

• 研究论文 •

Kr 和 Kr₂ 的实验和理论研究

孔蕊弘^a 单晓斌^a 王思胜^{a,b} 张允武^a
刘付轶^{*,a} 盛六四^a 郝立庆^c 王振亚^c

(^a 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

(^b 中国科学院上海应用物理研究所 上海 201204)

(^c 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)

摘要 利用超声分子束技术、同步辐射和反射式飞行时间质谱仪得到了 Kr 和 Kr₂ 的光电离质谱和光电离效率谱, 确定了 Kr 和 Kr₂ 的电离能. 利用 Gaussian-03 程序中的 MP2(Full)/6-31G*, QCISD/cc-pVTZ 以及 B3LYP/6-31G 方法优化了 Kr₂ 的结构, 计算了它们的振动频率和电离能, 计算结果显示: 当采用相同的理论水平和基组时, 随着 Kr 同位素质荷比 (m/z) 的增大, 它们结构和电离能保持不变, 而振动频率逐渐变小. 与此同时, 用 G2 方法计算了 Kr (84) 和 Kr₂ (168) 的电离能, 它们的电离能的理论值与实验结果符合得比较好.

关键词 Kr, Kr₂; 分子束; 同步辐射; 光电离; 量子化学计算

Experimental and Theoretical Study of Kr and Kr₂

KONG, Rui-Hong^a SHAN, Xiao-Bin^a WANG, Si-Sheng^{a,b} ZHANG, Yun-Wu^a
LIU, Fu-Yi^{*,a} SHENG, Liu-Si^a HAO, Li-Qing^c WANG, Zhen-Ya^c

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

(^b Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204)

(^c Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The photoionization mass spectroscopy (PIMS) and photoionization efficiency spectroscopy (PIES) of Kr and Kr₂ have been obtained using a supersonic molecule beam, synchrotron radiation and reflection time of flight mass spectrum. The ionization energies of Kr and Kr₂ were determined from their PIES. The geometries, harmonically vibrational frequencies, and ionization energies of Kr₂ have also been calculated using MP2(Full)/6-31G*, QCISD/cc-pVTZ and B3LYP/6-31G. When the same level of theory was used, the structure and ionization energy were nearly unchanged, and the vibrational frequency was decreased gradually with increasing m/z of Kr isotope. At the same time, the ionization energies of Kr (84) and Kr₂ (168) were calculated using a G2 method. The theoretical values of the ionization energy are in agreement with those experimental ones.

Keywords Kr, Kr₂; molecular beam; synchrotron radiation; photoionization; quantum chemical calculation

对稀有气体原子的小尺度团簇进行光电离研究, 可以提供由原子和分子组成的弱束缚范德瓦尔斯团簇特征方面的信息. 在过去的 20 多年, 人们从实验和理论的角度

研究了 Kr 和它的二聚物 Kr₂^[1~7]. 在实验研究中, 人们经常用光电离质谱、光电离效率谱以及阈值光电子-光离子符合测量等方法研究稀有气体原子构成的团簇^[1~3,6].

* E-mail: lssheng@ustc.edu.cn

Received November 23, 2007; revised January 10, 2008; accepted March 12, 2008.

国家自然科学基金(No. 10374084)资助项目.

通过这些研究可以知道团簇的大小、电离能和离解能, 以及识别光电离效率谱中的部分光谱峰. 在理论研究中, 通常采用量子化学计算这类团簇的势能, 优化它们的结构, 计算它们的电离能和离解能^[4,7]. 然而, 所有这些研究都是针对稀有气体原子的丰量最大的同位素, 如 Kr 和 Kr₂ 二聚物的研究局限于 Kr (84) 原子和二聚物 Kr₂ (84×2), 而 Kr 的各种同位素对其团簇的结构、振动频率和电离能的影响的研究, 至今尚未见报道, 本文将介绍 Kr 的同位素对它们的二聚物的特性影响的实验和理论研究.

1 实验

本实验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. 同步辐射来源于电子储存环波荡器, 通过一台 SGM 单色仪进行色散, 选取实验使用的真空紫外辐射波段. SGM 单色仪配备有三块光栅 (1250, 740 和 370 L/mm), 其能量覆盖范围为 7.5~124 eV. 实验采用 370 L/mm 的光栅, 能量覆盖范围为 7.5~22.5 eV, 光子能量分辨本领($E/\Delta E$)大于 5000, 能量误差小于 0.002 eV. 利用一块超环面反射镜将色散的同步辐射聚焦到电离室, 位于焦点处的同步辐射光子通量为 10^{12} photons/s. 并利用 Ar, Kr 和 Xe 的电离阈值对 SGM 单色仪进行了标定.

实验站由主实验真空室、真空系统、控制系统、计算机数据采集和处理系统组成. 主实验真空室包括差分室、束源室和电离室, 并配有相应的真空系统. 光束线的差分室配备有一台抽速 450 L/s 的分子泵, 用抽速 30 L/s 的罗兹泵和抽速 15 L/s 的机械泵各一台作为前级, 通过一根直径 3 mm 的差分管与电离室连接. 实验样品通过直径 70 μm 的喷嘴和直径 2 mm 的漏勺产生超声分子束, 经束源室进入电离室. 束源室配备有一台抽速 1500 L/s 的分子泵, 以一台 150 L/s 罗兹泵和 15 L/s 机械泵作为前级. 原子、分子和团簇的光电离研究在电离室进行^[8], 同样, 电离室配备有抽速 1500 L/s 的分子泵、70 L/s 的罗兹泵和 15 L/s 的机械泵各一台. 在未通入样品气体前, 束源室和电离室的真空度皆为 3×10^{-5} Pa 左右. 在通入样品气体后, 当停滞气压为 100~200 kPa 时, 束源室和电离室的真空度分别为 10^{-2} 和 10^{-3} Pa.

在电离室中, 同步辐射真空紫外光和分子束轴线垂直相交, 使得低温气体和团簇电离. 探测离子的反射飞行时间质谱仪的离子探测轴线垂直于光源和分子束所在的平面. 实验采用的自制浮地式反射飞行时间质谱仪, 主要由离子源区、漂移区、离子反射器和探测器四个部分组成, 离子飞行的长度为 1400 mm, 分辨本领大

于 1000. 在质谱仪中, 脉冲信号发生器(Pulse Generator, DG535, SRS)触发离子引出电场, 使光电离离子由电离区移动至加速区. 不同质量的离子在加速区中由相同的电压进行加速, 进入漂移区后自由飞行至离子反射器. 离子在反射器中获得能量补偿, 再自由飞行到达离子探测器——微通道板(Microchannel Plate, MCP), 被微通道板探测. 离子探测器收集到的离子信号经过前置放大器(Preamplifier, VT120C, EG&G, ORTEC)放大后, 由一个超快数据采集卡 P7888 (Multiscaler P7888, Fast ComTek, Germany)进行数据采集. 利用本实验装置, 固定光子能量, 可以得到离子的飞行时间质谱; 固定分子或者自由基的质量, 扫描光子能量, 可以得到不同物质组分的光电离效率谱(Photoionization efficiency spectroscopy, PIES), 实验中光子能量的扫描步长为 10 meV/step, 同时用一只硅光电二极管(SXUV-100, International Radiation Detectors, Inc.)监测光强变化, 进而对光电离效率谱进行归一化处理. 本实验中使用的 Kr 的纯度为 99.9%, 它的停滞气压为 100~200 kPa.

2 理论计算

实验采用 Gaussian-03^[9]程序对 Kr₂ 团簇进行了量化计算, 工作平台为 Pentium IV 个人电脑. 首先, 在 QCISD/cc-pVTZ, MP2(Full)/6-31G* 和 B3LYP/6-31G 水平上优化 Kr 和 Kr₂ 的结构, 计算它们的振动频率和电离能, 研究了 Kr 的同位素对这些参数的影响. 再用 QCISD, MP2(Full) 和 G2 方法^[10,11]计算 Kr, Kr⁺, Kr₂ 和 Kr₂⁺ 的总能量, 最后由此得出了 Kr 和 Kr₂ 的电离能, Kr₂ 和 Kr₂⁺ 的离解能.

3 结果和讨论

3.1 光电离质谱

实验过程中为了减少尺度大的 Kr 团簇的离解对 Kr 和 Kr₂ 的光电离效率谱的影响, 通过调节 Kr 的停滞气压, 使光电离质谱中观察到的团簇仅为 Kr₂. 在这个停滞气压下, 把同步辐射的光子能量固定在 14.6 eV, 得到了 Kr 和 Kr₂ 的光电离质谱(图 1a 和 1b). 图 1a 为 Kr 的单体的光电离质谱, 它给出了 Kr 的 6 个同位素(78, 80, 82, 83, 84 和 86)的质谱峰, 其中最高峰质荷比为 84, 对应的同位素丰度最高, 占 57.00%, 三组次高的谱峰, 质荷比分别为 82, 83, 86, 对应的同位素丰度都超过 10%. 图 1b 为 Kr 的二聚物 Kr₂ 的光电离质谱, 图中包含 Kr 同类同位素的二聚物(如 Kr₂, 84•84)和异类同位素的二聚物(如 Kr₂, 83•84), 其中质荷比 168 的峰值最大, 这主要是由于 ⁸⁴Kr•⁸⁴Kr 造成的, 其次是质荷比 166, 167 和

170 的谱峰, 主要由 ^{84}Kr 分别和三个质荷比超过 10% 的同位素(^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{86}Kr)的二聚物形成。

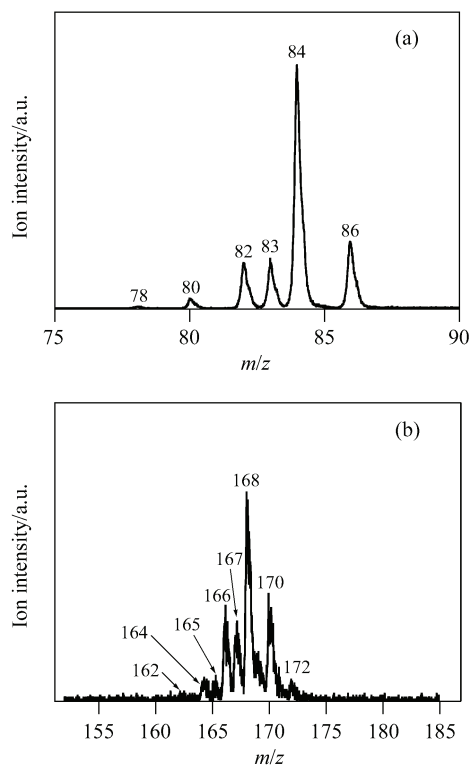


图1 Kr的单体(a)和Kr的同位素的二聚物(b)的飞行时间质谱图

Figure 1 Time of flight mass spectra for Kr monomer (a) and Kr isotope dimer (b)

3.2 光电离效率谱

当 Kr 原子的质荷比(m/z)分别固定在 86, 84, 83, 82, 80 和 78 时, 扫描同步辐射的光子能量, 可以得到 Kr 单体的各种同位素的光电离效率谱。图 2 给出了它们的光电离效率谱, 光子能量扫描范围为 13.8~14.6 eV, 扫描步长为 10 meV/step。在光电离阈值附近做了放大处理, 由此可以看出 Kr 丰量最大的同位素($m/z=84$)的电离能为 (13.97 ± 0.01) eV, 在我们的实验条件下, 其它 5 种同位素的电离能几乎与它相同。与之前的扫描过程类似, 选取质谱中观察到的 Kr 二聚物的谱峰, 将质荷比分别固定在 172, 170, 168, 167, 166, 165 和 164, 扫描同步辐射的光子能量, 可以得到 Kr 同位素二聚物的光电离效率谱。图 3 给出了它们的光电离效率谱, 其光子能量扫描范围为 12.6~14.6 eV, 扫描步长为 10 meV/step, 与前面相同。从图 3 可以看出对于质荷比为 168 的 Kr 的二聚物(主要为 $^{84}\text{Kr}_2$), 它的电离能为 (12.88 ± 0.01) eV, 其它 6 种同位素二聚物的电离能与它相近。

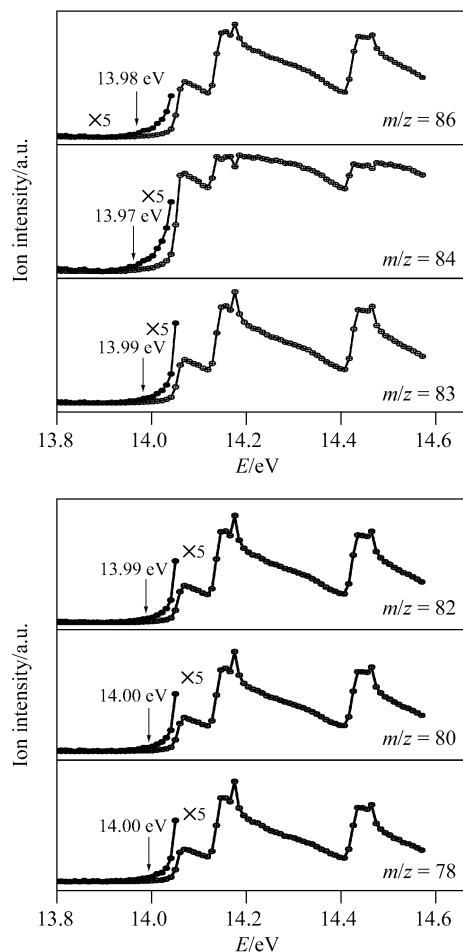


图2 Kr 的光电离效率谱

Figure 2 Photoionization efficiency spectroscopy of Kr

3.3 量子化学计算结果

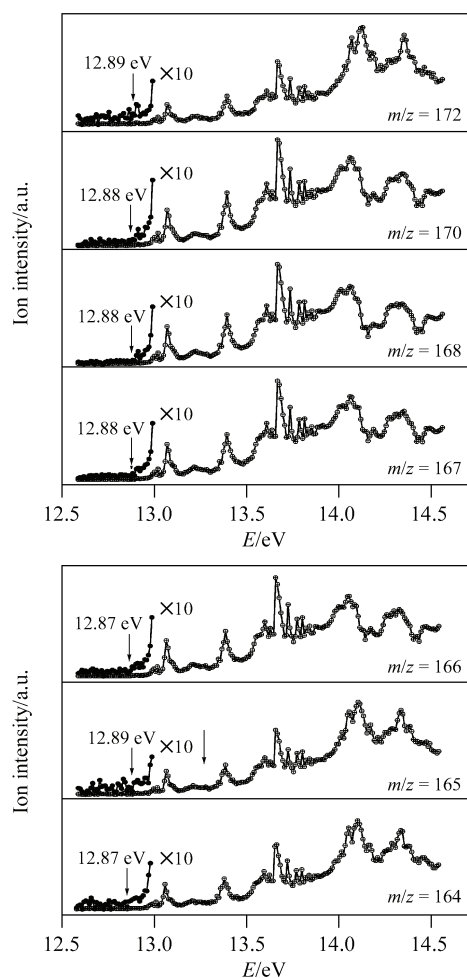
3.3.1 Kr_2 和 Kr_2^+ 的构型和振动频率

考虑到 Kr 的同位素效应, 利用 MP2(Full)/6-31G*, QCISD/cc-pVTZ 和 B3LYP/6-31G 优化 Kr_2 和 Kr_2^+ 的结构, 计算了它们的振动频率。表 1 给出了 Kr 的同类同位素二聚物的结构参数和振动频率, 异类同位素二聚体情况和其类似。

从表 1 可以看出, 利用相同的理论水平和基组进行计算时, 随 Kr 同位素的质荷比的增加, 二聚物的间距不发生变化, 而振动频率逐渐变小。

3.3.2 Kr 和 Kr_2 的电离能

考虑到 Kr 的同位素的因素, 在 MP2(Full)/6-31G* 和 QCISD/cc-pVTZ 水平上计算 Kr 和 Kr^+ 的能量, 并且把 Kr, Kr^+ , Kr_2 和 Kr_2^+ 的能量列入表 2 中, 由此计算出 Kr_2 和 Kr 的电离能(表 3)。从表 3 可以看出: 利用相同的理论水平和基组计算时, 随 Kr 的同位素质荷比的增加, Kr 的单体及其二聚物的电离能几乎不发生变化。

图3 二聚物 Kr₂ 的光电离效率谱Figure 3 Photoionization efficiency spectroscopy of Kr₂ dimer表1 Kr₂ 和 Kr₂⁺ 的构型和振动频率Table 1 Configuration and vibrational frequency of Kr₂ and Kr₂⁺

Species	MP2(Full)/6-31G*		QCISD/cc-pVTZ		B3LYP/6-31G	
	R/Å	ω/cm ⁻¹	R/Å	ω/cm ⁻¹	R/Å	ω/cm ⁻¹
Kr ₂ (164)	3.785	46.2308	4.3476	14.2157	3.9947	26.4918
Kr ₂ (166)	3.785	46.1369	4.3476	14.1721	3.9947	26.4108
Kr ₂ (168)	3.785	46.0011	4.3476	14.1296	3.9947	26.3317
Kr ₂ (172)	3.785	45.7327	4.3476	14.0473	3.9947	26.1871
Kr ₂ ⁺ (164)	2.7345	190.9361	2.7175	187.0087	2.9366	146.9695
Kr ₂ ⁺ (166)	2.7345	189.7865	2.7175	186.4370	2.9336	146.5200
Kr ₂ ⁺ (168)	2.7345	189.2187	2.7175	185.8787	2.9336	146.0814
Kr ₂ ⁺ (172)	2.7345	188.1147	2.7175	184.7943	2.9336	145.2291

用 G2 方法计算得到的 Kr (84), Kr⁺ (84), Kr₂ (168) 和 Kr₂⁺ (168) 的总能量 E_0 列于表 2 中。由此计算出中性的 Kr 的二聚物离解能为 0.0018 eV, 而 Kr 的中性二聚物的电离能为 12.8824 eV (表 2), Kr 的电离能为 14.0795 eV, 这些值与实验结果符合得比较好。同时由相应的总能量计算出 Kr 的二聚物离子的离解能为 1.1988 eV, 与中性的二聚物的离解能相比, 二聚物离子的结构更加稳定。

表2 用 QCISD, MP2(Full) 和 G2 方法计算的 Kr, Kr⁺, Kr₂ 和 Kr₂⁺ 的能量 (E/Hatree)Table 2 Energy (E/Hatree) of Kr, Kr⁺, Kr₂ and Kr₂⁺ calculated using QCISD, MP2(Full) and G2

Species	QCISD/cc-pVTZ	MP2(Full)/6-31G*	G2
Kr ₂ (164)	-5504.592248	-5498.737850	
Kr ₂ ⁺ (164)	-5504.122190	-5498.273538	
Kr ₂ (166)	-5504.592248	-5498.737851	
Kr ₂ ⁺ (166)	-5504.122191	-5498.273539	
Kr ₂ (168)	-5504.592248	-5498.737851	-5504.362006
Kr ₂ ⁺ (168)	-5504.122192	-5498.273540	-5503.888558
Kr ₂ (172)	-5504.592249	-5498.737851	
Kr ₂ ⁺ (172)	-5504.122195	-5498.273543	
Kr (82)	-2752.296027	-2749.368081	
Kr ⁺ (82)	-2751.784706	-2748.856730	
Kr (83)	-2752.296027	-2749.368081	
Kr ⁺ (83)	-2751.784706	-2748.856730	
Kr (84)	-2752.296027	-2749.368081	-2752.180970
Kr ⁺ (84)	-2751.784706	-2748.856730	-2751.663531
Kr (86)	-2752.296027	-2749.368081	
Kr ⁺ (86)	-2751.784706	-2748.856730	

表3 用 QCISD, MP2(Full) 和 G2 方法计算的 Kr 和 Kr₂ 的电离能 (IE/eV)Table 3 Ionization energy (IE/eV) of Kr and Kr₂ calculated using QCISD, MP2(Full) and G2

Species	QCISD/cc-pVTZ	MP2(Full)/6-31G*	G2	Exp.
Kr ₂ (164)	12.7902	12.6339		12.87
Kr ₂ (166)	12.7902	12.6339		12.87
Kr ₂ (168)	12.7902	12.6339	12.8824	12.88
Kr ₂ (172)	12.7901	12.6338		12.89
Kr (82)	13.9130	13.9138		13.99
Kr (83)	13.9130	13.9138		13.99
Kr (84)	13.9130	13.9138	14.0795	13.97
Kr (86)	13.9130	13.9138		13.98

4 结论

利用超声分子束技术、同步辐射和反射式飞行时间质谱仪得到了 Kr 和 Kr₂ 的光电离质谱和它们的光电离效率谱。在光电质谱中, 观察到 Kr 的 6 个同位素 ($m/z = 78, 80, 82, 83, 84, 86$), Kr 的同位素二聚物的飞行时间质谱 ($Kr_2, 162, 164, 165, 166, 167, 168, 170, 172$)。从光电效率谱中, 确定了 ⁸⁴Kr 和 ¹⁶⁸Kr₂ 的电离能, 其它同位素单体和二聚物的电离能分别与 ⁸⁴Kr 和 ¹⁶⁸Kr₂ 的电离能非常接近。利用 MP2(Full)/6-31G*, QCISD/cc-pVTZ 以及

B3LYP/6-31G 方法优化了 Kr_2 的结构, 计算了它们的振动频率和它们的电离能, 研究了 Kr 的同位素对这些参数的影响. 计算结果表明: 使用相同的理论水平和基组计算时, 随着 Kr 的同位素质荷比的增加, 振动频率逐渐变小, 二聚物的间距不变, 电离能几乎相同. 与此同时, 用 G2 方法计算了 Kr (84) 和 Kr_2 (168) 的电离能, 它们的电离能的理论值与实验结果符合得比较好; Kr_2^+ 的离解能的理论值(1.1988 eV)与参考文献^[1]中的实验结果(1.13 eV)比较一致.

References

- 1 Pratt, S. T. P.; Dehmer, M. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 533.
- 2 Norwood, K.; Luo, G.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4689.
- 3 Gantefor, G.; Broker, G.; Holb-Krappe, E.; Ding, A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7972.
- 4 Ma, N. L.; Li, W. K.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3617.
- 5 Ha, T. K.; Rupper, P.; Wueest, A.; Merkt, F. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 827.
- 6 Yoshii, H.; Tsukamoto, K.; Hayaishi, T.; Aoto, T.; Ito, K.; Morioka, Y. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 184303.
- 7 Bonhommeau, D.; Bouissou, T.; Halberstadt, N. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 164308.
- 8 Wang, S. S.; Kong, R. H.; Shan, X. B.; Zhang, Y. W.; Sheng, L. S.; Wang, Z. Y.; Hao, L. Q.; Zhou, S. K. *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 415.
- 9 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. 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, 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.; Adam, 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. *Gaussian 03*, Revision B.03, Pittsburgh PA, **2003**.
- 10 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- 11 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.

(A0711231 LI, L. T.; ZHENG, G. C.)