

范德瓦尔斯分子 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 外部振动的共振双光子电离光谱

胡义华 詹业宏 王小涓 李佑周 陆文云 杨世和

(广东工业大学数理系, 广州 510090) (香港科技大学化学系, 香港)

摘 要 利用单色共振双光子电离光谱技术研究了 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 与 Ar 形成的范德瓦尔斯分子 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 电子态跃迁 ($S_1 \leftarrow S_0$) O_0^0 带附近的光谱, 观察到了许多谱带。分析表明, 这些谱带, 除来自于甲基 CH_3 内转动跃迁外, 都可以归属为 Ar 相对于 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 的振动跃迁。在用三维谐振子波函数线性组合作为基和伦纳德-琼斯作用势的基础上, 借助量子力学方法计算了 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子中范德瓦尔斯振动的能级, 计算结果支持了光谱的归属。

关键词 共振双光子电离, 光谱, 范德瓦尔斯分子。

1 引 言

芳香化合物分子与惰性气体原子形成的弱成键范德瓦尔斯分子已成为研究分子间相互作用的典型代表。Mons 等人^[1, 2]研究了单取代苯衍生物分子(φX , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$)与惰性气体原子($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)形成的范德瓦尔斯分子的共振双光子电离光谱 ($S_1 \leftarrow S_0$), 讨论了 Rg 相对于 φX 分子的三个范德瓦尔斯振动以及取代原子或集团(X)对范德瓦尔斯振动的影响。有关双取代苯衍生物(φX_2)与惰性气体原子形成范德瓦尔斯分子的光谱及特性报道并不多。据知, 研究最为详细的是 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 分子^[3]。对 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 分子的电子激发态 S_1 , Ar 原子沿两个 F 原子连线方向(X 轴)弯曲振动第一泛频跃迁(b_{x0}^2)为 50.6 cm^{-1} , 但未观察到该振动的基频跃迁(b_{x0}^1)光谱; Ar 沿垂直于两个 F 原子连线方向(Y 轴)的弯曲振动基频跃迁(b_{y0}^1)频率是 33.7 cm^{-1} , 这一跃迁是非夫兰克-康登跃迁。它是由于电子运动和范德瓦尔斯振动间的耦合所致。Ar 沿垂直于环面方向(Z 轴)伸缩振动的基频跃迁(S_{z0}^1)的频率是 41.6 cm^{-1} 。

当 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 分子变为 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子时, 相应的三个范德瓦尔斯振动的有效折合质量^[1]变化也很小。因此, 由范德瓦尔斯振动跃迁频率的变化, 可以直接探讨 CH_3 取代 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 中的一个 F 后, 范德瓦尔斯作用势能面的变化。范德瓦尔斯分子的对称性由 C_{2v} 降低为 C_s , 可以预料 CH_3 取代 F 后 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子能观察到较强的基频跃迁(b_{x0}^1)。在 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 分子 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子态跃迁 O_0^0 带附近 $0 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ 范围, CH_3 内转动谱仅在 $+13.6 \text{ cm}^{-1}$ 、 52.9 cm^{-1} 两处存在, 且 $+13.6 \text{ cm}^{-1}$ 处的谱非常弱^[4], 故在此范围内探测 $p\text{-}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 中的 Ar 相对于 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 的范德瓦尔斯振动是适宜的。本文利用共振双光子电离光谱技术来探讨 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 中范德瓦尔斯振动, 以揭示 Ar 与 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 间的相互作用。

2 实 验

实验装置参见文献[5, 6], 这里仅对实验过程作一简述。混合气体 Ar/He(0.03:1) 流过 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 液体, 然后经过 0.5 mm 脉冲喷嘴形成范德瓦尔斯分子簇 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots (\text{Ar})_n$ 。实验中, 通过调整喷嘴的脉冲电流的大小, 来达到基本上只形成两体的 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子, 以排除多体碎片对 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子光电离光谱的影响。分子束经直径 2 mm 的漏勺准直, 进入一个反射式飞行时间质谱仪的探测区。反应室和飞行区由两个扩散泵维持高真空, 典型背景真空分别为 1.33×10^{-4} Pa 和 6.0×10^{-5} Pa。在离子飞行区有一个脉冲质量选择门, 该质量门对于减小非常强的单体离子信号是很有用的。它避免了单体离子信号引起的微通道板探测器的饱和, 从而提高 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 离子的灵敏度。

形成的 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 分子由准分子泵浦染料激光器(Lamda LPX200i/LPD 300) 经 I 类匹配的 BBO 晶体倍频的激光共振双光子电离。所用的染料是 Coumain 540A, 每个脉冲激光能量在 0.3~1 mJ 范围, 激光线宽大约是 0.3 cm^{-1} 。范德瓦尔斯离子由反射式飞行时间质谱仪(R. M. Jordan Company) 检测。脉冲电信号由瞬态记录仪(中国科技大学制造) 数值化后送 PC486 计算机处理。通常, 每个激光波长点经过 50 个激光脉冲平均。

3 范德瓦尔斯振动能级的计算

Brocks 和 Koeven^[7] 提出了用线性组合三维谐振子波函数为基的方法(LCHOP) 来计算原子与大分子形成的络合物的范德瓦尔斯振动能级。在仅考虑纯范德瓦尔斯振动情况下, 原子与分子间的范德瓦尔斯振动的有效哈密顿算符可表示为^[7]

$$H_{\text{int}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(\mathbf{d}) + \frac{1}{2} \sum_i I_i^{-1} l_i^2 + V_{\text{int}}(\mathbf{d}) \quad (1)$$

式中, μ 为原子和分子的折合质量($\mu = mM/(m+M)$); \mathbf{d} 为原子相对于分子的质心位矢; I_i 为分子的主转动惯量的分量; l_i 为原子空间轨道角动量的分量, 它由下式定义

$$l_i = \frac{\hbar}{i} \left(d_j \frac{\partial}{\partial d_k} - d_k \frac{\partial}{\partial d_j} \right), \quad (i = x, y, z; i, j, k \text{ cyclic});$$

$V_{\text{int}}(\mathbf{d})$ 为原子与分子之间的相互作用势, 当两者相距无限时, 其值为零。(1) 式可用线性组合三维谐振子波函数为基的方法来求其本征值和本征函数, 即(1) 式的本征函数可表示为

$$\Psi(n)(d_x, d_y, d_z) = \sum_{k, l, m=0}^{K_{\text{max}}, L_{\text{max}}, M_{\text{max}}} C_{k, l, m}^{(n)} K_k(d_x) L_l(d_y) M_m(d_z) \quad (2)$$

这里 n 为不同范德瓦尔斯振动能级的标记, 其中基函数 $K_k(d_x)$ 、 $L_l(d_y)$ 、 $M_m(d_z)$ 取谐振子的本征函数, 例如 $K_k(d_x)$ 形式如下

$$K_k(d_x) \equiv k_k(x) = \gamma_x^{1/2} (\pi^{1/2} 2^k k!) \exp(-\gamma_x^2 x^2 / 2) H_k(\gamma_x x) \quad (3)$$

这里 $x = d_x - d_x^e$, $\gamma_x = (\mu \omega_x)^{1/2}$, d_x^e 和 ω_x 是常数, $H_k(\gamma_x x)$ 是厄密多项式。三维振子波函数是以点 \mathbf{d}^e 为中心的, 在计算中是取范德瓦尔斯势能的最小点; 参数 ω_x 、 ω_y 、 ω_z 具有频率的量纲,

计算中它是可调的,以使能级计算值收敛于实验值、基函数的数目达到最小为准。

在三维谐振子的波函数的基矢中,动能算符矩阵元借助产生算符和湮灭算符^[8]可以解析表示,势能算符矩阵元通过高斯-厄密积分^[9]进行数值计算。

惰性气体原子和分子间的相互作用势可以取为伦纳德-琼斯原子-原子作用势的和,这种势的计算结果与实验值较吻合^[7]。因此,Ar 原子与 p-C₆H₄FCH₃ 分子间作用势可表为

$$V_{\text{int}}(\mathbf{d}) = \sum_{i=1}^{15} 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^6 \right] \quad (4)$$

式中 r_i 为 Ar 原子与 p-C₆H₄FCH₃ 分子中各原子的距离, ϵ_i 和 σ_i 为伦纳德-琼斯势的参数,其值见表 1。电子基态 (S_0) 的参数取自文献[10]; 电子激发态 (S_1)、Ar 和 H、F 两原子的作用参数取得与基态的值一样,而 Ar 和 C 原子的作用参数是通过 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁 \bar{O}^0 带谱线的移动和范德瓦尔斯的伸缩振动频率来决定的。p-C₆H₄FCH₃ 分子的结构用高斯 94 程序包计算求得,同时获得该分子的三个转动常数 A_x 、 A_y 、 A_z 分别为 0.183 cm^{-1} 、 0.047 cm^{-1} 、 0.038 cm^{-1} 。计算中,取 $K_{\text{max}} = 8$ 、 $L_{\text{max}} = 8$ 、 $M_{\text{max}} = 6$,对每个坐标数值积分取 20 个格点,发现取参数 $\omega_x = 3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_y = 3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_z = 35 \text{ cm}^{-1}$ 较为合适。由上法和势能面计算求得的 p-C₆H₄FCH₃...Ar 的电子激发态 S_1 的 \bar{O}^0 带附近 ($0 \sim +70 \text{ cm}^{-1}$ 范围),三个范德瓦尔斯振动跃迁频率的结果列在表 2 中。

Table 1. Parameters used to calculate atom-atom potentials for the ground and excited states of p-C₆H₄FCH₃...Ar complex

atom-atom pair	ground state		excited state	
	σ/cm	ϵ/cm^{-1}	σ/nm	ϵ/cm^{-1}
C-Ar	0.3420	40.00	0.3340	43.50
H-Ar	0.3210	33.00	0.3210	33.00
F-Ar	0.3520	81.00	0.3520	81.00

Table 2. Experimental and calculated frequencies of van der Waals bands and assignment of the spectra for complex p-C₆H₄FCH₃...Ar in the excited state S_1

$\Delta v_{\text{exp}}(S_1) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta v_{\text{cal}}(S_1) / \text{cm}^{-1}$	assignment	$\Delta v_{\text{exp}}(S_1) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta v_{\text{cal}}(S_1) / \text{cm}^{-1}$	assignment
14.6	14.2	b_{x0}^1	54.7		CH ₃ rot.
21.4	22.0	b_{y0}^1	56.7	58.4	$S_{z0}^1 b_{x0}^1$
28.2	27.8	b_{x0}^2	68.3	69.8	$S_{z0}^1 b_{x0}^2$
35.3	34.7	$b_{x0}^1 b_{y0}^1$	78.2		CH ₃ rot.
40.8	39.8	b_{x0}^3	107.9		CH ₃ rot.
42.8*	43.1*	S_{z0}^1	143.4		11_0^1
48.2*	46.5*	b_{y0}^2			

* Fermi resonant energy level.

4 结果与讨论

p-C₆H₄FCH₃...Ar 共振双光子电离光谱如图 1 所示。在 p-C₆H₄FCH₃...Ar 分子的单色共振电离光谱中,可能有来自较大的范德瓦尔斯分子 p-C₆H₄FCH₃...Ar_n 碎片的影响。实验中仔细地调整了喷嘴条件,以减小大范德瓦尔斯分子的形成。在浓度比为 $0.03 \cdot 1(\text{Ar}/\text{He})$ 的条件下,来自于 p-C₆H₄FCH₃...Ar_n 分子的信号几乎为零。所以图 1 的谱线应全部来自 p-

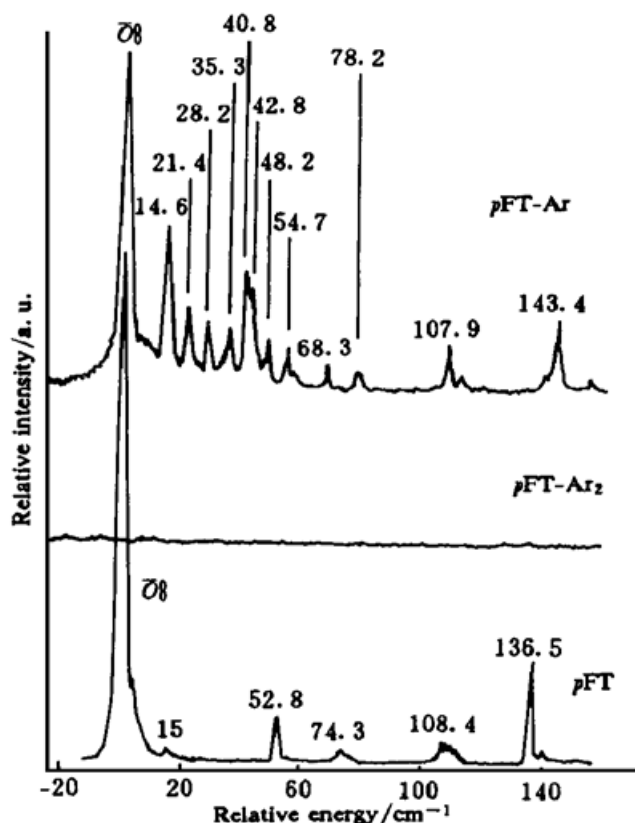


Fig. 1 Resonant two-photon ionization (R2PI) spectrum of $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ and that of the monomer $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ in the spectral region of O_0^0 and \bar{O}_0^0 ($S_1 \leftarrow S_0$). The horizontal axis is scaled to the $O_0^0(S_1 \leftarrow S_0)$ band frequency of $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ (36859.9 cm^{-1}). The \bar{O}_0^0 band of $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ is red shifted by 33 cm^{-1} relative to that of the monomer

$\text{C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 的跃迁。

分析表明, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 的 \bar{O}_0^0 带位置相对于单体 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 的 O_0^0 带红移 33 cm^{-1} , 红移表明电子激发态 (S_1) 的范德瓦尔斯键要比基电子态 S_0 强。比较图 1 中的光谱可以看出: 在 $0 \sim +70 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 增加了 14.6 cm^{-1} 、 21.4 cm^{-1} 、 28.2 cm^{-1} 、 35.3 cm^{-1} 、 40.8 cm^{-1} 、 42.8 cm^{-1} 、 48.2 cm^{-1} 、 68.3 cm^{-1} 多条谱线。显然, 它们应涉及 Ar 的范德瓦尔斯振动跃迁。 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 具有 C_s 对称性。在三个范德瓦尔斯振动中, Ar 沿 F 和 CH_3 连线方向 (X 轴) 的弯曲振动 (b_x) 和沿垂直于环面方向 (Z 轴) 的伸缩振动 (S_z) 是全对称 (a') 的, 振动跃迁的选择定则 $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; 而沿垂直于连线方向 (Y 轴) 的弯曲振动 b_y 是反对称 (a'') 的, 振动跃迁选择定则应是 $\Delta v = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ 。可以预料 b_{x0}^1 、 S_{z0}^1 应是较强的谱线。参照文献 [1~3] 给出的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X} \dots \text{Ar}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$) 和 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 的三个 Ar 振动频率和各振动的有效折合质量^[1], 可以推测 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 的三个 Ar 振动频率应有 $\nu_x < \nu_y < \nu_z$, 而且 $\nu_z \sim 43 \text{ cm}^{-1}$ 。根据上述讨论和前面理论上已算出的 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 中的 Ar 的振动跃迁频率 (见表 2), 认为 14.6 cm^{-1} 、 28.2 cm^{-1} 应归属为 b_{x0}^1 、 b_{x0}^2 跃迁。 21.4 cm^{-1} 、 35.3 cm^{-1} 则归属于 b_{y0}^1 、 $b_{x0}^1 b_{y0}^1$ 跃迁。这里值得提出的是 b_{y0}^1 、

$b_{x0}^1 b_{y0}^1$ 两个跃迁, 并不满足刚性分子振动选择定则, 它们是电子运动与范德瓦尔斯振动耦合所引起的跃迁。这一耦合在 Ar 与苯的衍生物形成的范德瓦尔斯分子中较为普遍地存在^[3, 11]。倾向于把 40.8 cm^{-1} 、 42.8 cm^{-1} 、 48.2 cm^{-1} 三条谱线归属为 b_{x0}^3 、 S_{z0}^1 、 b_{y0}^2 跃迁。这是因为从文献 [1~3] 光谱报道来看, 涉及 S_{z0}^1 跃迁的谱线都很强。从图 1 看, 就位置和强度而言, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ 的 S_{z0}^1 跃迁只可能是 40.8 cm^{-1} 或 42.8 cm^{-1} 。而根据 b_{x0}^1 、 b_{x0}^2 (14.6 cm^{-1} 、 28.2 cm^{-1}) 谱线位置和理论计算值, 有理由将 40.8 cm^{-1} 的谱线归属为 b_{x0}^3 跃迁, 而 42.8 cm^{-1} 的谱线则归属为 S_{x0}^1 的跃迁。谱线 48.2 cm^{-1} 超过 b_{y0}^1 (21.4 cm^{-1}) 位置的两倍, 理论计算分析表明这是由于电子激发态 (S_1) 中 Ar 的两个振动能级 (b_y^2 、 S_z^1) 非常接近, 导致两能级耦合 (费米共振), 从而使 b_{y0}^2 的跃迁蓝移。对于 56.7 cm^{-1} 、 68.3 cm^{-1} 两条谱线, 根据 b_{x0}^1 、 S_{z0}^1 两带的位置和理论计算, 可以合理地归属为 $S_{z0}^1 b_{x0}^1$ 、 $S_{z0}^1 b_{x0}^2$ 。其它谱应归属 CH_3 的内转动跃迁 (见表 2)。

从上述光谱归属和文献 [3] 对 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 的光谱归属可以看出, 当 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 中的一个 F 原子由 CH_3 取代后, 沿平行于环面方向上的两个范德瓦尔斯弯曲振动频率变化

比较大 (X 方向的 b_{x0}^1 跃迁: $25.3 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 14.6 \text{ cm}^{-1}$; Y 方向的 b_{y0}^1 跃迁: $33.7 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 21.4 \text{ cm}^{-1}$), 两个方向上减少都超过 30%; 而沿垂直于环面方向上的伸缩频率则变化较小 (Z 方向的 S_{z0}^1 跃迁: $41.6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 42.8 \text{ cm}^{-1}$)。当 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 中的一个 F 原子由 CH_3 取代后, Ar 相对于 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ 分子的三个范德瓦尔斯振动的有效折合质量变化非常小。结果显示: 当 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \dots \text{Ar}$ 中的一个 F 原子由 CH_3 取代后, Ar 与分子的相互作用势能面沿平行环面的方向上有很大的变形, 而沿垂直于环面的方向上势能面基本没有改变。

参 考 文 献

- [1] M. Mons, J. L. Calve, F. Piuze *et al.*, Resonant two-photon ionization spectra of the external vibrational modes of the chlorobenzene-, phenol-, and toluene-rare gas (Ne, Ar, Kr, Xe) van der Waals. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(4) : 2155~ 2164
- [2] E. J. Bieske, M. W. Rainbird, L. M. Atkinson *et al.*, Stretch-bend coupling between van der Waals modes in the S_1 state of substituted benzene-Ar_n complexes. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(2) : 752~ 761
- [3] R. Sussmann, H. J. Neusser, The van der Waals rovibronic spectrum of p -difluorobenzene-Ar up to 125 cm^{-1} intermolecular energy: Assignment and character of van der Waals modes. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**(8) : 3055~ 3063
- [4] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, Internal rotation of the methyl group in the electronically excited state: o -; m -; and p -fluorotoluene. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(26) : 5617~ 5625
- [5] Yihua Hu, Wenyun Lu, Shihe Yang, Resonant two-photon ionization spectra the van der Waals complexes $\text{C}_6\text{H}_5\text{X} \dots \text{N}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(13) : 5305~ 5312
- [6] Wenyun Lu, Yihua Hu, Zhenyang Lin *et al.*, Two-photon ionization studies of binary aromatic van der Waals clusters: Benzene... chlorobenzene and (chlorobenzene)₂. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(22) : 8843~ 8851
- [7] G. Brocks, D. V. Koeven, The calculation of van der Waals vibrational and rotational states of atom-large molecule complexes with Ar-fluorene as an example. *Mol. Phys.*, 1988, **63**(6) : 999~ 1019
- [8] D. Huber, Energies of vibrating and rotating molecules by ladder operators. *Int. J. Quant. Chem.*, 1985, **28** : 245~ 267
- [9] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions* (National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, 1980), chap. 2
- [10] M. Coreno, S. Piccirillo, A. G. Guidoni *et al.*, R2PI detection and spectroscopy of van der Waals complexes of 4-fluorostyrene with rare gas. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **236**(4) : 580~ 586
- [11] P. Maxton, M. W. Sohaeffler, S. M. Ohline *et al.*, The Raman vibronic activity of intermolecular vibrations in aromatic-containing complexes and clusters. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(10) : 8391~ 8409

Resonant Two-Photon Ionization Spectra of External Vibrations of the van der Waals Complex $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$

Hu Yihua¹ Zhan Yehong¹ Wang Xiaojuan¹
Li Zuozhou¹ Lu Wenyun² Yang Shihe²

[¹, Department of Mathematics & Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090]
[², Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong]

(Received 13 December 1996)

Abstract Resonant two-photon ionization spectrum of $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3 \dots \text{Ar}$ through the $S_1 \leftarrow S_0$ transition revealed a number of bands near the origin $\bar{0}_0^0$ band, and all these bands except for those due to the internal rotational transitions of the CH_3 group are assigned to the low-frequency external vibrations. Quantum calculations using the method of linear-combination of three-dimensional harmonic oscillator products were carried out to assist the spectral assignments.

Key words resonant two-photon ionization, spectra, van der waals complex.