

N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态的光解动力学研究*

徐海峰 李奇峰 周晓国 戴静华 刘世林[†] 马兴孝

(中国科学院选键化学研究实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(2003 年 7 月 24 日收到; 2003 年 10 月 13 日收到修改稿)

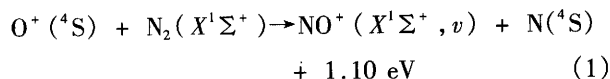
用一束波长为 360.55nm 的激光, 通过 N_2O 分子的(3+1)共振多光子电离(REMPI)过程制备纯净且布居完全处于 $X^2\Pi(000)$ 态的母体离子 N_2O^+ , 然后用另一束波长在 275—328nm 范围内的可调谐激光将制备的 N_2O^+ 离子激发至预解离电子态 $A^2\Sigma^+$. 实验发现, 由于解离碎片 NO^+ 所具有的一定的反冲速度, 其 TOF 质谱峰明显比 N_2O^+ 母体宽. 通过分析 NO^+ 碎片 TOF 质谱峰形状, 得到了解离产物的总平均平动能 $\langle E_T \rangle$; 通过考察 $\langle E_T \rangle$ 随光解能量的变化, 发现光解能量在 32000cm^{-1} 附近约 250cm^{-1} 的变化范围内, $\langle E_T \rangle$ 值由约 8000cm^{-1} 突然减小至约 1600cm^{-1} . 通过分析, 在光解能量小于 32000cm^{-1} 的区域, 解离通道为 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$; 而在光解能量大于 32000cm^{-1} 的区域, 另一个具有较高解离限的解离通道, $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$, 开启并完全取代 $N(^4S)$ 通道成为解离的惟一通道. 根据实验结果, 对在所研究的光解能量范围内的 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态预解离机理进行了探讨.

关键词: N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态, TOF 质谱峰, 预解离机理

PACC: 3380G, 8250G, 3320L

1. 引 言

在地球大气电离层中, 有一个非常重要的离子分子反应^[1-2],



实验^[1]和理论^[2]研究表明, $N_2O^+(A^2\Sigma^+)$ 是这个离子分子反应的中间产物. 因此, 对于 N_2O^+ 离子的研究, 尤其是第一电子激发态 $A^2\Sigma^+$ 的光解离动力学研究, 一直受到广泛的关注^[3-16].

前人的研究结果表明^[3-6], N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态只有少数几个低振动能级有荧光发射, 而且除振动基态(000)荧光量子产率为 1, 不存在解离外, 其他振动能级都存在解离过程. 能级寿命的理论^[7,8]和实验^[9-11]研究表明, $A^2\Sigma^+$ 态是一个预解离态. 文献已报道的关于 $A^2\Sigma^+$ 态光解离的研究主要集中在(300)以下的振动能级, 解离的主要产物为 $NO^+(X^1\Sigma^+, v) + N(^4S)$ ^[12-16]. Larzilliere 等人^[12,13]利用快速离子束激光光谱(FIBLAS)方法对(100)能级、以及 Viard 等人^[14]利用光电子-离子符合(PEPICO)方法对

(100), (001)和(200)等能级的光解离研究表明, 碎片 NO^+ 离子的最大振动分布位于 $v = 4$ 或 5. 但是, 对于(300)能级, Viard 等人^[14]发现该处的碎片平动能分布明显变窄, 这与其他较低振动能级对应的碎片平动能分布有明显的不同. 他们认为, $A^2\Sigma^+$ 态在此能级的解离通道有两种可能性, 即 $NO^+(X^1\Sigma^+, v = 8, 9) + N(^4S)$ 或 $NO^+(X^1\Sigma^+, v = 0, 1) + N(^2D)$, 但由于缺少更多的实验数据而无法确定. 此外, 一些研究小组^[8, 14-16]利用理论计算探讨了 $A^2\Sigma^+$ 态 N_2O^+ 离子生成 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$ 的解离机理. 普遍认为, $A^2\Sigma^+$ 态的预解离过程分为两步, 即 $A^2\Sigma^+$ 态首先与四重态 $1^4\Pi$ 通过自旋-轨道耦合, 随后, $1^4\Pi$ 态再与排斥态 $1^4\Sigma^-$ 相互作用, 沿 $1^4\Sigma^-$ 态解离生成 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$. 由于 $A^2\Sigma^+$ 与 $1^4\Pi$ 电子态势能曲线的交叉位置在 $A^2\Sigma^+$ 态(000)和(100)能级之间, 造成 $A^2\Sigma^+$ 态除振动基态(000)外所有的振动能级都发生解离^[15].

尽管前人对 $A^2\Sigma^+$ 态低振动能级的解离过程已有广泛的研究, 但是对于高振动能级的预解离行为, 以及除 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$ 之外其他光解通道的解离机理的研究, 至今仍鲜有报道. 为此, 本文利用

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 G1999075304)和国家自然科学基金(批准号 20273063)资助的课题.

[†]E-mail: sliliu@ustc.edu.cn; 电话: 0551-3602323.

中性 N_2O 分子的 $(3+1)$ 共振增强多光子电离 (REMPI) 过程制备纯净且布居单一的母体离子 N_2O^+ , 再用另一束可调谐激光将母体离子激发至 $A^2\Sigma^+$ 态. 通过对光解碎片平动能的分析, 我们认为当激发能量增加到约 32000cm^{-1} 时, 光解通道 NO^+ ($X^1\Sigma^+$) + $N(^2D)$ 开启并成为解离的主要产物. 由于本工作中所激发的 $A^2\Sigma^+$ 态振动能级是迄今最多的, 因此可以对 $A^2\Sigma^+$ 态更多高振动能级的预解离行为进行研究, 从而可以对 $A^2\Sigma^+$ 态的预解离机理进行较为深入的探讨.

2. 实 验

实验装置包括脉冲分子束系统、脉冲激光系统和自制的时间飞行 (TOF) 质谱仪组成. 详见文献 [17, 18].

滞止压力为 $2 \times 10^5\text{Pa}$ 、浓度比为 1/10 的 N_2O/He 混合气在配气装置中混合均匀后, 经一个喉道直径为 0.5mm 的脉冲喷嘴 (general valve) 喷出进入真空腔体. 喷嘴的开启时间宽度小于 $200\mu\text{s}$, 其位置距激光-分子束作用点约 5cm. 真空腔体由束源室和电离室组成, 其真空抽运系统由两台抽速分别为 70L/s 和 15L/s 的机械泵 (2X-70 型和 2X-15 型, 成都南光) 和两台抽速为 1500L/s 的涡轮分子泵 (F-400 型, 成都南光) 组成. 静态 (不进气) 条件下, 束源室和电离室的真空度分别约为 $9 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 和 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 动态 (进气) 条件下, 真空度分别约为 $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 和 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$.

一台 Nd:YAG (PRO-190 型, Spectra Physics) 激光器输出的线偏振二倍频激光 (532nm, 能量约 470mJ/pulse) 同时抽运两台染料激光器. 其中一台染料激光器 (PRSC-LG-18 型, Sirah) 的激光输出经 KD^*P 晶体倍频, 由一个焦距为 30cm 的石英透镜聚焦后, 进入腔体内激光-分子束作用区, 作为电离光, 通过 N_2O 分子的 $(3+1)$ REMPI 过程制备母体离子 N_2O^+ . 电离光波长固定在 360.55nm, 脉冲能量控制在约 3mJ, 在此实验下, 电离过程不产生任何碎片离子, 而且母体离子完全布居在基电子态的基振动能级, 即 $X^2\Pi_{1/2,3/2}(000)^{[19]}$. 另一台染料激光器 (PRSC-LG-24 型, Sirah) 的激光输出经 KD^*P 晶体倍频, 由一个焦距为 60cm 的石英透镜收束后, 与电离光相向进入腔体, 作为光解光, 将母体离子激发至预解离态 $A^2\Sigma^+$. 光解光的脉冲能量控制在 1—2mJ, 其波长扫

描由一个 A/D 转换器 (SR245 型, Stanford Research System) 发出的触发信号控制. 光解光和电离光在空间上严格重合, 时间上通过光路延迟约 10ns. 扫描时, 光解光的能量被同步监测, 同时, 用空心阴极灯 Ne 原子谱线实时校正染料激光波长.

电离产生的母体离子 N_2O^+ 和解离生成的碎片离子经电场引出、加速后, 沿长度为 32cm 的时间飞行 (TOF) 管飞行, 最后被微通道板 (MCP) 接收. MCP 的输出信号由 Boxcar 平均器 (SR250 型, Stanford Research System) 平均 30 次后送入计算机中记录, 通过监测离子信号强度随光解光波长的变化, 可获得 N_2O^+ 的光碎片激发谱 (PHOFEX). 同时送入 Boxcar 平均的还有用于实时校正波长的 Ne 灯信号和同步监测的激光能量信号. 若记录飞行时间质谱, 则将 MCP 输出的离子信号直接接入一台存储示波器 (400MHz, TDS380, Teltronix) 中.

3. 结果和分析

3.1. 碎片 NO^+ 的 PHOFEX 光谱

在我们所研究的光解波长范围内, 观测到的碎片离子主要是 NO^+ , 只是在光解波长小于 282.7nm ($\sim 35370\text{cm}^{-1}$) 时, 出现了另一个微弱的碎片离子 N_2^+ . 通过调节光解光和电离光之间时间延迟和相对空间位置, 证实了 NO^+ 碎片来自光解光作用的母体离子 N_2O^+ 的解离. 这样, 通过检测解离碎片 NO^+ 信号强度随光解光波长的变化, 得到了 278—328nm ($30500—36000\text{cm}^{-1}$) 波长范围内 N_2O^+ 的光碎片激发谱 (PHOFEX), 如图 1 所示. 图中的光谱强度已对光解光强度进行了归一化处理. 为改善信噪比, 在相同的实验条件下, 每个光谱段经多次重复并累加平均.

考虑到 $A^2\Sigma^+$ 态 v_1 和 v_2 模之间的 Fermi 共振相互作用, 通过对有效哈密顿矩阵对角化, 并利用最小二乘法拟合实验数据, 图 1 的 PHOFEX 谱可以很好地归属为 N_2O^+ 离子的 $A^2\Sigma^+(P[i]) \leftarrow X^2\Pi_{1/2,3/2}(000)$ 电子跃迁. 这说明碎片 NO^+ 来自 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态的解离. 图 1 注出了光谱标识的结果, 其中符号 P 代表振动能级簇量子数, $P = 2V_1 + V_2 + 4V_3$, i 为该振动能级簇包含的能级按能量递增的顺序排列的序号^[20]. 在我们观测到的跃迁谱带中, 绝大多数是前人未观测到的. 通过对 PHOFEX 光谱

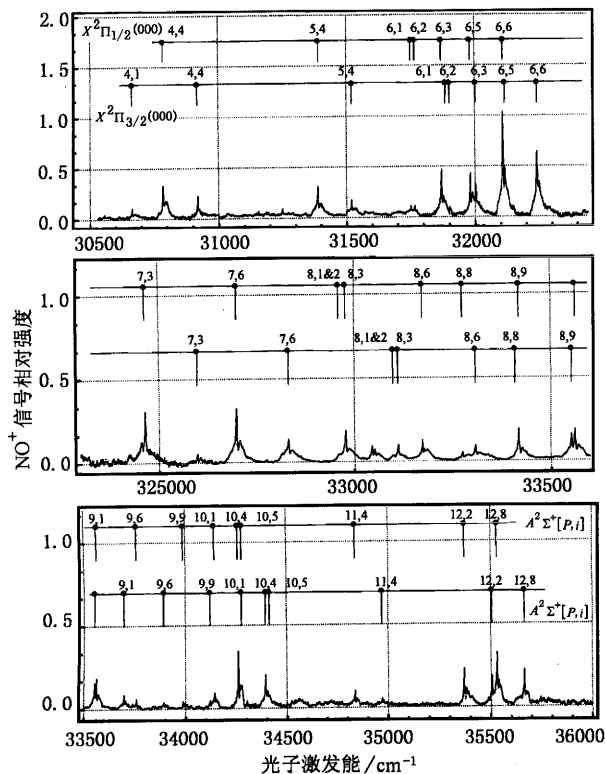


图 1 30500 cm^{-1} —36000 cm^{-1} 范围内碎片 NO^+ 的 PHOFEX 光谱及其标识,符号 $P[i]$ 的含义见文中说明

的标识,获得了 $A^2\Sigma^+$ 态较准确和全面的分子光谱常数.有关光谱研究的工作我们将在另文中详细叙述.

需要指出的是,在光谱中观察到 $X^2\Pi(000)$ 至 $A^2\Sigma^+$ 态 P 为奇数的能级跃迁.由于 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态和 $X^2\Pi$ 态皆为线性构型,零级近似下 $X^2\Pi(000)$ 至 $A^2\Sigma^+$ 态 P 为奇数(弯曲振动量子数 V_2 为奇数)的能级跃迁应该是禁阻的.前人的研究中也曾观测到此类的禁阻跃迁^[21-23],并将其归结为 $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi$ 态之间的电子-振动相互作用所致^[22,23].值得注意的是,尽管这些禁阻跃迁的 Franck-Condon 因子很小,但从图 1 中可以看到,其谱峰强度并不是很弱.造成这种现象的原因应该是 $A^2\Sigma^+$ 态解离概率的增加.

3.2. 碎片离子 NO^+ 飞行时间(TOF)质谱峰分析

在 PHOFEX 谱中每个振动谱带的峰位置处,我们采集了相应的 TOF 质谱.我们发现,碎片 NO^+ 的 TOF 质谱峰明显宽于母体离子 N_2O^+ 的质谱峰.图 2 是其中的一个典型例子(光解波长为 323.4nm).图中,碎片 NO^+ 离子的质谱峰半高全宽约为 135ns,而

母体 N_2O^+ 离子的质谱峰半高全宽只有约 44ns.这种碎片离子质谱峰的加宽不可能是母体分子的热运动造成的,因为我们的 TOF 飞行方向垂直于分子束方向,热运动的影响较小.同时,由于母体和碎片离子的质谱峰是同时采集的,实验对两者的影响是一致的.此外,直接电离中性 NO 分子,产生的 NO^+ 离子质谱峰的宽度与 N_2O^+ 离子相近,这说明 TOF 质谱仪本身亦不会造成如此大的峰宽差别.

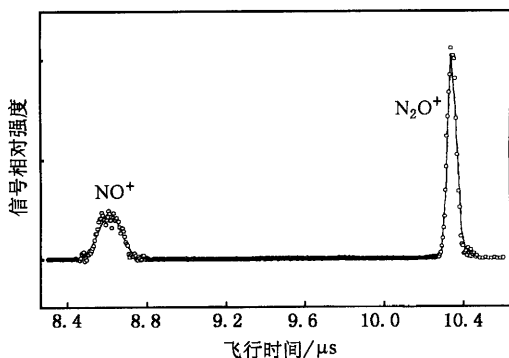


图 2 光解波长为 323.41nm 时,离子飞行时间(TOF)质谱图.可以看到,由于碎片生成时所具有的反冲速度,碎片离子 NO^+ 的 TOF 质谱峰明显宽于母体离子

造成碎片 NO^+ 离子质谱峰加宽的真正原因是其生成时所具有的反冲速度.因此,通过分析碎片 NO^+ 质谱峰的加宽,便可获得其生成时的反冲速度,从而得到解离过程所释放的总平动能.假设 NO^+ 离子质谱峰的半高全宽为 Δt ,仪器峰形的宽度为 Δt_0 (以母体 N_2O^+ 离子的 TOF 峰计),则碎片的总平动能应随着 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ 的增加而单调增加.更准确地,当激光的偏振方向与 TOF 轴线(z 轴)的夹角为 54.7° (魔角)时,碎片在 z 轴上的速度分布 $f(V_z)$ 为仪器本身的分布 $G(V)$ 与碎片反冲速度分布 $g(V)$ 在 z 轴上的投影的卷积^[24],

$$f(V_z, 54.7^\circ) = A \int_{-\infty}^{\infty} G(V_z - \tau) \left(\int_{|\tau|}^{\infty} \frac{g(V)}{2V} dV \right) d\tau. \quad (2)$$

分布 $f(V_z)$ 与实验得到的碎片 TOF 分布 $h(t - t_0)$ 相对应,

$$h(t - t_0) = \frac{qE}{m} f(V_z), \quad (3)$$

其中 m 为 NO^+ 的质量, q 为离子电荷, E 为引出电场强度.根据动量守恒,光解碎片的总平动能分布 $P(E_T)$ 可由下式获得:

$$P(E_T) = \frac{g(V)}{V} \left(\frac{M_{N_2O^+} - m}{mM_{N_2O^+}} \right). \quad (4)$$

假设 $P(E_T)$ 为高斯分布, 利用(2)–(4)式, 通过拟合魔角处碎片离子 NO^+ 的 TOF 质谱峰, 可大致得出解离碎片的总平均平动能 $\langle E_T \rangle$. 图 3 给出了光解波长为 323.4nm 时, 碎片 NO^+ 离子在魔角处的 TOF 质谱峰及其拟合的结果. 拟合不同光解波长下的 TOF 质谱峰, 得到 $\langle E_T \rangle$ 值随光解能量的变化, 如图 4 所示. 图中同时给出了 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ 随光解能量的变化. 可以看到, $\langle E_T \rangle$ 值随光解能量的变化与 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ 的变化趋势完全一致. 这说明我们对 $\langle E_T \rangle$ 值的估算是可靠的. 在光解能量低于 32000cm^{-1} 的区域, $\langle E_T \rangle$ 值约为 8000cm^{-1} , 这与 Larzilliere 等人^[13] 通过激发 $A^2\Sigma^+(100)$ 能级得到的碎片总平动能(约 8800cm^{-1}) 非常接近.

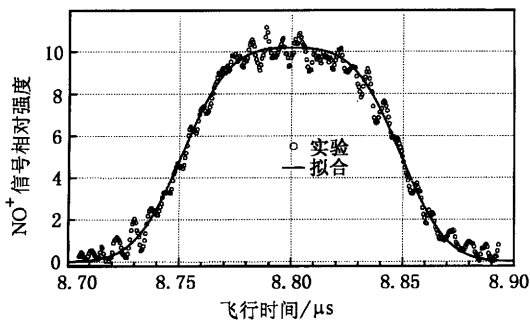


图 3 光解波长为 323.41nm, 激光偏振方向与 TOF 夹角为魔角 (54.7°) 条件下, NO^+ 碎片的 TOF 质谱图(○点)及其拟合结果(实线). 根据拟合结果, 可得出光解过程所释放的总平均平动能 $\langle E_T \rangle$

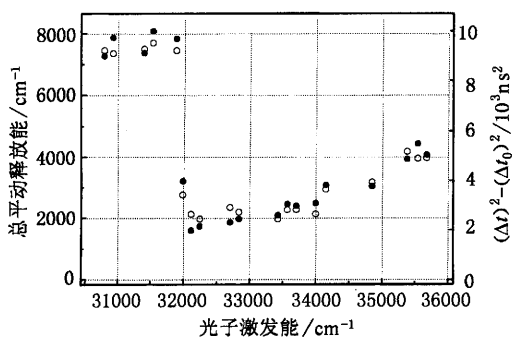


图 4 碎片总平均平动能 $\langle E_T \rangle$ (●点) 以及 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ (○点) 随光解能量的变化. 其中 Δt 为 NO^+ 离子质谱峰的半高全宽, Δt_0 为仪器峰形的宽度. 由于总平动能应随着 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ 的增加而单调增加, 图中 $\langle E_T \rangle$ 值随光解能量的变化与 $(\Delta t)^2 - (\Delta t_0)^2$ 的变化趋势完全一致, 说明对 $\langle E_T \rangle$ 值的估算是可靠的

值得注意的是, 当光解能量增加至 32000cm^{-1} 附近, $\langle E_T \rangle$ 值由约 8000cm^{-1} 突然减小至约 1600cm^{-1} , 而对应的光解能量仅变化了 $\sim 250\text{cm}^{-1}$.

此后, 随着光解能量的进一步增加, $\langle E_T \rangle$ 值又逐渐增加. 我们认为, 碎片总平动能的这种突然减小不应是 NO^+ 离子内能的增加造成的. 基电子态 NO^+ 离子的振动频率为 2376cm^{-1} , 而最低的电子激发态比基态高 52190cm^{-1} . 如果 $\langle E_T \rangle$ 值的突变对应于 NO^+ 离子内能的增加, 约 6400cm^{-1} 的 $\langle E_T \rangle$ 值降低对应于 $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+)$ 的振动增加 2–3 个量子数. 但这一变化不太可能在仅仅 250cm^{-1} 的光解能量变化范围内发生, 而且即便发生, 也很难理解为什么平动能突变在此处发生而不在别处发生. 产生 $\langle E_T \rangle$ 值突降的惟一可能原因是另一个具有较高解离限的通道开启并成为解离的主要通道.

在我们的光解能量范围, 存在两个皆生成碎片离子 NO^+ 的能量允许的解离通道, 即 $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S})$ (通道 A, 解离限 $D_{0A} = 10430\text{cm}^{-1}$) 和 $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{D})$ (通道 B, $D_{0B} = 29660\text{cm}^{-1}$)^[25]. 显然, 在光解能量 32000cm^{-1} 附近平动能发生的突变是由于通道 B 的开启造成的, 也就是说, 在光解能量小于 32000cm^{-1} 的区域, $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$ 以通道 A 解离, 在光解能量大于 32000cm^{-1} 的区域应包含通道 B 的解离. 前人的研究结果也表明^[12–16], 处于低振动能级的 $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$ 确实以通道 A 解离. 由于通道 B 的解离限远高于通道 A, 一旦通道 B 开启, 由于可资用能的减小, 便会造成碎片总平动能的减小. 我们注意到在 32000cm^{-1} 附近, $\langle E_T \rangle$ 值由约 8000cm^{-1} 减小至约 1600cm^{-1} , 这意味着通道 B 开启时, 通道 A 占的比重不会超过 20%, 也就是说, 通道 B 已取代通道 A 成为解离的主要通道. 下面进一步的分析表明, 当光解能量大于 32000cm^{-1} 时, 通道 B 完全取代通道 A, 成为解离的惟一通道.

对通道 A, 利用在光解能量小于 32000cm^{-1} 的区域测得的总平动能 $\langle E_T \rangle$, 我们估算出碎片总平动能 $\langle E_T \rangle$ 占可资用能 $E_{\text{avl}} (= h\nu - D_{0A})$ 的比例 P_A 约为 37%. 可以假设, 在整个光解能量范围内, 通道 A 和 B 的平动能分配, P_A 和 P_B , 皆不随光解能量的变化而变化. 则在光解能量大于 32000cm^{-1} 的区域, 即 $32000\text{cm}^{-1} - 35500\text{cm}^{-1}$ 之间, 实验得到的 $\langle E_T \rangle$ 值应为两个通道贡献的叠加,

$$\langle E_T \rangle = (h\nu - D_{0A})P_A(1 - C_B) + (h\nu - D_{0B})P_B C_B, \quad (5)$$

其中, C_B 为通道 B 所占的比例. 利用在此区域测得的 $\langle E_T \rangle$ 值, 我们估算出 $P_B \sim 68\%$, $C_B \sim 100\%$. 也就

是说,在光解能量大于 32000cm^{-1} 的区域, A 通道已经完全被 B 通道取代,使得 B 通道成为解离的惟一通道,而这两个通道发生相互转化所对应的光解能量仅仅变化了约 250cm^{-1} .

3.3. N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态光解机理

如前所述,关于通道 A 的生成机理,前人已有广泛研究^[8,14-16],普遍认为, $A^2\Sigma^+$ 态的预解离分为两步,即 $A^2\Sigma^+$ 态首先与束缚态 $1^4\Pi$ 通过自旋-轨道耦合,再通过与排斥态 $1^4\Sigma^-$ 相互作用,最后沿 $1^4\Sigma^-$ 态解离生成 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$. 由于 $A^2\Sigma^+$ 态与 $1^4\Pi$ 态之间的耦合较弱,因此它们之间的相互作用大小决定了解离速率. 至于 B 通道,由于产物 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ 对应于基电子态 $X^2\Pi$ 的绝热解离,因此解离是在 $X^2\Pi$ 态发生的. Dehmer 等人^[22] 和 Chen 等人^[23] 指出, $A^2\Sigma^+$ 与 $X^2\Pi$ 态之间可以通过电子-振动相互作用而发生耦合. 尽管在前人所研究的能量范围内,它们之间的耦合并不会导致 $A^2\Sigma^+$ 态沿通道 B 的解离,但当能量允许时, $N_2O^+(A^2\Sigma^+)$ 便可以通过这种耦合沿 $X^2\Pi$ 态解离.

在线性构型下, $A^2\Sigma^+$ 态与 $1^4\Pi$ 态的电子组态相差两个自旋轨道量子数,而与 $X^2\Pi$ 态仅相差一个自旋轨道量子数,因此, $A^2\Sigma^+$ 与 $X^2\Pi$ 态之间的耦合应远强于与 $1^4\Pi$ 态之间的耦合,即通道 B 的解离速率远大于通道 A . 也就是说,一旦能量条件允许,通道 B 便会取代通道 A 而成为解离的主要通道. 我们通过对碎片平动能的分析,发现在光解能量为 32000cm^{-1} 附近,通道 B 已完全取代通道 A . 事实上,通过图 1 的 PHOFEX 光谱,即 NO^+ 产量随光解光波长的变化,也可以验证上述结论. 对于 N_2O^+ 离子,由于其 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 电子态均为线形构型,且平衡

键长基本相同,由 $X^2\Pi(000)$ 至 $A^2\Sigma^+$ 态跃迁的 Franck-Condon 因子将随光解激发能的增大而减少,从而导致 NO^+ 产量的减少. 但从图 1 看出, NO^+ 产量并没有减少而是基本不变,这显然是解离速率的增大造成的. 从图 1 进一步发现, NO^+ 产量在光解能 32000cm^{-1} 附近达到最大. 这些现象证明,由于在光解能 32000cm^{-1} 处解离速率占绝对优势的 B 通道的开启,使得 NO^+ 的产量突然增大;同时,尽管高能量处的 Franck-Condon 跃迁因子小,但由于 B 通道的解离速率大,使得高能量处 NO^+ 产量并不比低能量处少. 我们得到的 B 通道的开启位置 ($\sim 32000\text{cm}^{-1}$) 高于其解离限 (29660cm^{-1}),这说明 $X^2\Pi$ 态势能面在 $N-NO^+$ 键的伸展方向存在势垒. 理论研究结果表明^[15],该势垒确实存在.

在本研究的光解能量范围内, $N_2O^+(A^2\Sigma^+)$ 离子的主要解离产物为 NO^+ , 但当光解能量增加至 35370cm^{-1} 左右时,我们观测到另一个微弱的碎片离子, N_2^+ . 我们得到的 N_2^+ 出现势 (35370cm^{-1}) 与通道 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P_2)$ 的解离限 (35140cm^{-1})^[25] 非常接近. 与通道 B 一样,该通道亦对应于基电子态 $X^2\Pi$ 的绝热解离,因此也应是 $A^2\Sigma^+$ 态与基电子态 $X^2\Pi$ 耦合的结果.

综上所述, N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态在所研究的 $30500-36000\text{cm}^{-1}$ 光解能量范围内,解离通道为 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$, $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ 和少量的 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P_2)$. 进一步,当光解能量小于 32000cm^{-1} 时,解离产物为通道 A ,而当大于 32000cm^{-1} 时,解离产物为通道 B ;当光解能量大于 35370cm^{-1} 时,碎片 N_2^+ 离子出现. 图 5 给出了各通道的解离机理的示意图.

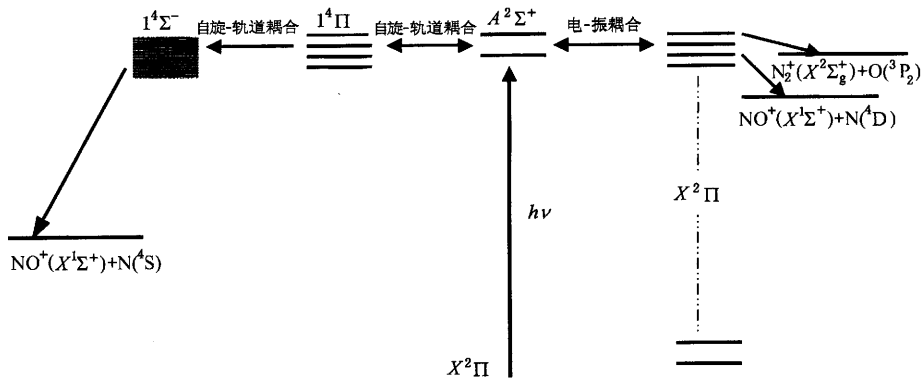


图 5 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态的预解离机理示意图

4. 结 论

本文工作研究了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态在 30500—36000 cm^{-1} 范围内的光解离动力学. 通过对碎片 NO^+ 离子 TOF 质谱峰的分析, 我们估计了解离产物的总平动能 $\langle E_T \rangle$, 发现当光解能量增加至 32000 cm^{-1} 附近, $\langle E_T \rangle$ 值由约 8000 cm^{-1} 突然减小至约 1600 cm^{-1} , 而光解能量的变化范围仅 $\sim 250 cm^{-1}$. 通过分析, 我们认为, 当光解能量小于 32000 cm^{-1} 时, 解离主要为 A 通道, 而当能量增加至 32000 cm^{-1} 附近, A 通道完全转化为 B 通道, 使 B 通道成为解离的惟一通道. 当光解能量大于 35370 cm^{-1} 时, 实验还观测到另一

个解离产物 N_2^+ .

根据实验结果我们讨论了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态的预解离机理. 对于 A 通道, $A^2\Sigma^+$ 态首先与四重态 $1^4\Pi$ 通过电子-振动和自旋-轨道耦合, 其后 $1^4\Pi$ 态再与排斥态 $1^4\Sigma^-$ 相互作用, 沿 $1^4\Sigma^-$ 态解离生成 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$. 对于 B 通道和 N_2^+ 通道, $A^2\Sigma^+$ 态直接与基电子态 $X^2\Pi$ 通过电子-振动耦合, 沿 $X^2\Pi$ 态解离生成 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ 和 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P_2)$. 由于 $A^2\Sigma^+$ 与 $X^2\Pi$ 态之间的耦合要远强于 $A^2\Sigma^+$ 与 $1^4\Pi$ 态之间的耦合, 使得沿 $X^2\Pi$ 态的解离速率远大于经 $1^4\Pi$ 态的解离速率, 一旦能量允许, 沿 $X^2\Pi$ 态的解离便占主导优势而成为惟一通道, 从而完成解离通道的转换.

- [1] Burley J D, Evin K M and Armentrout P B 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 1944
- [2] Komiha N 1994 *J. Mol. Struct.* **306** 313
- [3] Fellows C E and Vervloet M 2001 *Chem. Phys.* **264** 203
- [4] Tsuji M and Maier J 1988 *Chem. Phys.* **126** 435
- [5] Imamura T, Imajo T and Koyano I 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 15465
- [6] Tokue I, Kudo T and Ito Y 1992 *Chem. Phys. Lett.* **199** 435
- [7] Artes S M, Barrio D, Atabek O and Beswick J A 1983 *Chem. Phys. Lett.* **98** 554
- [8] Beswick J A and Horani M 1981 *Chem. Phys. Lett.* **78** 4
- [9] Ibuki T and Sugita N 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4625
- [10] Klapstein D and Maier J P 1981 *Chem. Phys. Lett.* **83** 590
- [11] Frey R, Gotchev B, Poatman W B, Pollak H and Schlag E W 1978 *Chem. Phys. Lett.* **54** 411
- [12] Abed S, Broyer M, Carre M, Gaillard M L and Larzilliere M 1983 *Chem. Phys.* **74** 97
- [13] Lerme J, Abed S, Larzilliere M, Holt R A and Carre M 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2167
- [14] Viard M R, Atabek O, Dutuit O and Guyon P M 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8881
- [15] Chambaud G, Gritli H, Rosmus P, Werner H J and Knowles P J 2000 *Mol. Phys.* **98** 1793
- [16] Hopper D G 1978 *J. Am. Chem. Soc.* **100** 109
Hopper D G 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 126
- [17] Zhang L M, Chen J, Xu H F, Dai J H, Liu S L and Ma X X 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10768
- [18] Zhang L M et al 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 1204 (in Chinese) [张立敏等 1999 物理学报 **48** 1204]
- [19] Scheper C R, Kuijt J, Buma W J and deLange C A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7844
- [20] Teffo J L, Perevalov V I and Lyulin O M 1994 *J. Mol. Spectrosc.* **168** 390
- [21] Aarts J F M and Callomon J H 1982 *Chem. Phys. Lett.* **91** 419
- [22] Dehmer P M, Dehmer J L and Chupka W A 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 126
- [23] Chen W, Liu J, Ng C Y 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 8086
- [24] Vasudev R, Zare R N and Dixon R N 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4863
- [25] Callomon J H and Creutzberg F 1974 *Philis. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **277** 157

Photodissociation study of N_2O^+ ($A^2\Sigma^+$) ions^{*}

Xu Hai-Feng Li Qi-Feng Zhou Xiao-Guo Dai Jing-Hua Liu Shi-Lin[†] Ma Xing-Xiao

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 24 July 2003; revised manuscript received 13 October 2003)

Abstract

Pure parent ions, N_2O^+ , populated at $X^2\Pi(000)$, were prepared by (3 + 1) multiphoton ionization of jet-cooled N_2O molecules at 360.55 nm, and then were excited to different vibrational levels of predissociative $A^2\Sigma^+$ state by another laser in the wavelength range of 275—328 nm. The total released translational energies $\langle E_T \rangle$ at different excitation energies were measured with a time-of-flight (TOF) spectrometer from the TOF broadenings of the NO^+ fragment. The $\langle E_T \rangle$ value drops abruptly from $\sim 8000\text{cm}^{-1}$ to $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ at excitation energy of $\sim 32000\text{cm}^{-1}$. Further analysis shows that at the excitation energies below 32000cm^{-1} , the dissociation channel is $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S})$, and at the energies above 32000cm^{-1} a new channel, $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{D})$, is opened and replaces completely the $\text{N}(^4\text{S})$ channel. The predissociation mechanism of the $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$ ions was discussed based on the experimental results.

Keywords: $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$, translational energy, predissociation dynamics

PACC: 3380G, 8250G, 3320L

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 1999075304) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20273063).

[†] Email: slliu@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3602323.