

## Ar·CO 团簇光电离的实验和理论研究\*

单晓斌<sup>1)</sup> 赵玉杰<sup>1)</sup> 孔蕊弘<sup>1)</sup> 王思胜<sup>1)</sup> 盛六四<sup>1)†</sup> 黄明强<sup>2)</sup> 王振亚<sup>2)</sup>

1) (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

(2012年3月18日收到; 2012年10月23日收到修改稿)

利用同步辐射光电离质谱装置, 测量了 Ar·CO 范德瓦尔斯 (van der Waals, vdW) 团簇的光电离质谱和光电离效率曲线. 将它们与 CO 分子的绝对光吸收光谱比较, 发现在 13.9 到 14.6 eV 能量范围内的 Ar·CO<sup>+</sup> 的光电离效率曲线主要反映了收敛到 CO<sup>+</sup> ( $X^2\Sigma^+$ ,  $\nu' = 1, 2$  和 3) Rydberg 系列和收敛到 CO<sup>+</sup> ( $A^2\Pi$ ) 的  $n = 3$  的振动序列 ( $\nu' = 6-9$ ) 的特点; 在 14.6—15.75 eV 光子能量范围内的 Ar·CO 的光电离效率曲线主要反映了 CO 的光吸收特性. 然而, 由于 Ar 和 CO 之间的相互作用, 其中的 5 个重要的光谱结构发生了蓝移; 而在 15.75—15.80 eV 光子能量范围内的 Ar·CO 的光电离效率曲线, 它的属性受到组分 Ar 和 CO 的共同影响. 与此同时, 也从理论上计算了 Ar·CO 团簇的电离能、Ar·CO 团簇和 Ar·CO<sup>+</sup> 团簇离子的离解能.

关键词: Ar·CO 团簇, 同步辐射, 光电离

PACS: 36.40.-c, 36.40., 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.053602

## 1 引言

团簇是由几个甚至上千原子或分子组成的相对稳定的聚集<sup>[1-3]</sup>, 有人把它与气态、液态、固态和等离子态并列, 称为物质的第五态. 由相同物种组成的团簇为同类团簇, 由不同物种组成的团簇为异类团簇, 它们是连接孤立原子、分子和凝聚态物质之间的桥梁. 团簇结构和动力学特性是原子和分子科学研究的重要内容, 人们对团簇内部的分子间的相互作用、以及光谱特性与团簇尺度之间的关系很感兴趣. 团簇内部分子间的相互作用能主要由四部分组成: 静电、诱导、色散和交换相互作用, 各部分相互作用占的比例决定于发生相互作用的各个单体的电荷分布、多极距和极化率等<sup>[2,4-6]</sup>.

Ar·CO 团簇由稀有气体原子 Ar 和闭壳层的双原子分子 CO 组成, 是团簇研究的重要原型之一<sup>[2,5,6]</sup>. 人们研究了它的微波转动谱<sup>[7]</sup>, 高分辨的红外光谱<sup>[8]</sup>, 以及用光电子光离子符合光谱<sup>[9,10]</sup>得到它的电离能为  $13.33 \pm 0.06$  eV<sup>[10]</sup>. 人们还从实

验上得到 Ar·CO 团簇的部分热化学参数, 如电离能和结合能<sup>[7-11]</sup>. 另外, 人们也对中性和离子的 Ar·CO 团簇开展了大量的理论研究工作, 如几何构形, 振动频率, 部分热化学参数和势能面等<sup>[2,4-6]</sup>. Ar·CO 团簇的计算表明<sup>[12]</sup>: 在平衡结构中, Ar 和 CO 分子质心的距离为 3.714 Å, 对应的结合能为  $104.68$  cm<sup>-1</sup>, 分子间的弯曲和伸缩振动频率的理论值分别为  $12.015$  cm<sup>-1</sup> 和  $18.520$  cm<sup>-1</sup>. 在 Ar·CO 离子态的研究中, 通过理论计算确定了离子基态的  $R(\text{Ar-C}) = 2.214$  Å,  $r(\text{C-O}) = 1.212$  Å,  $\theta(\text{O-C-Ar}) = 147.4^\circ$ <sup>[13]</sup>, 它的离解能为  $0.94$  eV<sup>[11]</sup>, 而它的实验值大约为  $1.00$  eV<sup>[9]</sup>. 人们还对该团簇的振动转动能量<sup>[14]</sup>, 振动转动结构<sup>[15]</sup>, 转动光谱<sup>[16]</sup>, 吸收光谱<sup>[17]</sup>, 激发光谱<sup>[18]</sup>和相互作用诱导的电偶极子的极化性表面等<sup>[19]</sup>进行了理论研究. 理论研究也确定了团簇内部的各种相互作用的比例关系为: 静电/诱导/色散 = 1.3/1.4/8.3, 其中色散作用在分子间的相互作用中占主导地位<sup>[4,6]</sup>.

从前面的叙述可知, Ar·CO 团簇的实验和理论研究确实取得了一些进展. 然而, 在 Ar·CO 团簇的

\* 国家自然科学基金(批准号: 10374048)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lssheng@ustc.edu.cn

VUV 光电离研究中, CO 和 Ar 的激发对 Ar-CO 离子谱的影响、以及团簇内部的能量或电荷转移研究等, 至今尚未见报道. 因此, 本文从两个方面对 Ar-CO 团簇进行研究: 其一, 利用同步辐射光电离质谱和光电离效率曲线, 开展 Ar-CO 团簇的实验研究. 利用光电离效率谱曲线确定团簇的电离能; 研究 CO 和 Ar 的激发对 Ar-CO 团簇光电离效率曲线的影响. 其二, 利用量子化学计算, 研究 Ar-CO 团簇的电离能和离解能等.

## 2 实验

实验研究在中国科学技术大学国家同步辐射实验室原子分子物理实验站进行<sup>[20]</sup>, 利用同步辐射、超声分子束和反射式飞行时间质谱仪, 组成同步辐射光电离质谱系统. 来自于波荡器的同步辐射经前置光学系统入射到单色仪上, 由单色器分光后经后置聚焦系统聚焦到实验样品处. 单色器配备了 3 块光栅, 它们的能量覆盖范围为 7.5—124 eV. 本研究选用 370 l/mm 的光栅, 能量覆盖范围为 7.5—22.5 eV. 该光栅利用 Ar, Kr 和 Xe 等气体的电离阈值进行标定, 光谱分辨本领  $E/\Delta E \sim 5000$  (入射狭缝和出射狭缝的宽度均为 80  $\mu\text{m}$ ), 能量误差小于  $\pm 1$  meV, 光子通量在  $10^{12}$  pps/s 0.02% BW 以上. 同步辐射光电离质谱装置由超声喷嘴、束源室、差分室、电离室、反射式飞行时间质谱仪和真空系统组成. CO 和 Ar 的混合气体经直径为 70  $\mu\text{m}$  的超声喷嘴形成分子束, 再经过直径 2 mm 的漏勺进行准直, 由束源室进入电离室. 在电离室中, 同步辐射光束的轴线、分子束的轴线以及飞行时间质谱仪的提取场的轴线三者相互垂直交叉. 同步辐射使 Ar-CO 团簇发生电离, 它的离子由微通道板 (MCP) 探测. 离子信号经前置放大器 (VT120 EG&G ORTEC) 放大后, 用一个超快的数据采集卡 P7888 (Fast ComTek, 德国) 采集数据. 固定同步辐射光子的能量, 利用反射式飞行时间质谱仪可以得到光电离质谱; 固定探测离子的质荷比 ( $m/z$ ), 在一定的能量范围内, 按照一定的步进速度扫描光子能量, 可以得到离子的光电离效率 (PhotoIonization Effective, PIE) 曲线. 在实验过程中, 用一只硅光电二极管 (SXUV-100, International Radiation Detectors, Inc.) 监测光强变化, 对光电离效率曲线进行归一化处理.

实验样品 CO 和 Ar 纯度均为 99.9%, 由南京上元工业气体厂提供, 实验前未进一步提纯. 在未

通入样品气时, 束源室和电离室的真空度分别为  $3 \times 10^{-5}$  Pa 和  $3 \times 10^{-5}$  Pa 左右. 在通入样品气体后, 当停滞气压为 1.0 bar (1 bar =  $10^5$  Pa) 时, 束源室和电离室的真空度分别为  $8 \times 10^{-2}$  Pa 和  $5 \times 10^{-3}$  Pa 左右.

在实验研究过程中, 将 CO 和 Ar 按 10% 的比例混合. 为了尽量避免较大的异类团簇  $\text{Ar}_m \cdot (\text{CO})_n$  ( $m > 1, n > 1$ ) 的产生, 通常把停滞气压约保持在 1 bar 左右. 与此同时, 我们在主体的实验腔体上加装了多级光电离吸收池, 测量单体分子 CO 的 VUV 绝对光吸收谱, 并将它用于识别 Ar-CO 的光电离效率曲线. 在测量光吸收谱时, 扫描光子能量, 分别记录两个子光电离室的电流信号, 一个光子强度的信号, 以及光电离吸收池内的气压数据; 然后, 利用 Lambert-Beer 吸收定律和光电离效率 (或量子产率) 的定义, 得到 CO 的 VUV 绝对光吸收光谱.

## 3 理论计算方法

本研究利用量子化学理论研究 Ar-CO 团簇, 利用 Gaussian 03 程序开展理论计算<sup>[21]</sup>. 首先, 在 HF/6-31G\* 水平上优化团簇 Ar-CO 和  $\text{Ar-CO}^+$  初始几何结构, 再在 QCISD/cc-pVTZ 水平上继续优化 Ar-CO 和  $\text{Ar-CO}^+$  的几何结构, 计算振动频率并通过频率分析确定团簇的稳定构型. 采用 G2 方法分别计算 Ar-CO,  $\text{Ar-CO}^+$ , Ar, CO,  $\text{Ar}^+$  和  $\text{CO}^+$  的总能量, 计算出 Ar-CO 的电离能, Ar-CO 和  $\text{Ar-CO}^+$  的解离能等.

## 4 结果与讨论

### 4.1 Ar-CO 的光电离实验研究

#### 4.1.1 光电离质谱

图 1 给出了混合气体 CO 和 Ar 激发光子能量为 15.8 eV 时的一些团簇的质谱. 在谱图中, 除了观察到 Ar 和 CO 单体分子离子的质谱之外, 也观察到同类团簇离子  $\text{Ar}_2^+$  和  $(\text{CO})_2^+$  的质谱, 以及异类团簇离子  $\text{Ar-CO}^+$  的质谱.

#### 4.1.2 光电离效率谱

图 2 给出了在 13—16 eV 能量范围内异类分子团簇 Ar-CO 和 Ar 的光电离效率曲线, 以及 CO 分子的绝对光吸收光谱.

图 3 是 Ar-CO 电离阈值附近的光电离效率曲线, 对其基线进行线性拟合, 得到 Ar-CO 的电

离能为 13.38 eV, 它与用光离子-光电子符合技术 (PIPECO) 测得的 Ar-CO 电离能  $13.33 \pm 0.06$  eV 符合较好<sup>[10]</sup>. Ar-CO 的电离能与单体 CO 分子比较, 电离能有所下降, 它们之间的能量差  $\delta I = 0.635$  eV, 它与范德瓦尔斯团簇内 Ar 原子和 CO 分子的相互作用有关.

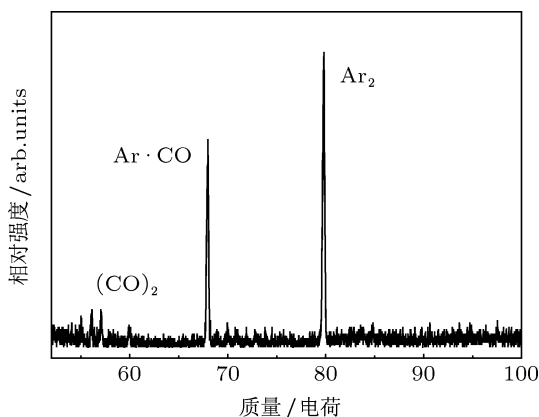


图 1 在 15.3 eV 能量下的 Ar+CO 混合气体质谱图 ( $P_0 = 1$  bar,  $T = 300$  K)

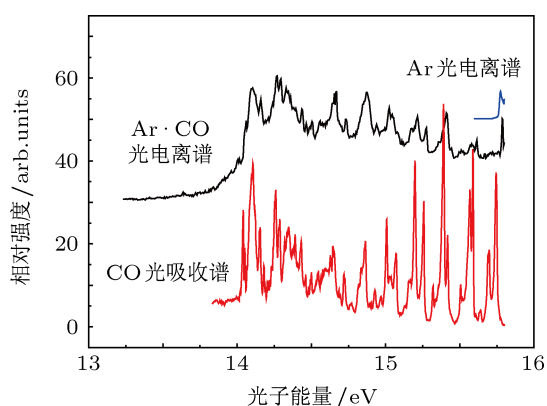


图 2 在 13—16 eV 能量范围内的团簇 Ar-CO 和 Ar 的光电离效率曲线, 以及 CO 的光吸收光谱

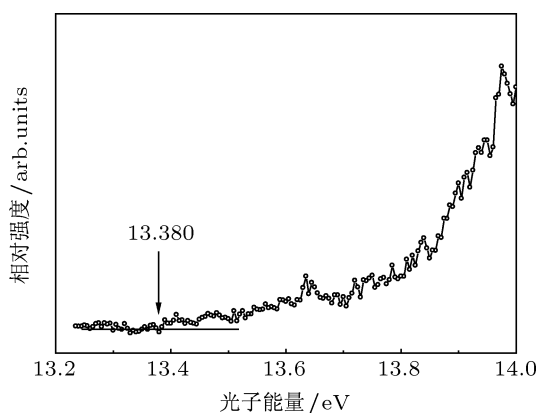


图 3 在 13.2—14.0 eV 能量范围内 Ar-CO 的光电离效率曲线 ( $P_0 = 1.0$  bar,  $T = 300$  K)

图 4(a) 是在 13.9 到 14.6 eV 能量范围内 Ar-CO<sup>+</sup> 的光电离效率曲线, 它的电离过程主要为

$\text{Ar-CO} + h\nu \rightarrow \text{Ar-CO}^+ (X)$ . 图 4(b) 为在 13.9—14.6 eV 能量范围内双原子分子 CO 绝对光吸收谱, 从吸收光谱得到 CO 的电离能为 14.015 eV<sup>[22]</sup>. 利用现有的光谱数据和光谱理论计算结果, 把 CO 光吸收光谱中的光谱峰指认到三种类型的 Rydberg 系列即  $R_x - 1$ , TTI 和  $R_A - 1$  系列.  $R_x - 1$  包括收敛到  $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, v' = 1)$ ,  $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, v' = 2)$  和  $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, v' = 3)$  的三个里德伯系列. TTI 是收敛到  $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, v' = 1)$  的 Rydberg 系列, 它和  $R_x - 1$  系列具有相同的收敛极限, 但是具有稍微不同的量子亏损. 在这里  $R_A - 1$  系列为收敛到离子激发态  $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$  的主量子数为 2 (实际的主量子数是 3) 的振动序列. 与图 4(b) 相比, 团簇 Ar-CO 光电离效率曲线 (图 4(a)) 的光谱结构主要反映了收敛到  $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, v' = 1, 2$  和  $3)$  的 Rydberg 系列和  $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$  的  $n = 3$  的振动序列 ( $v' = 6-9$ ). 从光谱结构和光谱轮廓来讲, Ar-CO PIE 中的  $A', B', C', D'$  和 CO PA 的  $A, B, C, D$  相对应; 从光谱细节上来讲, Ar-CO PIE 中的光谱峰  $2' (14.1056$  eV),  $3' (14.1601$  eV),  $4' (14.2658$  eV),  $5' (14.2930$  eV),  $6' (14.5062$  eV) 和  $7' (14.5591$  eV) 与 CO PA 的光谱峰  $2 (14.1042$  eV),  $3 (14.1525$  eV),  $4 (14.2568$  eV),  $5 (14.2856$  eV),  $6 (14.4956$  eV) 和  $7 (14.5439$  eV) 相对应. 它们表明在这一段光子能量范围内, Ar-CO PIE 曲线的光谱特点主要反映了 CO 分子的光吸收特性. 它们之间的不同表现为: 在 CO PA 中的光谱峰 1, 在 Ar-CO 光谱中变为一个上升的肩部  $1'$ ; C 和  $C'$  区的光谱峰不能精确对应; Ar-CO 的光谱峰  $2', 3', 4', 5', 6'$  和  $7'$  相对于与 CO PA 的光谱峰 2, 3, 4, 5, 6 和 7 发生了蓝移. 它反映了存在于团簇内部的 Ar 和 CO 之间的相互作用.

图 5(a) 给出了在 14.6—15.9 eV 能量范围内团簇 Ar-CO 和 Ar 的光电离效率谱, 以及双原子分子 CO 的 VUV 绝对光吸收光谱. 为了分析和识别在能量范围 14.6—15.9 eV 内团簇 Ar-CO 的光电离效率曲线, 图 5(b) 中给出了具有光谱标记的 CO 的 VUV 绝对光吸收光谱<sup>[22,23]</sup>. 图 5(b) 显示了 CO 在 14.6—15.8 eV 范围内的 VUV 绝对光吸收谱. 在这个区域含有收敛于离子激发态  $A^2\Pi (v')$  的里德伯系列  $R_A - I$  系列, 它们的  $n$  值一般为 3, 少数为 4. 在能量范围 15.8—17 eV 内,  $n$  的范围为 3—6. 由于图 5(a) 中的 CO 光吸收光谱与图 5(b) 中的 CO 光吸收光谱完全相同, 它们的光谱标记也相同. 在图 5(a) 中可以把光子能量范围分成两个部分:

14.6—15.75 eV 和 15.75—15.80 eV. 在 14.6—15.75 eV 光子能量范围内, CO 的光吸收光谱结构可以分成区域 8, 9, 10, 11, 12 和 13. 与 CO 的光吸收光谱结构相比较, 团簇 Ar·CO 的光电离效率曲线可以对应分成区域 8', 9', 10', 11' 和 12', 这些属性表明在这个能量范围内 Ar·CO 的光电离效率曲线主要反映了 CO 的光吸收特性. 但是, 当我们把团簇 Ar·CO 的光电离效率曲线的主要光谱峰的位置与 CO 的光吸收光谱主要光谱峰的位置相比时, 前者的 5 个光谱峰的位置分别发生了 0.007, 0.018, 0.017 eV, 0.01 和 0.025 eV 的蓝移, 并且前者缺少第 6 个光谱结构, 这些属性反映了团簇内部的 Ar 和 CO 组分之间的相互作用. 在 15.75—15.80 eV 光子能量范围内, CO 的光吸收光谱的强度很强; Ar 的光电离效率曲线的强度逐渐增强, 光谱峰的位置位于 15.774 eV; 团簇 Ar·CO 的光电离效率曲线的强度逐渐增强, 光谱峰的位置位于 15.785 eV. 与 Ar 的光谱峰的位置相比, 在这个能量范围内, Ar·CO 的光电离效率曲线的光谱峰发生了 0.015 eV 的蓝移. 这些属性表明当光子能量大于 15.75 eV 时, 在我们测量到的 15.75—15.80 eV 光子能量范围内, Ar·CO 的光电离效率曲线的属性受到组分 Ar 和 CO 的共同影响.

## 4.2 Ar·CO 团簇理论研究

### 4.2.1 几何构型和振动频率

使用 QCISD/cc-pVTZ 水平计算得到中性 Ar·CO 的平衡构型参数, 构型为歪斜的 T 形结构. 图 6(a) 是 Ar·CO 团簇的几何构型图, 优化后的参数如下: C-O 键长 1.1314 Å, Ar...C 相距 4.0843 Å, 键角 Ar-C-O 为 71.00°, Ar·CO 的 3 个振动频率记在表 1 中. 计算得到的 C-O 键长和它在单体 CO 中的 (1.1314 Å) 一致, Ar...C 距离 4.0843 Å, 相距较远, C-O 振动频率为 2186.5 cm<sup>-1</sup>, 和单体的 CO 频率 (2186.7 cm<sup>-1</sup>) 相近, 它说明 Ar 和 CO 相互作用很小, Ar 原子只对 C-O 键长造成了极小的微扰. 图 6(b) 是 Ar·CO<sup>+</sup> 的几何构型图, 平衡参数如下, C-O

键长 1.1186 Å, Ar-C 键长 2.2211 Å, Ar-C-O 键角为 147.89°. 计算得到的 C-O 键长和单体 CO<sup>+</sup> 离子键长 (1.1176 Å) 接近, 说明 Ar 原子的存在只对 C-O 键长有微小的扰动. 用上述的几何结构优化结果计算 Ar·CO<sup>+</sup> 离子的振动频率 (表 1). 和中性团簇一样, Ar·CO<sup>+</sup> 离子计算所得的频率分别和 C-O 的伸缩振动, Ar·CO 的伸缩和弯曲振动有关. 计算得到的 C-O 伸缩振动频率 2265.0 cm<sup>-1</sup> 和单体 CO<sup>+</sup> 离子相应的频率 (2258.2 cm<sup>-1</sup>) 相近, 但和中性团簇相比, 两者差值较大 (6.6 cm<sup>-1</sup>, 即 0.0008 eV), 说明团簇离子中 Ar 原子对 C-O 的伸缩振动影响大于中性团簇分子.

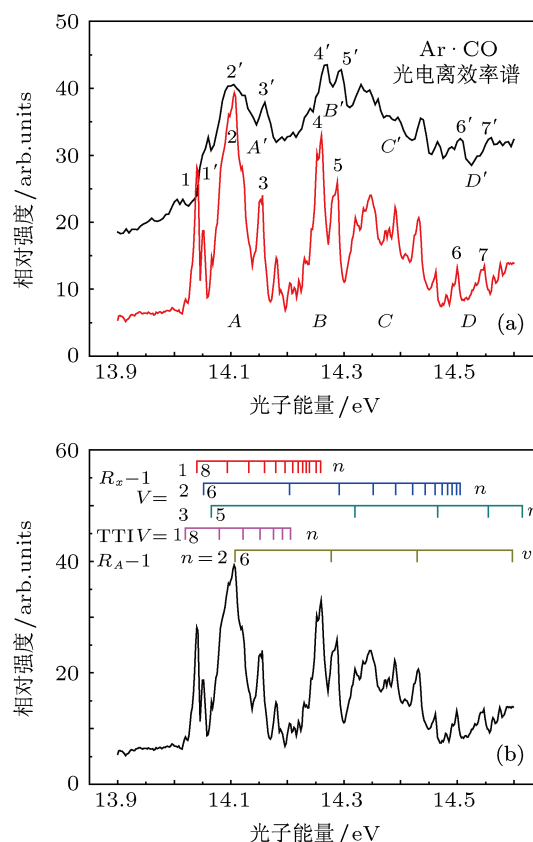


图 4 Ar·CO 的光电离效率曲线及 CO 的光吸收谱 (a) 在能量范围 13.9—14.6 eV 内 ArCO 的光电离效率曲线 ( $P_0 = 1.0$  bar,  $T = 300$  K); (b) 在能量范围 13.9—14.6 eV 内 CO 的光吸收谱 ( $P_0 = 0.04$  Torr (1 Torr = 1.33322 × 10<sup>2</sup> Pa),  $T = 300$  K)

表 1 QCISD/cc-pVTZ 水平上 Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 的几何构型参数和振动频率

	$r$ (C = O)/Å	$R$ (Ar-C)/Å	$\theta$ (Ar-C-O)/(°)	$V_1$ (bend)/cm <sup>-1</sup>	$V_2$ (stretch)/cm <sup>-1</sup>	$V_3$ (C-O <sub>str</sub> )/cm <sup>-1</sup>
Ar·CO	1.1314	4.0843	71.00	5.7	24.0	2186.5
CO	1.1314					2186.7
Ar·CO <sup>+</sup>	1.1186	2.2211	147.89	111.0	382.2	2265.0
CO <sup>+</sup>	1.1176					2258.2

从表 1 可以看出, 与单体分子 CO 的键长相比, 中性团簇 Ar·CO 中的 C-O 键长保持不变. 当中性团簇 Ar·CO 发生电离变成 Ar·CO<sup>+</sup> 离子时, Ar··CO 分子间距离 (Ar-C) 缩短了 1.8632 Å, 同时 ∠Ar-CO 键角增加了 76.89°. 分子内静电作用和可能有的电荷转移相互作用使得 Ar·CO<sup>+</sup> 中的 Ar-C 键急剧缩短, 而团簇离子中的 C-O 键长相对于单体的 CO<sup>+</sup> 中的键长变化很小.

#### 4.2.2 电离能

团簇 Ar·CO 的电离能, Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 离解能是重要的热化学参数, 它们的测量和理论计算引起人们的关注. 先用 G2 方法计算得到的单体和团簇的总能量  $E_0$  (表 2), 然后, 利用计算热化学参数的公式, 分别计算 Ar·CO 的电离能, Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 离解能. 表 2 列出了使用 G2 方法计算的 Ar, Ar<sup>+</sup>, CO, CO<sup>+</sup>, Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 的总能量,  $E_0$  (G2). 由此可以计算出 Ar·CO 的电离能.

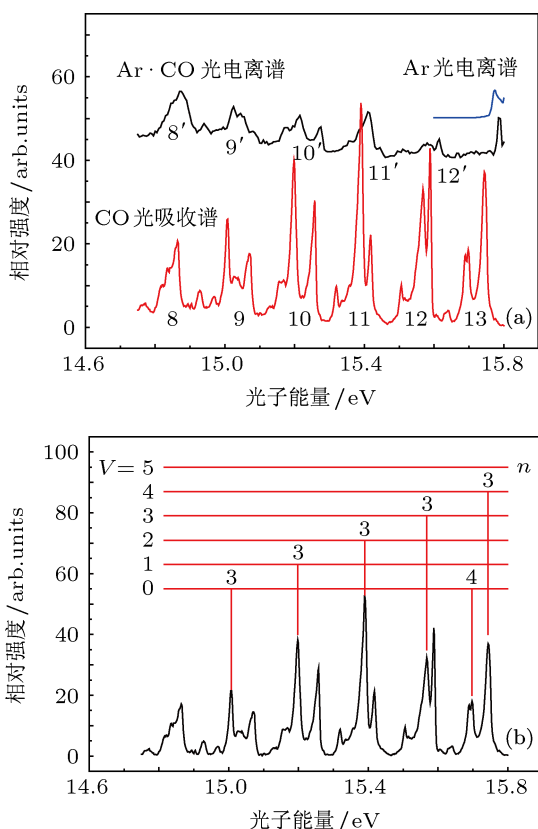
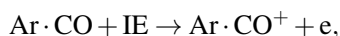


图 5 (a) 在 14.6—15.9 eV 能量范围内的团簇 Ar·CO 和 Ar 的光电离效率曲线, 以及 CO 的光吸收光谱; (b) 在 14.6—15.9 eV 能量范围内标记过的 CO 的光吸收光谱

关于 Ar·CO 的电离能 (ionization energy, IE) 可以用下面的方法计算:



$$\text{IE}(\text{Ar} \cdot \text{CO}) = E_0(\text{Ar} \cdot \text{CO}^+) - E_0(\text{Ar} \cdot \text{CO}).$$

用这种方法得到的 CO 和 Ar·CO 的电离能列入表 3 中. CO 分子的电离能的理论值为 14.012 eV, 与 NIST 上公布的 14.014 eV 一致. Ar·CO 的电离能的理论值 13.099 eV, 与 CO 分子的电离能的理论值之差  $\delta I = 0.913$  eV. 显然, 与 CO 的电离能相比, Ar·CO 的电离能发生了红移. Ar·CO 的电离能的理论值 13.099 eV 与文献报道的绝热电离势 13.03 eV 符合得好 [9], 与我们的实验值为 13.38 eV 和 Ng 等人的实验值 13.33 eV 接近 [10].

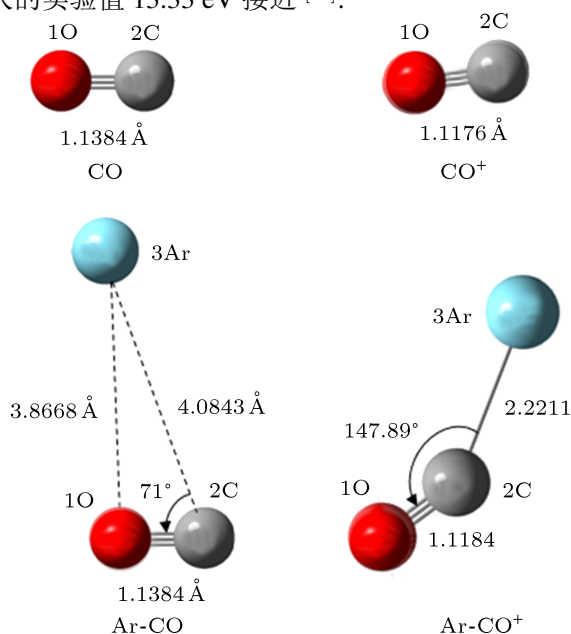


图 6 几何构型示意图 (a) Ar·CO; (b) Ar·CO<sup>+</sup>

表 2 用 G2 方法计算得到的 Ar, Ar<sup>+</sup>, CO, CO<sup>+</sup>, Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 的总能量

	$E_0$ (G2)/Hartree*		$E_0$ (G2)/Hartree
Ar·CO	-640.233689	Ar	-527.055700
Ar·CO <sup>+</sup>	-639.752297	Ar <sup>+</sup>	-526.478943
CO	-113.177496	CO <sup>+</sup>	-112.662554

\* 1 Hartree = 27.21 eV

团簇 Ar·CO 的离解通道为 Ar·CO+DE→Ar+CO 中, 它的离解能 DE (dissociation energy, DE) 可以用下面的表达式来计算:



$$\text{DE}(\text{Ar} \cdot \text{CO}) = E_0(\text{Ar}) + E_0(\text{CO}) - E_0(\text{Ar} \cdot \text{CO}).$$

用 G2 方法得到的 Ar·CO 和 Ar·CO<sup>+</sup> 的离解能分别为 0.0134 eV 和 0.926 eV (表 3), Ar·CO<sup>+</sup> 和 Ar·CO 离解能的差值  $\delta E_d = 0.9126$  eV. 比较

$\delta I$  和  $\delta E_d$ , 两者非常接近. 团簇离子离解能的增加与 CO 分子在团簇中电离能的下降有关, 这是分子内相互作用对团簇稳定性的影响. 此外, 也与 vdW 团簇 Ar-CO 电离过程中产生的构型变化对 Ar-CO<sup>+</sup> 和 Ar-CO 势能面的影响有关.

表 3 用 G2 方法计算得到的 Ar-CO 电离能, Ar-CO 和 Ar-CO<sup>+</sup> 的解离能

	IE (G2)/eV	IE (Exp)/eV	DE (G2)/eV
CO	14.012	14.015	
Ar-CO	13.099	13.380	0.0134
Ar-CO <sup>+</sup>			0.926

## 5 结论

本文利用同步辐射光电离质谱装置, 测量了 Ar-CO 团簇的光电离质谱, 在 13—16 eV 能量范围内的 Ar-CO 和 Ar 的光电离效率曲线; 利用同步辐射多级光电离吸收装置测量了 CO 分子的绝对光

吸收光谱. 从光电离效率曲线得到了 Ar-CO 的电离能为 13.380 eV. 通过比较 Ar-CO 的光电离效率曲线和 CO 分子的绝对光吸收光谱, 我们发现在 13.9 到 14.6 eV 能量范围内 Ar-CO<sup>+</sup> 的光电离效率曲线, 主要反映了 CO 分子的绝对光吸收光谱中的收敛到 CO<sup>+</sup> ( $X^2\Sigma^+$ ,  $v' = 1, 2$  和 3) Rydberg 系列和 CO<sup>+</sup> ( $A^2\Pi$ ) 的  $n = 3$  的振动序列 ( $v' = 6-9$ ) 的特点. 在 14.6—15.75 eV 光子能量范围内的 Ar-CO 的光电离效率曲线主要反映了 CO 的光吸收特性, 只是由于 Ar 和 CO 之间的相互作用, 它的 5 个重要的光谱结构发生了蓝移. 在 15.75—15.80 eV 光子能量范围内的 Ar-CO 的光电离效率曲线, 它的属性受到组分 Ar 和 CO 的共同影响.

通过 QCISD 方法计算了 Ar-CO 和 Ar-CO<sup>+</sup> 的几何构型, 结果表明在 vdW 团簇 Ar-CO 电离过程中产生了构型变化. 用 G2 方法计算 Ar-CO 的电离能, Ar-CO 和 Ar-CO<sup>+</sup> 离解能. 通过分析, 我们认为 Ar-CO 和 Ar-CO<sup>+</sup> 离解能的差异和 CO 分子在团簇中相对于单体 CO 发生了电离能下降有关.

- [1] Jortner J, Scharf D, Landman U 1988 *Proceedings for the 13<sup>th</sup> International School* (Berlin, West Germany: Springer-Verlag) p148
- [2] Chatasinski G, Szczesniak M M 1994 *Chem. Rev.* **94** 1723
- [3] Castleman Jr A W, Bowen Jr K H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 12911
- [4] Kukawska-Tamawka B, Chafasinski G 1994 *Chem. Phys.* **101** 4964
- [5] Lotrich V F, Avird A V D 2002 *J. Chem. Phys.* **118** 1110
- [6] Havenith M, Schaab G W 2005 *Z. Phys. Chem.* **219** 1053
- [7] Ogata T, Jaeger W, Ozier I, Gerry M C 1993 *J. Chem. Phys.* **96** 9399
- [8] Cheele I, Havenith M 2003 *Mol. Phys.* **101** 1423
- [9] Maehnert J, Baumgaertel H, Weitzel K M 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 6667
- [10] Norwood K, Guo J H, C Y N G 1989 *Chemical Physics* **129** 109
- [11] Weitzel K M, Maehnert J 2002 *Internal J. Mass spectrometry* **214** 175
- [12] Toczyłowski R R, Cybulski S M 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4604
- [13] Weitzel K M 1998 *Chem. Phys.* **237** 43
- [14] Shin S, Shin S K, Tao F M 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 183
- [15] Gianturco F A, Paesani F 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 249
- [16] Castells V, Halberstedt N, Shin S K, Beaudet R A, Wittig C 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 1006
- [17] Cacheiro J L, Fernandez B, Pederson T B, Koch H 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 9596
- [18] Castejon H J, Salazar M C, Paz J L, Hernandez A J 2006 *J. Molecular Structure: Theochem* **801** 1
- [19] Cacheiro J L, Fernandez B, Rizzo A, Jansik B, Pederson T B 2008 *Mol. Phys.* **106** 881
- [20] Wang S S, Kong R H, Shan X B, Zhang Y W, Sheng L S, Wang Z Y, Hao L Q, Zhou S K 2006 *Journal of Synchrotron Radiation* **13** 415
- [21] Gaussian 03, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr. J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A 2003 *Gaussian, Inc.* Pittsburgh PA
- [22] Zhao Y J, Wang S S, Shan X B, Sheng L S, Hao L Q, Wang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 1 (in Chinese) [赵玉杰, 王思胜, 单晓斌, 盛六四, 郝立庆, 王振亚 2011 物理学报 **60** 1]
- [23] Hardis J E, Ferrett T A, Southworth S H, Parr A C, Roy P, Dehmer J L, Dehmer P M, Chupka W A 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 812

# Experimental and theoretical study of Ar·CO cluster\*

Shan Xiao-Bin<sup>1)</sup> Zhao Yu-Jie<sup>1)</sup> Kong Rui-Hong<sup>1)</sup> Wang Si-Sheng<sup>1)</sup>  
Sheng Liu-Si<sup>1)†</sup> Huang Ming-Qiang<sup>2)</sup> Wang Zhen-Ya<sup>2)</sup>

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

2) (Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 18 March 2012; revised manuscript received 23 October 2012)

## Abstract

The photoionization mass spectra and photoionization efficiency curves of Ar·CO clusters are obtained with synchrotron radiation mass spectrometry. By comparison with absolute photoabsorption spectra of CO, the photoionization efficiency curve of Ar·CO clusters in an energy region from 13.9 to 14.6 eV reflects mainly the properties of Rydberg series converging to the  $X^2\Sigma^+$  ( $v^+ = 1, 2$  and  $3$ ) of  $\text{CO}^+$ , and these of  $n = 3$  vibration sequence of the series converging to the  $A^2\Pi$  state of  $\text{CO}^+$ . In the energy region from 14.6 to 15.75 eV, the curve reflects mainly the absorption property of CO, but its five strong peaks shift toward blue due to the interaction between Ar and CO. In an energy region from 15.75 to 15.80 eV, the curve reflects mainly the absorption properties of Ar and CO. At the same time, ionization energy of Ar·CO, and dissociation energies of Ar·CO and Ar·CO<sup>+</sup> are also calculated using the theory of quantum chemistry.

**Keywords:** Ar·CO cluster, synchrotron radiation, photoionization

**PACS:** 36.40.-c, 36.40., 78.40.-q

**DOI:** 10.7498/aps.62.053602

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374048).

† Corresponding author. E-mail: lssheng@ustc.edu.cn