 23$   
 (3) —  $\nu_A = 13$

ППЭ NeCl ( $X$ ), рассчитанных в настоящей работе и в работе [3]. Они практически совпадают. Энергии связи и волновые функции ВДВ уровней состояния NeCl ( $X$ ) определены с использованием программного пакета WavePacket в среде Matlab [36]. В рамках этой задачи, используя вышеупомянутый пакет, решается стационарное уравнение Шрёдингера. С помощью представления дискретных переменных (DVR) для координат  $R$  и  $\theta$  [37] уравнение преобразуется в задачу на собственные значения. Эта задача решается прямой диагонализацией матрицы гамильтониана, что приводит к расчетным собственным значениям гамильтониана и волновым функциям в заданном координатном пространстве, квадраты которых обычно интерпретируются как плотности вероятности (подробнее см. в работах [15,26]). Положения ВДВ уровней  $n_X = 0-3$ , полученные в настоящей работе, аналогичны приведенным в работе [3] (таблица), поскольку они были рассчитаны с использованием ППЭ состояния NeCl ( $X$ ) из работы [3].

Расчитанные значения спектроскопических параметров состояния NeCl ( $X$ ) представлены в таблице. Экспериментальные и расчетные значения энергии связи состояния  $X$  значительно различаются.

Графики амплитуд вероятности для  $J = 0$  и ВДВ мод  $n_X = 0-2$  состояния NeCl<sup>35</sup>Cl ( $X, \nu_X = 0$ ) и таких же ВДВ мод NeCl<sup>35</sup>Cl ( $A, 0, \beta, 0, E, 0$ ) представлены на рис. 2.

### 3.2. Поверхности потенциальной энергии, волновые функции и спектроскопические характеристики состояний NeCl ( $A1, \beta 1$ и $E0^+$ )

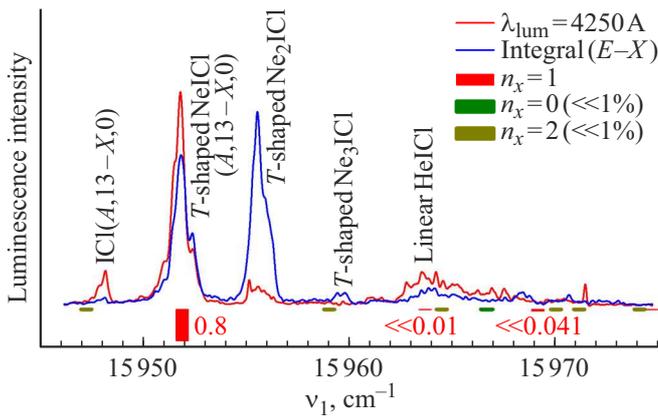
Для построения ППЭ состояний NeCl ( $A, \beta$  и  $E$ ) был использован метод ДФВМ ТВ1 [17]. Подробная процедура построения ППЭ и полученные формулы описаны в наших предыдущих работах [15,26]. Поверхности потенциальной энергии состояний NeCl ( $A, \beta$  и  $E$ ) и соответствующие ПМЭ представлены на рис. 2 и рис. 1,  $b, c, d$  соответственно. Энергии связи ВДВ комплексов (таблица) и амплитуды вероятности волновых функций ВДВ уровней состояний NeCl ( $A, \beta$  и  $E$ ) (рис. 2) определены способом, описанным в предыдущем разделе.

Важно отметить, что в отличие от системы NeCl [26], для которой потребовались дополнительные модификации ППЭ, в системе NeCl потребовалось только включить индукционное взаимодействие в парный потенциал Ne-Cl<sup>-1</sup>( $\Sigma^+$ ) [42] с использованием поправки из работы [43]:

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

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — дипольная и квадрупольная поляризуемости атома Ne соответственно, а  $f^*(R)$  — сглаживающая функция:

$$f^*(R) = \frac{1}{2} [1 + \tanh(1 + \delta R)].$$



**Рис. 3.** Pump-probe-спектры люминесценции ICl ( $E, 0 \rightarrow X$  и  $\beta, 0 \rightarrow A/D', 0 \rightarrow A'$ ) вблизи перехода ICl ( $A, v_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0$ ) и зондирования на переходе ICl ( $\beta, v_\beta = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12$ ),  $v_2 = 23190.0 \text{ cm}^{-1}$ . Факторы Франка–Кондона для переходов NeICl ( $A, v_A = 13, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 0, 1, 2$ ), рассчитаны с использованием волновых функций, полученных в данной работе (рис. 2).

Значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для Ne-I( $^3\Pi, ^3\Sigma^-$ ) были рассчитаны по парным потенциалам из работы [44] по методике, описанной в работе [15]:

$$\alpha_1(\text{Ne} - \text{I}(^3\Pi, ^3\Sigma^-)) = -0.44 \cdot 10^5,$$

$$\alpha_2(\text{Ne} - \text{I}(^3\Pi)) = 0.15 \cdot 10^6,$$

$$\alpha_2(\text{Ne} - \text{I}(^3\Sigma^-)) = -0.13 \cdot 10^6.$$

Для Ne-Cl( $^1\Sigma^+$ ), значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  были определены путем варьирования констант для согласия с экспериментальными данными:

$$\alpha_1(\text{Ne} - \text{Cl}(^1\Sigma^+)) = -0.35 \cdot 10^5,$$

$$\alpha_2(\text{Ne} - \text{Cl}(^1\Sigma^+)) = 0.114 \cdot 10^6.$$

Рассчитанные значения, полученные без существенных изменений в построении ППЭ, демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными.

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. Обзор спектров pump-probe и спектров возбуждения

На рис. 3 представлен спектр pump-probe люминесценции ICl ( $E, 0 \rightarrow X$  и  $\beta, 0 \rightarrow A/D', 0 \rightarrow A'$ ) при накачке вблизи перехода ICl ( $A, v_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0$ ) и зондировании на переходе ICl ( $\beta, v_\beta = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12$ ),  $v_2 = 23190.0 \text{ cm}^{-1}$ . Также представлены факторы Франка–Кондона (ФФК) для переходов NeICl ( $A, v_A = 13, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 0, 1, 2$ ), рассчитанные

с использованием волновых функций, полученных в настоящей работе (рис. 2).

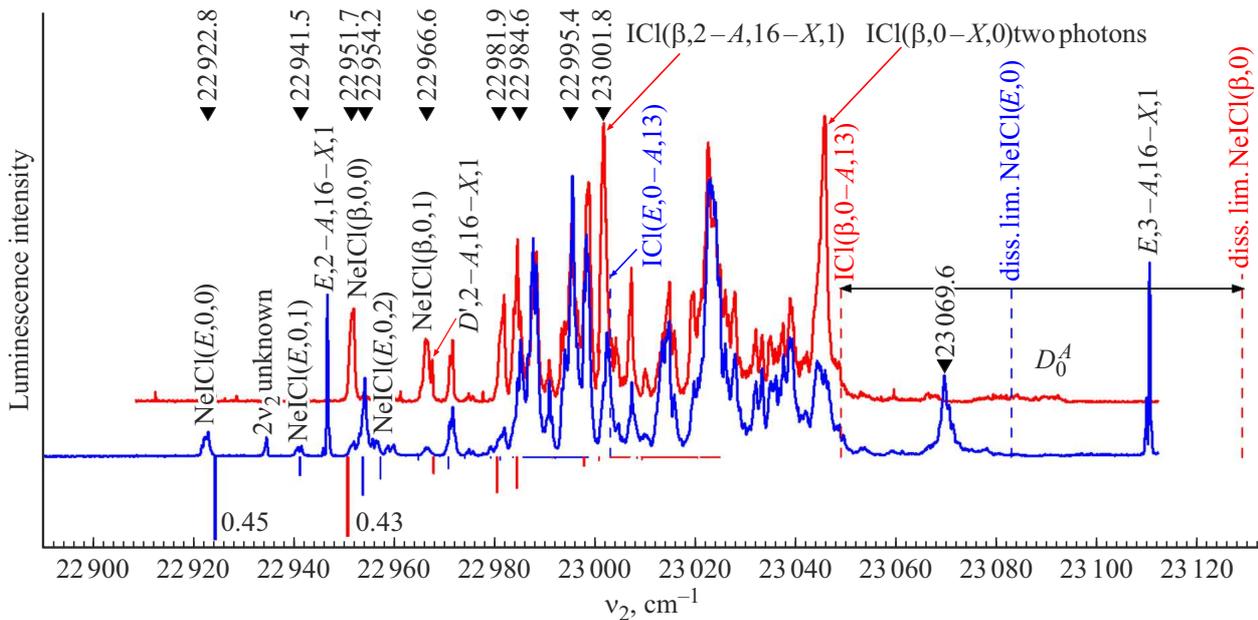
Видны полосы, соответствующие переходам ICl ( $A, 13 \leftarrow X, 0$ ),  $T$ -образного NeICl ( $A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X$ ),  $T$ -образного Ne<sub>2</sub>ICl ( $A, 13 \leftarrow X, 0$ ) и  $T$ -образного Ne<sub>3</sub>ICl ( $A, 13 \leftarrow X, 0$ ). Их отнесение производится в соответствии с правилом сдвига полос [45]. Полоса ICl ( $A, 13 \leftarrow X, 0$ ) возникает вследствие столкновений ICl ( $A, 13$ )  $\xrightarrow{\text{He}}$  ICl ( $A, 12$ ), которые все еще происходят в области наблюдения. Мы наблюдали подобные процессы много раз ранее. Полоса NeICl ( $A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X$ ) имеет место вследствие КП NeICl ( $A, 13$ )  $\rightarrow$  Ne + ICl( $A, 12$ ), сопровождающейся переходами в замешанные состояния ICl ( $\beta, v_\beta = 0, v_E = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12$ ) и их люминесценцией. Полоса Ne<sub>2</sub>ICl ( $A, 13 \leftarrow X, 0$ ) может наблюдаться (а) из-за перехода Ne<sub>2</sub>ICl ( $\beta, v_\beta = 2, v_E = 2, n_\beta, n_E \xleftarrow{h\nu_2} A, 13$ ) с последующими КП, ЭП и люминесценцией, (б) КП Ne<sub>2</sub>ICl ( $A, 13$ )  $\rightarrow$  Ne + NeICl ( $A, 12$ ) с последующими переходами в замешанные состояния, NeICl ( $E, D', \beta, v = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12$ ), и их люминесценцию. Аналогичные процессы могут иметь место в кластере Ne<sub>3</sub>ICl.

В экспериментах мы наблюдали только переход в  $T$ -образном комплексе, NeICl ( $A, v_A = 13, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1$ ). Все наши попытки обнаружить ВДВ комплексы NeICl ( $A$ ) в линейной конфигурации оказались безуспешными (рис. ПЗ). Как выяснилось, широкая полоса с максимумом  $v_1^{\text{max}} \approx 15965 \text{ cm}^{-1}$  принадлежит линейным ВДВ комплексам NeICl ( $A$ ).

Спектры возбуждения люминесценции NeICl ( $E, v_E = 0, n_E \rightarrow X$ ) и NeICl ( $\beta, v_\beta = 0, n_\beta \rightarrow A/D', v_{D'} \rightarrow A'$ ) для  $T$ -образной конфигурации представлены на рис. 4. Видно, что все полосы на рис. 4 лежат в энергетическом диапазоне ниже предела диссоциации NeICl ( $\beta, 0, n_\beta$ ),  $23129 \text{ cm}^{-1}$ , и все полосы, за исключением полос при  $v_2 > 23082 \text{ cm}^{-1}$ , лежат в энергетическом диапазоне, где распад NeICl ( $E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}$ ) невозможен. Следовательно, в диапазоне энергий  $v_2 < 23082 \text{ cm}^{-1}$  возможна только люминесценция самих комплексов NeICl ( $E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}, \beta, 0, n_\beta$ ).

Интенсивности полос возбуждения на рис. 4, соответствующие люминесценции NeICl ( $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A/D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$ ), малы в диапазоне энергий  $v_2 < 22950 \text{ cm}^{-1}$ . Люминесценция NeICl ( $E, 0, n_E \rightarrow X$ ) здесь наиболее сильная, и полосы  $22922.8$  и  $22941.5 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к переходам NeICl ( $E, 0, n_E = 0, 1 \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ). Результаты расчетов и спектр люминесценции NeICl ( $E, 0, n_n = 0$ ) подтверждают это утверждение (разд. 4.3-4.5).

Первые полосы возбуждения, при которых люминесценция NeICl ( $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A/D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$ ) становится сильной, появляются в диапазоне энергий  $v_2 > 22950 \text{ cm}^{-1}$ , и полосы  $22951.8$  и  $22966.6 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к переходам NeICl ( $\beta, 0, n_\beta = 0, 1 \leftarrow A,$



**Рис. 4.** Спектры возбуждения люминесценции NeICl ( $E, \beta, v_{E,\beta} = 0, n_{E,\beta} \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ), измеренные в диапазоне длин волн  $\lambda_{lum} = 3500\text{--}4000 \text{ \AA}$  (синяя линия) и при  $\lambda_{lum} = 4250 \text{ \AA}$  (красная линия), при  $\nu_1 = 15951.8 \text{ cm}^{-1}$ , переход  $T$ -образного комплекса NeICl ( $A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1$ ). Положения полос, при которых измерялись спектры люминесценции, отмечены треугольниками. Отмечены пределы диссоциации комплексов NeICl ( $\beta, 0$ ) и NeICl ( $E, 0$ ), а также показаны рассчитанные ФФК для переходов NeICl ( $E, v_E = 0, n_E \leftarrow A, 13, n_A$ ) (красное число 0.43) и NeICl ( $\beta, v_\beta = 0, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A$ ) (синее число 0.45).

$13, n_A = 0$ ). Результаты расчетов и спектры люминесценции NeICl ( $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A/D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$ ) подтверждают это утверждение (разд. 4.3-4.4).

Сравнение спектров возбуждения, соответствующих заселению колебательных уровней  $v_{E,\beta} = 0, 1$  комплексов, показано на рис. 5. Фактор Франка–Кондона для перехода  $ICl(\beta, 1 - A, v_A = 13)$  мал, составляет 0.0036. Поэтому в качестве промежуточного уровня для заселения комплексов NeICl ( $\beta, 1, n_\beta$ ) использовался уровень NeICl ( $A, v_A = 12, n_A = 0$ ) (к сожалению, ФФК для перехода  $ICl(E, 1 - A, v_A = 12)$  также мал, составляет 0.004). Следует отметить, что комплексы NeICl ( $E, \beta, 1, n_{E,\beta}$ ) могут испытывать ЭП и КП.

Положения полос возбуждения на рис. 5 схожи, но не совпадают. Различия находятся в диапазоне  $\Delta(\nu_1 + \nu_2) = 0\text{--}3.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta(\nu_1 + \nu_2) = 3.5 \text{ cm}^{-1}$  — это разность энергий переходов NeICl ( $\beta, v_\beta = 0, 1, n_\beta = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ). Разность энергий  $ICl(\beta, 1 - \beta, 0)$  равна  $169 \text{ cm}^{-1}$ , и энергия связи NeICl ( $\beta, v_\beta = 1, n_\beta = 0$ ) равна  $178 \text{ cm}^{-1}$  (таблица). Следовательно, уровень NeICl ( $\beta, v_\beta = 1, n_\beta = 0$ ), например, лежит немного ниже предела диссоциации NeICl ( $\beta, v_\beta = 0, n_\beta$ ) и может возмущаться высокими уровнями NeICl ( $\beta, v_\beta = 0, n_\beta$ ).

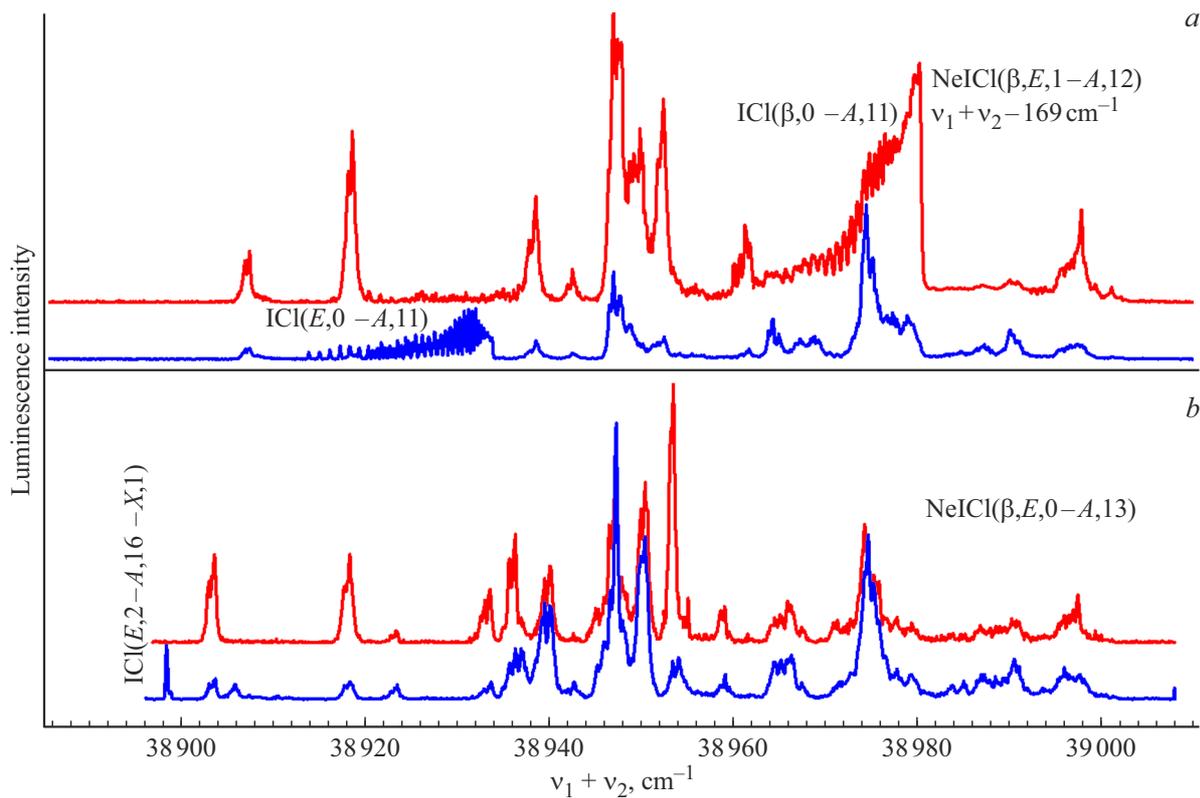
Спектры возбуждения, измеренные в работе [9] и в настоящей работе, представлены на рис. П4. Положения полос NeICl( $\beta \rightarrow A/D' \rightarrow A'$ ) на рис. П4, *a, b* схожи. Что касается полос NeICl ( $E \rightarrow X$ ), Т.А. Stephenson

et al. [10] не наблюдали их в спектральной области  $\nu_1 + \nu_2 < 38940 \text{ cm}^{-1}$ , вероятно, из-за низкого отношения сигнал/шум.

#### 4.2. Определение энергий связи комплекса в состояниях NeICl ( $X, A, E, \beta$ )

Данные об энергиях связи состояний NeICl ( $X, A, E, \beta$ ) и их анализ представлены в работах [3,8,10,12,38–41]. Во всех экспериментальных работах для определения энергии вращательного возбуждения состояний  $ICl(A, v_A, J_A)$ , образующихся в результате КП NeICl ( $A$ ), использовались наивысшие вращательные уровни  $ICl(A, v_A, J_A)$ . Затем энергии связи NeICl ( $X, A, E, \beta$ ) определялись с использованием спектральных сдвигов переходов NeICl ( $E/\beta \leftarrow A$ ) и NeICl ( $A \leftarrow X$ ) относительно таковых для свободной молекулы.

Однако колебательная энергия комплекса при КП также переходит в кинетическую энергию разлетающихся фрагментов, и энергия NeICl ( $A, v_A, n_A$ ) равна сумме энергии  $ICl(A, v_A^{-1}, J_A^{max})$  и кинетической энергии фрагментов  $Ne + ICl(A, v_A, J_A)$  (kinetic energy release, KER) [13]. В случае преддиссоциации  $AgICl(A, v_A, n_A)$   $187 \text{ cm}^{-1} \leq D_0^{A, v_A=13} \leq 210 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Видно, что ошибка определения энергии связи NeICl( $A, v_A, n_A$ ) велика. Поэтому мы решили провести ее прямое измерение способом, использованным в работах [8,45], т.е. измерить спектры pump-probe NeICl ( $A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X$ ) (накач-



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции, измеренные в диапазоне длин волн  $\lambda_{\text{lum}} = 3500\text{--}4000 \text{ \AA}$  (синяя линия) и при  $\lambda_{\text{lum}} = 4250 \text{ \AA}$  (красная линия) с использованием схем  $\text{NeICl}(E, \beta, 1, n_{E,\beta} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 12, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$ ,  $\nu_1 = 15809.5 \text{ cm}^{-1}$  (a), и  $\text{NeICl}(E, \beta, 0, n_{E,\beta} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 13, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$ ,  $\nu_1 = 15951.8 \text{ cm}^{-1}$  (b). Интенсивность генерации  $\nu_2$  в  $\sim 15$  раз ниже, чем на рис. 4. На панели a из значения  $\nu_1 + \nu_2$  вычтена разность энергий  $\text{ICl}(\beta, 1 - \beta, 0)$ , равная  $169 \text{ cm}^{-1}$ .

ка),  $\text{ICl}(E, 0 \leftarrow A, 13)$  (зондирование) и найти предел диссоциации  $\text{NeICl}(A, 13, n_A)$ . Мы знали, что должны существовать переходы  $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ ,  $\text{ICl}(E, 0 \leftarrow A, 13)$ , и  $D_0^{A, \nu_A} \geq 60 \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому мы использовали смесь  $\text{Ne}(5\%) + \text{He}(95\%)$  и провели измерения в широком диапазоне энергий  $\nu_1 \sim 15940\text{--}16050 \text{ cm}^{-1}$ . На рис. ПЗ видны полосы, соответствующие заселению свободной молекулы  $\text{ICl}(A, 13)$ ,  $T$ -образного комплекса  $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 0)$ , кластеров  $\text{Ne}_n\text{ICl}(A, 13, n_A = 0)$ ,  $n = 2, 3$ , и линейного (свободно вращающегося) комплекса  $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 1)$ . Согласно результатам наших расчетов, интенсивности переходов  $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 1, 2 \leftarrow X, 0, n_X)$  пренебрежимо малы.

Следует обсудить, какие комплексы  $\text{NeICl}(X)$ ,  $T$ -образные или линейные (свободно вращающиеся), соответствуют этому порогу. В сверхзвуковом пучке существуют как линейные комплексы  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$ , так и  $T$ -образные  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 1)$ . Нельзя наблюдать люминесценцию  $\text{ICl}(A)$  и определить ее вращательную температуру из-за большого времени жизни  $\text{ICl}(A)$ , превышающего  $10^{-4} \text{ s}$  [46]. Поэтому мы решили использовать вращательную температуру  $\text{ICl}(X, 0)$ ,  $T_{\text{rot}} = 1.36(2) \text{ K}$ , определенную в работе [47] для  $\text{NeICl}$  в условиях ( $p_{\text{He}} = 18.5 \text{ bar}$ ,  $x/D = 11.9$ ), очень близ-

ких к тем, которые использовались в наших экспериментах ( $p_{\text{He}} = 20 \text{ atm}$ ,  $x/D = 12.5$ ). Заселенность моды  $\text{NeICl}(X, 0)$   $n_X = 1$  ( $T$ -образная) в  $\exp(-15/5.4)$  раз меньше, чем заселенность моды  $n_X = 0$  (линейная) ( $15$  и  $5.4 \text{ cm}^{-1}$  — разности энергий мод  $n_X = 0$  и  $1$  для  $\text{NeICl}(X, 0)$  и  $\text{NeICl}(X, 0)$  соответственно [11]). Поэтому заселенность  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 1)$  составляет  $\exp(-15/5.4)(0.37/0.65) = 0.036$  от заселенности  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$  ( $0.65$  и  $0.37$  — относительные заселенности конформеров  $\text{NeICl}(X, 0)$   $n_X = 0$  и  $1$  при  $x/D = 13$  [48]). Тем не менее мы не наблюдали линейный конформер  $\text{NeICl}(A)$  из-за пренебрежимо малых ФФК для переходов линейного конформера  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$ .

Согласно результатам наших расчетов, на ППЭ  $\text{NeICl}(A, 13, n_A)$  нет минимума линейной конфигурации (рис. П2), ван-дер-ваальсовы уровни  $n_A \leq 2$  находятся в яме  $T$ -образной конфигурации (рис. 1, b). Переходы  $\text{NeICl}(A, 13, n_A \geq 5 \leftarrow X, 0, n_X = 0)$  имеют пренебрежимо малые вероятности из-за больших различий значений  $R$ , соответствующих состояниям  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$  ( $3.97 \text{ \AA}$ ) и  $\text{NeICl}(A, 13, n_A \geq 5)$  ( $\sim 4.5 \text{ \AA}$ ). Переход Франка–Кондона из состояния линейного  $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$  ( $R = 3.97 \text{ \AA}$ ) происходит на оттал-

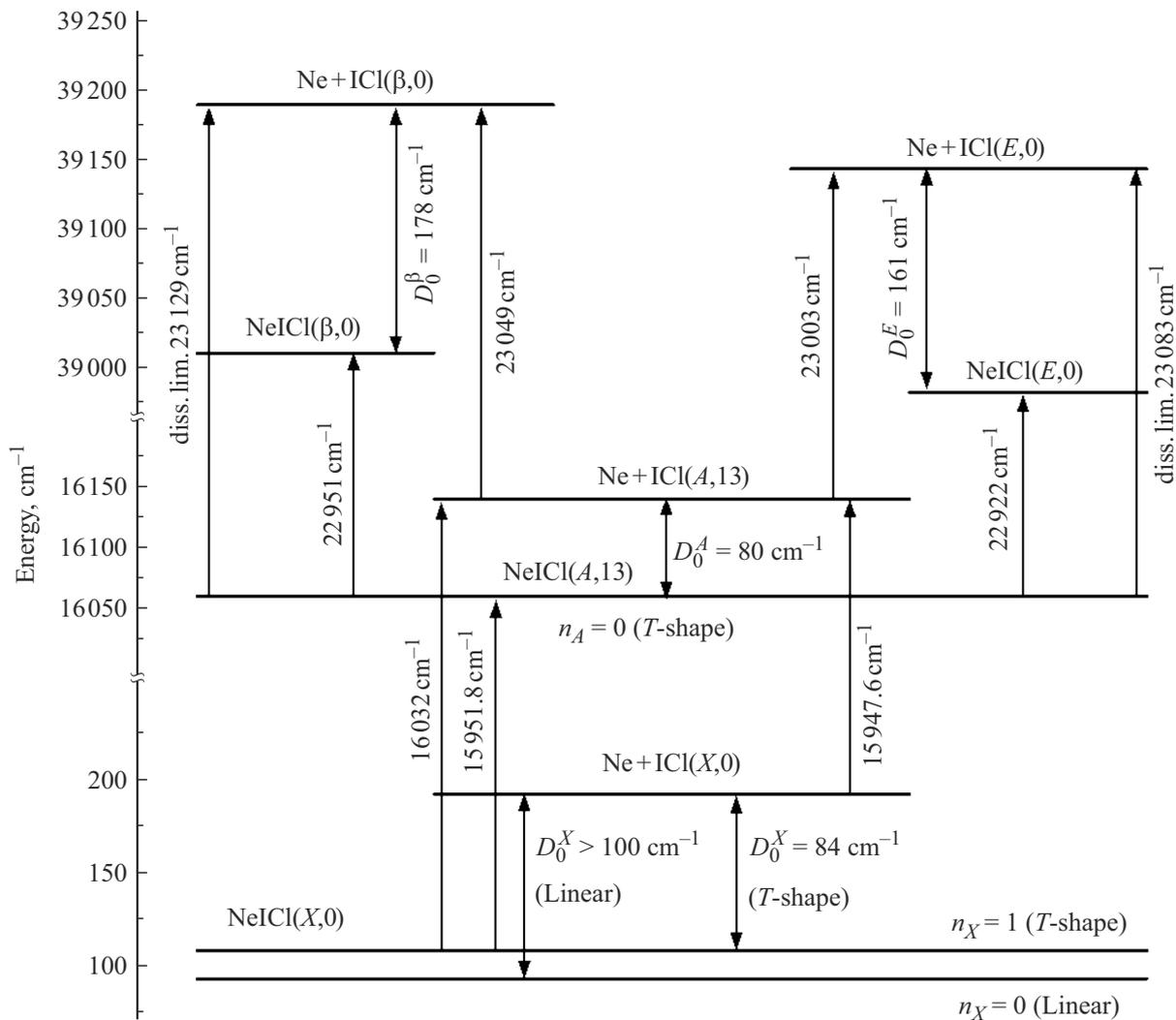


Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней для комплексов NeICl ( $X, 0, n_X, A, 13, n_A = 0, E, 0, n_E = 0, \beta, 0, n_\beta = 0$ ).

квательную часть ППЭ NeICl ( $A, 13, n_A$ ), лежащую намного выше предела диссоциации NeICl ( $A, 13, n_A$ ). Следовательно, порог  $16032 \text{ cm}^{-1}$  соответствует  $T$ -образной конфигурации, и энергия связи NeICl ( $A, 13, n_A$ ) равна  $D_0^{A,13} = 80(1) \text{ cm}^{-1}$ , т.е.  $\sim$  на  $15 \text{ cm}^{-1}$  больше, чем определялось ранее [10,12,38,40,41]. Энергия связи NeICl ( $X, 0, n_X = 1$ ) равна  $D_0^{X,0,1} = 84(1) \text{ cm}^{-1}$ , так как синий сдвиг ICl ( $A, 13$ ) — NeICl ( $A, 13, n_A = 0$ ) составляет  $4 \text{ cm}^{-1}$ , а энергия связи линейного NeICl ( $X, 0, n_X = 0$ ) равна  $D_0^{X,0} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$  (таблица, рис. 6).

Диаграмма энергетических уровней для комплексов NeICl ( $X, 0, n_X = 1, A, 13, n_A = 0, E, 0, n_E = 0, \beta, 0, n_\beta = 0$ ), рассчитанная с использованием определенных энергий связи  $T$ -образного NeICl,  $D_0^{A,13} = 80(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0^{X,0} = 84(1) \text{ cm}^{-1}$  и других экспериментальных данных, полученных в данной работе, представлена на рис. 6.

Следует отметить, что предел диссоциации Ne + ICl ( $E, 0$ ) лежит на  $161 \text{ cm}^{-1}$  выше состояния

NeICl ( $E, 0, n_E = 0$ ). Пределы диссоциации  $T$ -образных комплексов NeICl ( $D', 0$ ) и NeICl ( $\beta, 0$ ) лежат на  $1.4$  и  $46.4 \text{ cm}^{-1}$  выше, чем предел диссоциации Ne + ICl ( $E, 0$ ) (рис. 4). Следовательно, КП и ЭП NeICl ( $\text{IP}, v_{\text{IP}} = 0, n_{\text{IP}} = 0$ ) невозможны.

В принципе континуум при  $\nu_1 > 16032 \text{ cm}^{-1}$  может соответствовать диссоциации кластера  $\text{Ne}_2\text{ICl} (E, 0, n_E) \rightarrow \text{Ne} + \text{NeICl} (E, 0, n_E)$ . Однако хорошо известно, что полосы люминесценции RgICl ( $E, 0, n_E \rightarrow X, \nu_X$ ) подобны полосам ICl ( $E, 0, n_E \rightarrow X, \nu_X$ ), но смещены относительно последних [2,26]. Спектр люминесценции, измеренный в континууме, совпадает со спектром ICl ( $E, 0 \rightarrow X$ ) (рис. П5).

Значения энергий связи NeICl ( $X, A, E$ ), полученные в данной работе, значительно отличаются от таковых, приведенных в работах [3,8,10,12,38–41] (таблица). Мы должны обсудить эти противоречия. D.V. Strasfeld et al. [8] измерили ЛИФ-спектры  $\text{I}^{35}\text{Cl} (B, \nu_B = 2 \rightarrow X, \nu_X)$

и спектры pump-probe,  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $B, v_B = 2 \leftarrow X, v_X$ ) (накачка),  $\text{I}^{35}\text{Cl}$  ( $E, v_E = 11 \leftarrow B, v_B = 2$ ) (зондирование), при  $x/D = 7.5-25$  ( $x$  — расстояние от сопла,  $D$  — диаметр сопла). В ЛИФ-спектрах они наблюдали одну сильную полосу, соответствующую  $T$ -образному комплексу, и прогрессию, соответствующую, как полагают авторы, линейным комплексам  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $B, v_B = 2$ ). Интегральная интенсивность  $T$ -образной полосы больше, чем суммарная интенсивность линейных полос. Кроме того, в ЛИФ- и pump-probe-спектрах они наблюдали континуумы, соответствующие, как полагают авторы, переходам линейного конформера  $\text{NeI}^{35}\text{Cl}$  ( $X, v_X = 0$ ) выше асимптоты  $\text{Ne} + \text{I}^{35}\text{Cl}$  ( $B, v_B = 2$ ).

Авторы работы [8] утверждали, что интенсивность флуоресценции континуума в ЛИФ-спектрах коррелирует с интенсивностью линейной прогрессии при увеличении  $x/D$  от 7.5 до 25. Следовательно, наблюдаемые результаты связаны с переходами линейного конформера  $\text{Ne}-\text{I}^{35}\text{Cl}$  ( $X, 0$ ).

Существуют серьезные сомнения в правильности отнесения прогрессии и континуумов к линейному конформеру.

1. Согласно расчетам авторов работы [5], на ППЭ  $\text{NeICl}$  ( $B, v_B$ ) существует только один минимум, и он расположен в изогнутой конфигурации:  $D_e = -67 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_e = 4.95 \text{ \AA}$ ,  $\Theta_e = 140^\circ$  (атом Ne расположен ближе к атому Cl). В линейной конфигурации,  $\Theta = 0^\circ$ , минимум отсутствует, и связанно-связанные переходы  $\text{NeICl}$  ( $B, v_B = 2 \leftarrow X, v_X$ ) в линейной конфигурации невозможны.

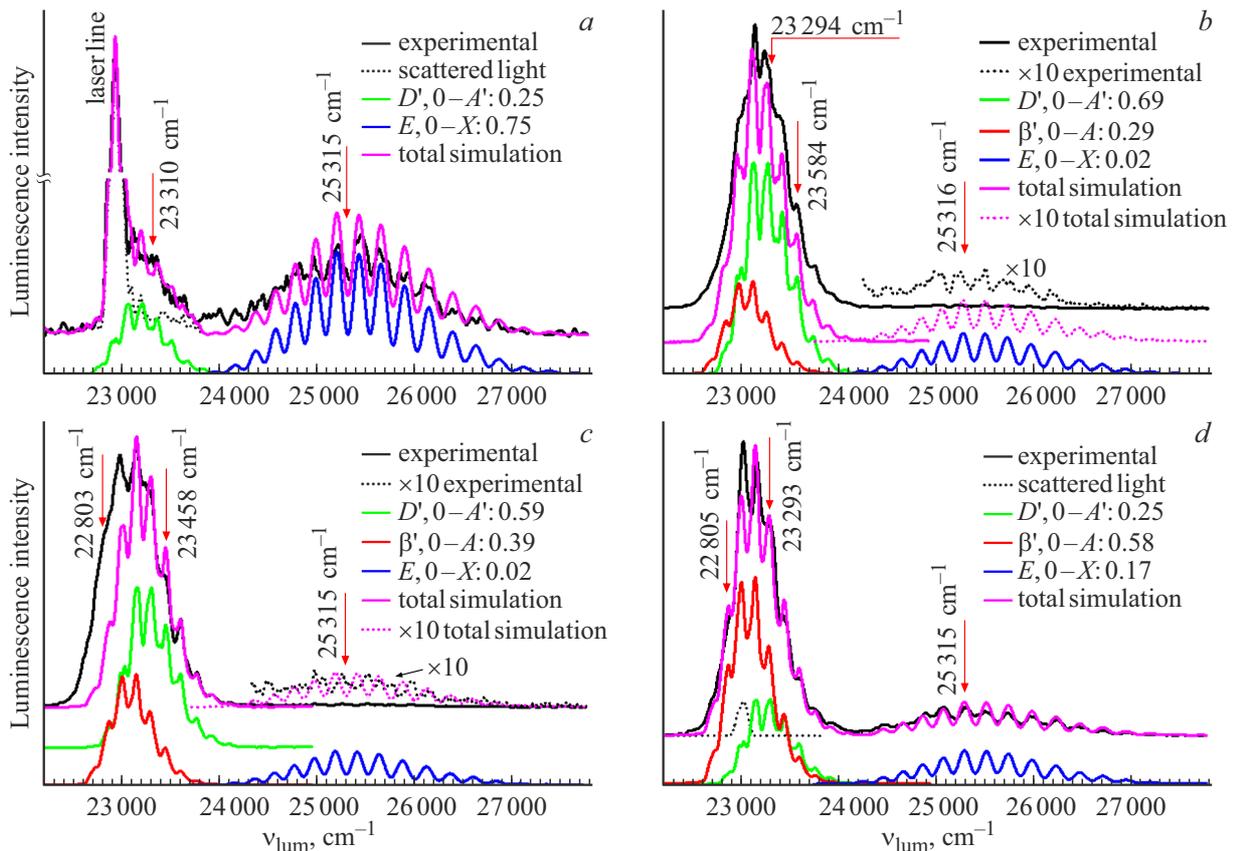
2. На рис. 2 работы [8] видно, что среднее отношение интенсивностей полос линейного конформера, измеренных при вращательной температуре 0.81 К, к интенсивностям полос при 3.9 К равно 1.8, в то время как для континуума это отношение равно 1.4. Если континуум принадлежит линейному конформеру, эти отношения должны быть одинаковыми.

3. Мы измерили спектр pump-probe,  $\text{NeICl}$  ( $A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X$ ) (накачка),  $\text{ICl}$  ( $E, 0 \leftarrow A, 13$ ) (зондирование,  $v_2 = 23003 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{lum}} = 3500-4000 \text{ \AA}$ , переход  $\text{ICl}$  ( $E \rightarrow X$ ), в широком спектральном диапазоне  $15938-16051 \text{ cm}^{-1}$  (рис. П3). Если континуум, наблюдаемый в наших экспериментах, принадлежит линейному конформеру, то континуум, принадлежащий  $T$ -образному конформеру, должен начинаться при  $\sim (16032-15) = 16017 \text{ cm}^{-1}$  ( $15 \text{ cm}^{-1}$  — различие в энергиях связи линейного и  $T$ -образного конформеров  $\text{NeICl}$  ( $X$ ) [3]). Мы не наблюдали континуума при  $v_2 > 16017 \text{ cm}^{-1}$ . Есть только слабый континуум, начинающийся при  $v_1 = 15970 \text{ cm}^{-1}$  и соответствующий переходам в комплексе  $\text{NeICl}$ . Следует также отметить, что в ВДВ комплексе  $\text{NeICl}$  эти два континуума наблюдаются [45], и различие в волновом числе их появления равно  $3 \text{ cm}^{-1}$  т.е. разности энергий связи линейного и  $T$ -образного конформеров  $\text{NeICl}$  ( $X$ ) [3].

Т.А. Stephenson et al. [10], используя данные работы [41] ( $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 23$ )) и концепцию работы [38] (см. ниже), оценили энергию связи  $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 14$ ) как  $\leq 60 \text{ cm}^{-1}$ . К.С. Janda и С.Р. Bieler [38] оценили энергию связи  $\text{NeICl}$  ( $X, 0$ ) как  $70(5) \text{ cm}^{-1}$ , используя вращательное распределение продуктов КП  $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 23$ ), полученное в работе [41]. J.I. Cline et al. [39] предположили, что  $D_o(\text{NeICl}(X)) = 70 \text{ cm}^{-1}$  для  $T$ -образной конфигурации, сравнивая динамику  $\text{NeCl}_2$  с динамикой  $\text{NeICl}$ . J.C. Drobets и M.I. Lester [12] измерили спектр двойного резонанса, переводя  $\text{NeICl}$  ( $X, 0$ ) в  $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 12, 14, 15$ ) и зондируя переход  $\text{NeICl}$  ( $E, v_E = 1-A, v_A$ ). Они определили энергию связи  $\text{NeICl}$  ( $E, v_E = 1$ ) как  $87.6(8) \text{ cm}^{-1}$  после анализа измеренной прогрессии, а затем энергий связи  $\text{NeICl}$  ( $X, 0$ ) и  $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 12, 14, 15$ ), используя синие сдвиги спектров накачки и зондирования.

В таблице видно, что расхождения в энергиях связи, полученных ранее, слишком велики. Авторы работ [40,41] полагают, что энергии связи комплексов  $\text{NeICl}$  ( $A, v_A = 11, 14, 19, 23$ ) лежат в диапазоне  $D_0^{A,11-23} \sim 41-45 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как авторы работы [38] полагают, что  $D_0^{A,23} \sim 62-65 \text{ cm}^{-1}$ . Что касается работы J.C. Drobets и M.I. Lester [12], их отнесение полос и особенно определение предела диссоциации на рис. 4 вызывает сомнения. Пик, отнесенный авторами к континууму, слишком узок, чтобы быть континуумом (рис. П3). Мы измерили аналогичные спектры (рис. 4, 5), но обнаружили две дополнительные полосы в спектрах возбуждения люминесценции  $\text{NeICl}$  ( $E, \beta, v_{E,\beta} = 0, n_{E,\beta} \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ), лежащие глубже, при  $v_2 = 22922.8$  и  $22941.5 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4). Более того, в наших спектрах не наблюдалось континуумов при  $v_2 > (22922.8 + 87.6) = 23010.4 \text{ cm}^{-1}$ . Следовательно, значение энергии связи  $\text{NeICl}$  ( $E, v_E = 1$ ), равное  $87.6 \text{ cm}^{-1}$ , определенное в работе [12], занижено.

Как упоминалось выше, мы не наблюдали линейный конформер в pump-probe спектрах люминесценции  $\text{ICl}$  ( $E, 0 \rightarrow X$  and  $\beta, 0 \rightarrow A/D', 0 \rightarrow A'$ ) вблизи перехода  $\text{ICl}$  ( $A, 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0$ ) и при зондировании на переходе  $\text{ICl}$  ( $\beta, v_\beta = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 13$ ) (рис. П3). Согласно нашим расчетам, переходы  $\text{NeICl}$  ( $A, 13, n_A \geq 5 \leftarrow X, 0, n_X = 0$ ) (линейный конформер) имеют пренебрежимо малые вероятности из-за больших различий в значениях  $R$ , соответствующих состояниям  $\text{NeICl}$  ( $X, 0, n_X = 0$ ) ( $3.97 \text{ \AA}$ ) и  $\text{NeICl}$  ( $A, 13, n_A \geq 5$ ) ( $\sim 4.5 \text{ \AA}$ ). Переход Франка-Кондона из состояния линейного  $\text{NeICl}$  ( $X, 0, n_X = 0$ ) ( $R = 3.97 \text{ \AA}$ ) неизбежно происходит на отталкивательную часть ППЭ  $\text{NeICl}$  ( $A, 13, n_A$ ), лежащую намного выше предела диссоциации  $\text{NeICl}$  ( $A, 13, n_A$ ). Следовательно, согласно нашим данным, интенсивный континуум на рис. П3 не может быть отнесен к линейному конформеру.



**Рис. 7.** Спектры люминесценции  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, n_E \rightarrow X, D', 0 \rightarrow A'$  и  $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ ), измеренные при  $\nu_2 = 22922.8$  (a),  $22951.8$  (b),  $22966.3$  (c) и  $22995.4 \text{ cm}^{-1}$  (d). Спектральное разрешение (полная ширина на половине от максимума)  $FWHM = 20 \text{ \AA}$ . Представлено моделирование спектров  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, n_E \rightarrow X, D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$  и  $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ ) с использованием смещенных спектров  $\text{ICl}$  ( $E, 0 \rightarrow X, D', 0 \rightarrow A'$  и  $\beta, 0 \rightarrow A$ ) свободной молекулы  $\text{ICl}$  и коэффициентов ветвления (branching ratios) заселенности состояний  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}$  и  $\beta, 0, n_\beta$ ). Волновые числа люминесценции, при которых измерялись временные зависимости интенсивностей люминесценции, отмечены стрелками.

#### 4.3. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров pump-probe и спектров возбуждения

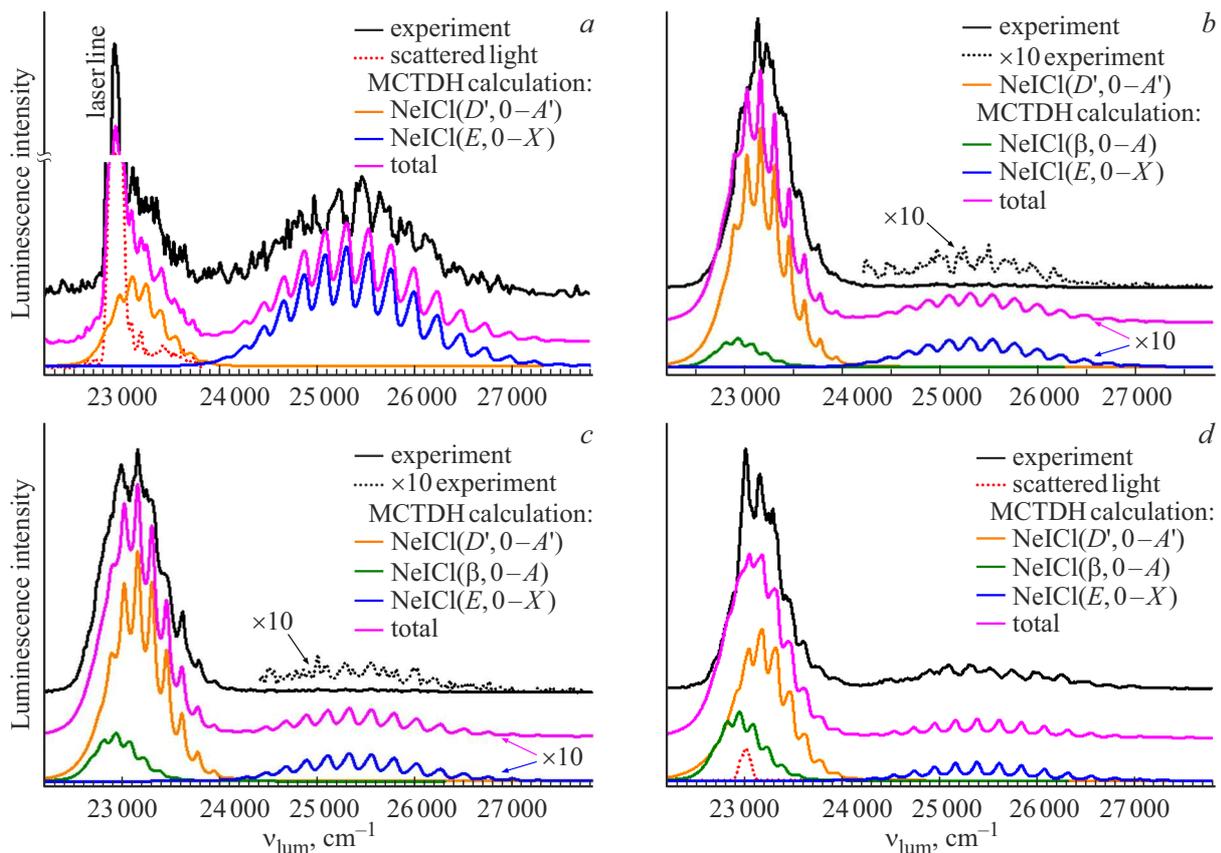
Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров pump-probe представлено на рис. 3. Ван-дер-ваальсовы моды  $n_X = 0, 2$  и  $1$  расположены в линейной ( $\text{Ne} \dots \text{I-Cl}$ ), антилинейной ( $\text{Ne} \dots \text{Cl-I}$ ) и близкой к  $T$ -образной конфигурациях соответственно (рис. 1, 2 и [3]). Низкие ВДВ моды,  $n_A = 0-2$ , расположены в яме, близкой к  $T$ -образной конфигурации, и не могут быть заселены из линейной моды  $n_X = 0$ . Расчеты подтверждают это утверждение, и экспериментальные спектры pump-probe очень хорошо согласуются с расчетами (рис. 3).

Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров возбуждения  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, n_E, \beta, 0, n_\beta \xrightarrow{h\nu_2} A, 13, n_A = 0$ ) представлено на рис. 4. Согласно результатам расчетов переходы  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, n_E = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ) и  $\text{NeICl}$  ( $\beta, 0, n_\beta = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0$ ) являются наиболее сильными, и эта особенность соответствует амплитудам вероятности, приведенным на рис. 2. Невозможно сравнить рассчитанные ФФК и

интенсивности экспериментальных полос возбуждения, поскольку интенсивность лазерной генерации увеличивается с увеличением  $\nu_2$  в спектральном диапазоне  $\nu_2 = 22920-23020 \text{ cm}^{-1}$ , и мы не измеряли эту интенсивность. Кроме того, наблюдается насыщение мощности на некоторых полосах (рис. 4 и 5, b). Положения рассчитанных и экспериментальных полос очень близки.

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

Спектр люминесценции, измеренный при наименьшем волновом числе, наблюдаемом в спектрах возбуждения ( $22922.8 \text{ cm}^{-1}$  на рис. 4), и отнесенный нами к переходу  $\text{NeICl}$  ( $E, 0, 0 \leftarrow A, 13, 0$ ), представлен на рис. 7, a. Мы попытались описать спектр, приведенный на рис. 7, a, спектрами люминесценции свободной молекулы  $\text{ICl}$  (аналогичные попытки были предприняты для спектров на рис. 7, b-d). Мы описали полосу с максимумом  $\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \sim 25200 \text{ cm}^{-1}$ , используя спектр люминесценции



**Рис. 8.** Экспериментальные и рассчитанные с помощью кода Heidelberg MCTDH спектры люминесценции комплексов NeICl ( $E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}, \beta, 0, n_\beta$ ) для  $\nu_2 = 22922.8$  (a), 22951.8 (b), 22966.3 (c) и 22995.4  $\text{cm}^{-1}$  (d) (рис. 4).

ICl ( $E, 0 \rightarrow X$ ), смещенный на  $140 \text{ cm}^{-1}$  в красную сторону. Чтобы описать люминесценцию в полосе с максимумом  $\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ , мы должны использовать спектр ICl ( $D', 0 \rightarrow A'$ ), смещенный на  $140 \text{ cm}^{-1}$  в красную сторону. Однако красное смещение  $140 \text{ cm}^{-1}$  больше, чем полученное из рис. 6 для NeICl ( $E$ ) и равное  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектр люминесценции, измеренный при  $\nu_2 = 22951.8 \text{ cm}^{-1}$ , где переходы NeICl ( $D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$  и  $\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ ) намного сильнее, чем NeICl ( $E, 0 \rightarrow X$ ) (рис. 5 и 7, b), удовлетворительно описывается смещенными спектрами ICl ( $D', 0 \rightarrow A', \beta, 0 \rightarrow A$ ) и ICl ( $E, 0 \rightarrow X$ ). Этого нельзя сказать о спектре, измеренном при  $\nu_2 = 22966.3 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 7, c), так как его низкочастотная часть не может быть описана смещенными спектрами ICl ( $D', 0 \rightarrow A'$  и  $\beta, 0 \rightarrow A$ ). Что касается спектра, измеренного при  $\nu_2 = 22995.4 \text{ cm}^{-1}$ , он снова удовлетворительно описывается смещенными спектрами ICl ( $D', 0 \rightarrow A', \beta, 0 \rightarrow A$ ) и ICl ( $E, 0 \rightarrow X$ ). Видно, что временные зависимости интенсивности люминесценции зависят от волновых чисел возбуждения (рис. П6). Кроме того, на полосах  $\nu_2 = 22951.8$  и  $22966.3 \text{ cm}^{-1}$  максимумы временных зависимостей NeICl ( $E, 0, n_E \rightarrow X$ ) смещены в сторону больших времен относительно максимумов, измеренных при

$\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ , как это происходит в случае медленных неадиабатических переходов [29].

Интенсивность люминесценции  $E \rightarrow X$  при возбуждении на полосах 22951.8 и 22966.8  $\text{cm}^{-1}$  составляет примерно 2% от общего интеграла люминесценции. Их временные зависимости получены путем многократных измерений с последующим усреднением и вычитанием сигнала наводки, сопоставимого с полезным сигналом. Тем не менее на представленных временных зависимостях можно проследить суперпозицию двух процессов: 1) люминесценция  $E \rightarrow X$  ( $3950 \text{ \AA}$ ) из смешанного состояния  $\beta/E/D'$ , которая повторяет временной профиль люминесценции на длинах волн  $4264 \text{ \AA}$  ( $D' \rightarrow A'$ ) и  $4385 \text{ \AA}$  ( $\beta \rightarrow$ ); 2) люминесценция  $E \rightarrow X$ , в которую основной вклад дает состояние, заселяемое в результате столкновений NeICl ( $E/\beta/D'$ ) с атомами Ne. Для проверки этого предположения временные зависимости измерялись при разных давлениях газа-носителя (Ne). При понижении давления от 20 до 10 atm прослеживается явная зависимость от давления Ne, т.е. вклад люминесценции, обусловленной индуцированными столкновениями неадиабатическими переходами (ИСНП), существенно снижался. В случае, когда вклад  $E$ -состояния в смешанное состояние NeICl ( $E/\beta/D'$ ) большой, вклад ИСНП мал, и его проследить не удастся (рис. П6, a, d).

На рис. Пб, *b, c* временные зависимости аппроксимировались в интервале 80–140 ns, тогда как лазерный импульс заканчивается на 50 ns. Больше по сравнению со свободной молекулой время спада люминесценции обусловлено „подкачкой“ из оптически заселяемого состояния  $\beta/E/D'$ . Погрешность определения времени жизни в этом случае выше.

Стоит отметить сильную полосу  $\nu_2 = 23069.6 \text{ cm}^{-1}$  на рис. 4. Спектр люминесценции на этой полосе аналогичен спектру перехода в свободной молекуле  $\text{ICl} (E, 0 \rightarrow X)$  (рис. П7). Однако эта полоса лежит в диапазоне энергий в пределах связанной части комплекса  $\text{NeICl}$ , где ни распад комплекса по каналам ЭП, ни распад по каналам КП с последующей люминесценцией свободных молекул  $\text{ICl} (E, 0)$  невозможны. Более того, измеренное на ней время жизни составляет  $19.7(5) \text{ ns}$  и не соответствует времени жизни на переходе в свободной молекуле  $\text{ICl} (E, 0 \rightarrow X)$ , равному  $22.6(2) \text{ ns}$  [13]. Следовательно, мы наблюдаем люминесценцию самого комплекса. Как отмечалось выше, спектры люминесценции определяются в основном колебательной структурой молекулы  $\text{ICl}$ . Однако они смещены из-за различий между ВДВ частями ППЭ, принадлежащими состояниям  $E$  и  $X$ . Спектр люминесценции на полосе  $\nu_2 = 23069.6 \text{ cm}^{-1}$  не смещен. Это можно объяснить только особенностями волновой функции. Ван-дер-ваальсовы уровни  $\text{NeICl} (E, 0, n_E)$ , заселяемые на этой полосе, лежат близко к пределу диссоциации, имея энергию на  $13 \text{ cm}^{-1}$  ниже его. Волновые функции там размазаны по координатам  $R, \theta$ . Что касается волновых функций  $\text{NeICl} (E, 0, n_{str}, n_b \approx 0)$ , они локализованы в основном на валентных ВДВ модах. На высоких ВДВ уровнях плотность вероятности локализована преимущественно на больших расстояниях  $R$ , где ППЭ состояний  $\text{NeICl} (E$  и  $X)$  схожи. Другими словами, это переход из состояний вблизи предела диссоциации, где  $\text{ICl}$  и  $\text{Ne}$  почти разделены, и спектр люминесценции может не отличаться от спектра  $\text{ICl} (E \rightarrow X)$  при нашем спектральном разрешении.

Все эти особенности указывают на следующее: спектры люминесценции  $\text{NeICl} (E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}, \beta, 0, n_\beta)$  не могут быть описаны смещенными спектрами свободной молекулы; возмущение в комплексах  $\text{NeICl} (E, 0, n_E, D', 0, n_{D'}, \beta, 0, n_\beta)$  сильно зависит от энергии возбуждения.

#### 4.5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров люминесценции комплексов

Для расчета спектров люминесценции мы использовали метод Heidelberg МСТДН [49–51] способом, описанным в работе [15]. Экспериментальные и рассчитанные спектры люминесценции комплексов  $\text{NeICl} (E, 0, n_E, D', 0, n_{D'})$  и  $\beta, 0, n_\beta$  для волновых чисел  $\nu_2 = 22922.8 \text{ cm}^{-1}$  (*a*),  $22951.8 \text{ cm}^{-1}$  (*b*),

$22966.3 \text{ cm}^{-1}$  (*c*) и  $22995.4 \text{ cm}^{-1}$  (*d*) представлены на рис. 8.

Полосы  $\nu_2 = 22922.8$  и  $22941.5 \text{ cm}^{-1}$  принадлежат переходам в смешанные состояния, в которых преобладает состояние  $\text{NeICl} (E, 0, n_E = 0, 1)$ . Полосы  $\nu_2 = 22951.8$  и  $22966.6 \text{ cm}^{-1}$  принадлежат переходам в смешанные состояния, в которых преобладает состояние  $\text{NeICl} (\beta, 0, n_\beta = 0, 1)$  (разд. 4.1, 4.4). Тем не менее на полосах  $\nu_2 = 22951.8$  и  $22966.6 \text{ cm}^{-1}$  преобладает люминесценция  $\text{NeICl} (D', 0 \rightarrow A')$ . Аналогичная особенность наблюдается на многих других полосах возбуждения, которые не анализировались в данной работе. Наблюдаются сдвиги рассчитанных спектров относительно экспериментальных. Такая же особенность наблюдалась в работе [14]. Кроме того, спектры  $\text{NeICl} (E, \nu_E = 0, n_E \rightarrow X, \nu_X, n_X)$  соответствуют высоким значениям  $\nu_X$  как и в переходе  $\text{ICl} (E, \nu_{E=0} \rightarrow X, \nu_E)$  [13, 15], в то время как ППЭ  $\text{NeICl} (X)$  была рассчитана при  $r = r_e$ . Тем не менее рассчитанный спектр люминесценции, основанный на этой ППЭ, показывает разумное согласие с экспериментальными данными.

#### 4.6. Анализ спектров люминесценции, заселения и распада комплексов $\text{NeICl}$ (ИП) в диапазоне энергий выше пределов их распада

Все полосы, представленные на рис. 5, *a*, соответствуют диапазону энергий, в котором заселяются состояния  $\text{NeICl} (E, 1, n_E, D', 1, n_{D'} \text{ и } \beta, 1, n_\beta)$ . Следовательно, здесь возможны КП и ЭП, и должна наблюдаться люминесценция свободных молекул  $\text{ICl} (E, 0, D', 0, \beta, 0)$ . Экспериментальные данные подтверждают это утверждение: спектры моделируются спектрами свободных молекул, и времена жизни также равны временам жизни свободных молекул (рис. П8 и [13]).

## 5. Выводы

Спектроскопические характеристики  $T$ -образных конфигураций валентного  $A1$  и ИП состояний  $\text{NeICl} (E0^+, \beta1)$ , полученные экспериментально и рассчитанные методом ДФВМ ТВ1, хорошо согласуются. Экспериментальные и рассчитанные спектры *pump-probe* и спектры возбуждения также хорошо согласуются. В экспериментах мы наблюдали только переходы  $\text{NeICl} (A, \nu_A, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$  и  $\text{NeICl} (E, \nu_E, \beta, \nu_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A = 0)$  в спектрах возбуждения, результаты расчетов неплохо согласуются с экспериментальными данными. Спектры люминесценции  $\text{NeICl} (E, 0, n_E \rightarrow X)$ ,  $\text{NeICl} (D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$  и  $\text{NeICl} (\beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$  могут быть удовлетворительно описаны смещенными спектрами свободной молекулы  $\text{ICl}$ . Тем не менее эти описания некорректны. Мы также достигли удовлетворительного описания спектров люминесценции  $\text{NeICl} (D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$

и  $\text{NeICl}$  ( $\beta$ , 0,  $n_\beta \rightarrow A$ ) с помощью метода Heidelberg MCTDH.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Приложения

Дополнительные материалы включают ППЭ  $\text{NeICl}$  ( $X0^+$ ), реконструированную на основе данных работы [3], контурные графики ППЭ  $\text{NeICl}$  ( $A$ ,  $E$  и  $\beta$ ), спектры pump-probe,  $\text{NeICl}$  ( $A$ , 13,  $n_A \leftarrow X$ , 0,  $nX$ ) (накачка),  $\text{ICl}$  ( $E$ , 0  $\leftarrow A$ , 13) (зондирование), спектры возбуждения люминесценции  $\text{NeICl}$  ( $\beta \rightarrow A/D' \rightarrow A'$ ),  $\text{NeICl}$  ( $E \rightarrow X$ ), временные зависимости интенсивностей люминесценции, измеренные на выбранных ВДВ модах, и спектры люминесценции продуктов ЭП и КП комплексов  $\text{NeICl}$  ( $E$ , 1,  $D'$ , 1 и  $\beta$ , 1).

### Список литературы

- [1] S. Lukashov, A. Petrov, A. Privilov. *The Iodine Molecule: Insights into Intra- and Intermolecular Perturbation in Diatomic Molecules* (Springer, 2018). DOI:10.1007/978-3-319-70072-4
- [2] A. Privilov. *Gas-Phase Photoprocesses* (Springer, 2021). DOI:10.1007/978-3-030-65570-9
- [3] R. Prosimi, C. Cunha, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio. *J. Chem. Phys.*, **117** (15), 7017 (2002). DOI:10.1063/1.1506920
- [4] A. Durand, J.C. Loison, J. Vigué. *J. Chem. Phys.*, **106** (2), 477 (1997). DOI:10.1063/1.474086
- [5] O. Roncero, J.A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio. *J. Chem. Phys.*, **92** (6), 3348 (1990). DOI:10.1063/1.458578
- [6] J.M. Skene, J. C. Drobits, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **85** (4), 2329 (1986). DOI:10.1063/1.451080
- [7] A.B. McCoy, J.P. Darr, D.S. Boucher, P.R. Winter, M.D. Bradke, R.A. Loomis. *J. Chem. Phys.*, **120** (6), 2677 (2004). DOI:10.1063/1.1636693
- [8] D.B. Strasfeld, J.P. Darr, R.A. Loomis. *Chem. Phys. Letts.*, **397** (1), 116 (2004). doi:10.1016/j.cplett.2004.08.083
- [9] T.A. Stephenson. *J. Chem. Phys.*, **97** (9), 6262 (1992). DOI:10.1063/1.463688
- [10] T.A. Stephenson, Y. Hong, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **94** (6), 4171 (1991).
- [11] J.P. Darr, R.A. Loomis. *J. Chem. Phys.*, **129** (14), 144306 (2008). DOI:10.1063/1.2990661
- [12] J.C. Drobits, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **86** (4), 1662 (1987). DOI:10.1063/1.452164
- [13] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, M.M. Sivokhina. *Chem. Phys. Lett.*, **765** (1), 138259 (2021). DOI:10.1016/j.cplett.2020.138259
- [14] S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *Mol. Phys.*, **120**, e1955166 (2021), <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1955166>
- [15] S.S. Lukashov, I.I. Martynov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, M.M. Sivokhina. *J. Chem. Phys.*, **157** (16), 164302 (2022). DOI:10.1063/5.0109849
- [16] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *Chem. Phys. Lett.*, **696** (1), 26 (2018). DOI:10.1016/j.cplett.2018.02.031
- [17] A.A. Buchachenko, N. Halberstadt, B. Lepetit, O. Roncero. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **22** (1), 153 (2003). DOI:10.1080/0144235031000075726
- [18] V.V. Batur, I.N. Cherepanov, S. S. Lukashov, S. A. Poretsky, A.M. Privilov. *Chem. Phys. Lett.*, **647** (1), 161 (2016). DOI:10.1016/j.cplett.2016.01.053
- [19] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, A.I. Zhironkin. *Chem. Phys. Lett.*, **662** (1), 250 (2016). DOI:10.1016/j.cplett.2016.09.021
- [20] V.V. Batur, R. Kevorkyants, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, A.I. Zhironkin. *Chem. Phys. Lett.*, **684** (1), 357 (2017). DOI:10.1016/j.cplett.2017.07.007
- [21] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *Eur. Phys. J. D*, **71**, 217 (2017). DOI:10.1140/epjd/e2017-80142-6
- [22] V.V. Batur, R. Kevorkyants, S.S. Lukashov, S.S. Onishchenko, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *Chem. Phys. Lett.*, **714** (1), 213 (2019). DOI:10.1016/j.cplett.2018.10.084
- [23] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *J. Phys. B*, **52**, 145101 (2019). DOI:10.1088/1361-6455/ab2496
- [24] V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, A.I. Zhironkin. *J. Phys. B*, **53**, 035101 (2020). DOI:10.1088/1361-6455/ab582b
- [25] A.S. Andreev, V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, A.I. Zhironkin. *J. Chem. Phys.*, **152** (23), 234307 (2020). DOI:10.1063/5.0008760
- [26] S.S. Lukashov, I.I. Martynov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov, M.M. Sivokhina. *ChemPhysChem*, **24**, e202300274 (2023). DOI:10.1002/cphc.202300274
- [27] A.M. Privilov. *Radiometry in Modern Scientific Experiments* (Springer, Wien, NY., 2011). DOI:10.1007/978-3-7091-0104-9
- [28] M.E. Akopyan, V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *J. Phys. B*, **44**, 205101 (2011). DOI:10.1088/0953-4075/44/20/205101
- [29] M.E. Akopyan, V.V. Batur, S.S. Lukashov, S.A. Poretsky, A.M. Privilov. *Chem. Phys.*, **462**, 3 (2015). DOI:10.1016/j.chemphys.2015.08.014
- [30] J.A. Coxon, M.A. Wickramaarachchi. *J. Molec. Spectrosc.*, **79** (2), 380 (1980). DOI:10.1016/0022-2852(80)90220-9
- [31] H.G. Hedderich, P.F. Bernath, G.A. McRae. *J. Molec. Spectrosc.*, **155** (2), 384 (1992). DOI:10.1016/0022-2852(92)90527-U
- [32] J.C.D. Brand, A.R. Hoy, S.M. Jawant. *J. Molec. Spectrosc.*, **106** (2), 388 (1984). DOI:10.1016/0022-2852(84)90169-3
- [33] R.J. Donovan, T. Ridley, K.P. Lawley, P.J. Wilson. *Chem. Phys. Lett.*, **205** (3,4), 129 (1993). DOI:10.1016/0009-2614(93)89216-5
- [34] J.C.D. Brand, D. Bussières, A.R. Hoy, S. M. Jawant, D.B. Miller. *Opt. Commun.*, **48**, 195 (1983). DOI:10.1016/0030-4018(83)90084-6
- [35] D. Bussières, A.R. Hoy. *Can. J. Phys.*, **62** (12), 1941 (1984). DOI:10.1139/p84-237
- [36] B.L. Grigorenko, A.V. Nemukhin, A.A. Buchachenko, N.F. Stepanov, S.Y. Umanskii. *J. Chem. Phys.*, **106** (11), 4575 (1997). DOI:10.1063/1.473499
- [37] B. Schmidt, U. Lorenz. *Comput. Phys. Commun.*, **213**, 223 (2017). DOI:10.1016/j.cpc.2016.12.007
- [38] K.C. Janda, C.R. Bieler. In: *Atomic and Molecular Clusters*, ed. by I.R. Bernstein (Elsevier, Amsterdam, 1990), c. 455.

- [39] J.I. Cline, N. Sivakumar, D. D. Evard, C. R. Bieler, B.P. Reid, N. Halberstadt, S.R. Hair, K.C. Janda. *J. Chem. Phys.*, **90** (5), 2605 (1989). DOI:10.1063/1.456669
- [40] J.C. Drobits, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **88** (1), 120 (1988). DOI:10.1063/1.454644
- [41] J.C. Drobits, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **89** (8), 4716 (1988). DOI:10.1063/1.455735
- [42] C.D. Withers, T.G. Wright, L.A. Viehland, L. Grossman, C.C. Kirkpatrick, E.P.F. Lee. *J. Chem. Phys.*, **135** (2), 024312 (2011). DOI:10.1063/1.3598472
- [43] I. Last, T.F. George. *J. Chem. Phys.*, **87** (2), 1183 (1987). DOI:10.1063/1.453298
- [44] A.A. Buchachenko, T.V. Tscherbul, J. Kłos, M.M. Szcześniak, G. Chałasiński, R. Webb, L.A. Viehland. *J. Chem. Phys.*, **122** (19), 194311 (2005). DOI:10.1063/1.1900085
- [45] S.A. Poretsky, A.M. Pravilov, M.M. Sivokhina. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 140753 (2023). DOI:10.1016/j.cplett.2023.140753
- [46] M.D. Havey, J.J. Wright. *J. Chem. Phys.*, **68** (10), 4754 (1968). DOI:10.1063/1.435543
- [47] J.P. Darr, R.A. Loomis. *Faraday Disc.*, **127**, 213 (2004). DOI:10.1039/B316117J
- [48] D.S. Boucher, M.D. Bradke, J.P. Darr, R.A. Loomis. *J. Phys. Chem. A*, **107** (36), 6901 (2003). DOI:10.1021/jp035284z
- [49] H.D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum. *Chem. Phys. Lett.*, **165** (1), 73 (1990). DOI:10.1016/0009-2614(90)87014-I
- [50] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.D. Meyer. *Phys. Rep.*, **324** (1), 1 (2000). DOI:10.1016/S0370-1573(99)00047-2
- [51] G.A. Worth, M.H. Beck, A. Jäckle, H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). O. Vendrell, H.-D. Meyer. Version 8.5 (2013). Versions 8.5 and 8.6 contain the ML MCTDH algorithm.  
See <http://mctdh.uni-hd.de> for a description of the Heidelberg MCTDH package.