

振动态选择的 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态解离生成氧离子通道的动力学牛铭理¹ 宋磊¹ 唐小锋¹ 周晓国^{1,*} 刘世林¹
刘付轶² 单晓斌² 盛六四²¹中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026;²中国科学技术大学, 合肥同步辐射国家实验室, 合肥 230029)

摘要: 结合最新的阈值光电子-光离子符合速度成像技术和同步辐射光电离, 开展了振动态选择的 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态解离动力学研究. 在18.8–19.2 eV范围内获得的 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态的振动分辨阈值光电子谱与前人结果基本符合, 而由 e^3B_2 态(0,0,0)和(1,0,0)振动能级解离生成的 O^+ 碎片离子的符合速度成像清楚地显示出多个圆环结构, 表明解离过程中生成了多种具有不同速度的 O^+ 离子, 对应中性解离碎片NO分子处于不同的内态. 通过速度和角度积分, 我们分别获得了解离过程中释放的总平动能分布和 O^+ 离子的角度分布, 其中两振动态选择的 NO_2^+ 离子解离生成的NO分子 $X^2\Pi$ 态振动分布十分相似, 主要布居的振动量子数为3–5. 解离释放的可资用能近似平均分配到碎片的平动能和内能, 其中碎片总平动能约占52%, 内能约占48%. 此外, O^+ 离子的各向异性参数 β 约为0.3, 且不随NO($X^2\Pi$)振动量子数而剧烈变化.

关键词: 解离动力学; 光电离; 阈值光电子谱; 光电子-光离子符合; 速度成像

中图分类号: O643

Dissociation Dynamics of O^+ Formation Channels from Vibrational State-Selected NO_2^+ at e^3B_2 StateNIU Ming-Li¹ SONG Lei¹ TANG Xiao-Feng¹ ZHOU Xiao-Guo^{1,*} LIU Shi-Lin¹
LIU Fu-Yi² SHAN Xiao-Bin² SHENG Liu-Si²¹Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China; ²National Synchrotron Radiation Laboratory and School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, P. R. China)

Abstract: The dissociation dynamics of vibrational state-selected NO_2^+ (e^3B_2) was investigated using threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging and photoionization by synchrotron radiation. The vibrational resolution threshold photoelectron spectrum of NO_2^+ (e^3B_2) was recorded in the energy range of 18.8–19.2 eV and was consistent with previous measurements. Furthermore, the coincident velocity images of the O^+ fragments that dissociated from the (0,0,0) and (1,0,0) vibronic levels of NO_2^+ (e^3B_2) showed a multi-ring structure, indicating that O^+ fragments with different speeds were produced during dissociation as well as corresponding NO molecules with different internal energy distributions. The total kinetic energy released distributions and the angular distributions of O^+ during dissociation were obtained subsequently from the images. The internal energy distributions of the NO ($X^2\Pi$) fragments that dissociated from the two vibrational states of NO_2^+ (e^3B_2) were very similar and consisted of 3–5 dominant populated

Received: February 28, 2011; Revised: April 6, 2010; Published on Web: May 23, 2011.

* Corresponding author. Email: xzhou@ustc.edu.cn; Tel/Fax: +86-551-3600031.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (10979042, 21073173) and National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815204).

国家自然科学基金(10979042, 21073173)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB815204)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

vibronic levels. The available energy released from dissociation was found to be almost evenly distributed between the kinetic and internal energies of the fragments and, specifically, a total kinetic energy of 52% and an internal energy of 48% were obtained. In addition, the anisotropy parameter, β , of the O^+ fragments was about 0.3 and was hardly dependent on the vibrational quantum number of the $NO(X^2\Pi)$ fragment.

Key Words: Dissociation dynamics; Photoionization; Threshold photoelectron spectrum; Photoelectron-photoion coincidence; Velocity map imaging

1 引言

众所周知, NO_2 在光化学污染等大气化学过程中起着举足轻重的作用, 因此与之相关的光电离和解离研究已经持续了半个多世纪.¹ 作为典型的开壳层分子, NO_2 具有 C_{2v} 对称性, 基态电子构型为 $(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(6a_1)^1$, 光谱项为 2A_1 . 当 NO_2 分子发生电离时, 外壳层的不同价电子激发后可形成不同能态的离子. NO_2^+ 离子同样是大气平流层中的重要组分, 作为 $N(^4S)+O_2^+$ 或 N^++O_2 反应的中间体, 是行星大气中 NO^+ 和 O^+ 离子的重要来源.² 然而, NO_2^+ 离子的光谱和解离动力学研究相对中性分子而言仍十分有限.

NO_2^+ 离子基态($X^1\Sigma_g^+$)为线型结构, 由于光电离 Franck-Condon 跃迁的限制, 激发态中三重态普遍较单重态的强度更高.³ 上世纪70年代, Chupka⁴首次观测了 NO_2^+ 离子第一电子激发态(a^3B_2)的解离, 获得了其中最低的四个振动能级寿命约在 5–155 μs , 解离过程的可资用能绝大部分被转化为碎片的平动能. 之后, Shibuya 小组⁵采用阈值光电子-光离子符合技术对 NO_2^+ 离子的解离进行了研究, 估算了 a^3B_2 电子态若干振动能级的寿命, 同时还测量了各电子激发态的主要解离碎片(NO^+ 和 O^+)的分支比, 如 $e^3B_2(0,0)$ 能级处, $n(NO^+)/n(O^+)$ 约为 1.5. 1998年, Eland 及其合作者^{6,7}对 NO_2^+ 离子的光谱和解离动力学进行了较深入的研究. 在重新标定的光电子能谱⁶基础上, 采用光电子-光离子符合质谱技术测量了 30.4–58.4 nm 光电离时 NO_2 的电离-解离过程释放的平动能.⁷ 其中在 18.9–19.4 eV 范围内, $NO_2^+(e^3B_2)$ 主要生成 NO^+ 和 O^+ 离子, 分支比约为 3.3, 且两碎片离子的平动能分布均较宽且准连续.⁷

事实上, 这种飞行时间(TOF)质谱峰宽拟合的方法仅能得到平均平动能分布,⁸ 无法获得碎片的内态布居信息, 同时也无法得到空间角度分布, 因此 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态的解离动力学信息至今仍不完整. 最近, 我们自行研制了一套新颖的阈值光电子-光离子符合成像谱仪, 结合同步辐射真空紫外光电离, 可

以同时对电子和离子实现速度聚焦, 从而大幅提高符合效率及能量分辨, 更重要的是还可以测量解离碎片离子的平动能分布和角度分布.^{9–11} 这样, 我们期望通过对 NO_2^+ 的 e^3B_2 态解离动力学的重新研究, 能够得到足够精确的平动能和内态能量分布, 同时通过测量碎片的角度分布获得各向异性参数等解离动力学信息.

2 实验装置

当前实验采用的阈值光电子-光离子符合成像谱仪及所在的同步辐射光束线在文献^{9–12}中已有详细的描述, 这里仅做简单的介绍. 当前的所有实验工作均在合肥国家同步辐射实验室 U-14A 光束线站完成, 实验光源为由波荡器发出并经 6 m 长的单色仪分光同步辐射光, 输出光束为水平方向线偏振光. 实验过程中, 单色仪配置了 370 lines $\cdot mm^{-1}$ 的光栅, 输出光子能量范围 7.5–22.5 eV, 入口和出口狭缝宽度均设为 80 μm , 相应的能量分辨率约为 2000,¹² 实验光源的输出波长依据已知惰性气体(如 Ar 和 Ne 等)的电离势校准. 为消除波荡器产生的高次谐波对电离的影响, 光束线与成像谱仪之间安装了气体滤波器. 实验中, 通过光电二极管(International Radiation Detectors, SXUV-100)测量同步辐射光强变化, 以此对光电子和光离子信号强度实现归一化.

阈值光电子-光离子符合成像谱仪的腔体主要分为束源室和电离室两部分, 之间由一个直径为 0.5 mm 的分离器隔开形成差分真空系统. 背景滞止压力约为 2×10^5 Pa 的 NO_2/Ne 混合气体(摩尔比为 10%)经直径 30 μm 的针孔产生连续超声分子束, 经分离器进入电离室. 为避免油蒸汽污染腔体, 谱仪采用无油分子泵和前级泵组获得高真空系统, 其中束源室和电离室分别采用抽速为 1800 $L \cdot s^{-1}$ 的分子泵(KYKY, FF-250/1800)和抽速为 1600 $L \cdot s^{-1}$ 的分子泵(Leybold, T1600)抽取真空, 前级为罗茨泵(Leybold, WA251)和干泵(Varian, TS600)组. 实验中, 分

子束的平动温度约为 20 K.

在电离区中心处, 同步辐射真空紫外光与分子束垂直相交, 电离产生的电子和离子在同一个直流电场的作用下加速向相反方向飞行, 其飞行方向分别垂直于气束与光传播方向. 在经历速度聚焦后, 光电子和光离子分别被飞行管两端的微通道板(简称为 MCP)接收. 电子信号经 20 倍放大器预放后接入计数器(Fast Comtec, P7888)作为触发时间原点并计数; 离子信号则由 MCP(Burle Industries, 40mm diameter)放大后, 投影至荧光屏(Burle Industries, P20)成像, 由 CCD 相机(Andor, DU934N-BV)记录. 为获得质量选择的离子速度成像(或对某离子三维图像进行时间切片成像), 我们在离子端 MCP 前表面上施加 1200 V 的脉冲电压作为质量门, 其中脉冲的最小宽度为 50 ns. 当前实验中, 我们采用的典型引出场电场强度约为 15 V·cm⁻¹, 此时 NO₂(e³B₂)解离生成的 O⁺碎片的 TOF 质谱信号近似为宽度为 400 ns 的矩形. 这样, 我们选择了三维时间切片的方法直接获取其符合成像的三维分布, 实际采用的质量门宽度为 80 ns.

3 图像数据处理方法

通过三维时间切片的符合离子速度影像, 我们可以直接获得碎片离子的平动能分布、内态(主要是振动态)布居和空间角度分布(即各向异性参数β). 鉴于分子在线偏振激光作用下解离时, 激光的电场矢量 **E**、分子跃迁偶极矩和分子解离的方向密切相关. 当前实验装置中, 由于同步辐射光束传播方向及其偏振均限定在水平面内, 连续分子束流动方向也处于该水平面, 电子和离子的飞行方向为竖直方向, 因此当离子投影至检测器时, 在分子束质心速度的作用下, 图像中心偏离检测器中心. 为此, 我们自行编写了相关的数据程序对实测的离子速度影

像进行预处理, 主要包括移动中心、去卷积和对称化¹³⁻¹⁶等过程, 之后分别完成影像的速度和角度积分.

4 实验结果及讨论

4.1 阈值光电子光谱

实验测量得到的 NO₂/Ne 混合气体阈值光电子谱见图 1, 其中激发光子能量范围是 18.8–19.2 eV, 扫描步长为 5 meV. 图 1 清楚地显示了 5 个主要的振动峰, 中心分别处于 18.860、18.940、18.995、19.070 和 19.125 eV. 尽管早期的研究^{7,17,18}将这些谱峰都归属为 e³B₂ 态的贡献, 但是高分辨的脉冲场电离零动能(PFI-ZEKE)光谱分析¹⁹则显示它们应归属于两个不同的带系, 其中 18.940 和 19.070 eV 谱峰被归属于 D¹B₂ 态. 由此, 我们将这些振动谱峰分别标识为 NO₂ 的 e³B₂(v_i⁺=0–2)态和 D¹B₂(v_i⁺=0,1)态振动峰, 如图 1 所示.

当前实验得到的各振动峰的能量位置和相对强度列于表 1. 为方便比较, 前人的阈值光电子谱、⁵PFI-ZEKE 谱和光电子谱测量结果也同列于表 1 中.

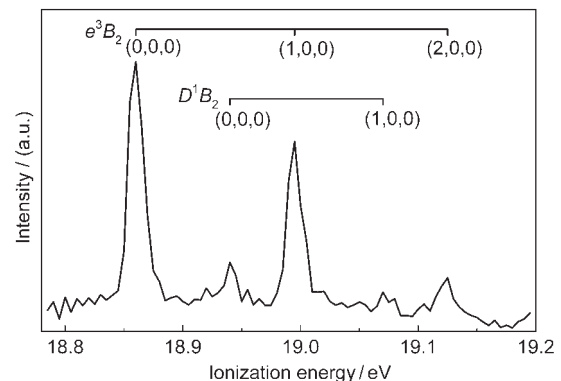


图 1 18.8–19.2 eV 能量范围内 NO₂ 分子的阈值光电子谱
Fig. 1 Threshold photoelectron spectrum of NO₂ in the ionization energy range of 18.8–19.2 eV

表 1 NO₂ 分子在 18.8–19.2 eV 范围内的阈值光电子谱标识、振动峰能量和相对强度

Table 1 Spectral assignments, ionization energies, and relative intensities of threshold photoelectron spectrum of NO₂ in the excitation energy range of 18.8–19.2 eV

Assignment	Present		TPES ⁵		PFI-ZEKE ¹⁹		PES ⁶		
	T ₀ /eV	Intensity	T ₀ /eV	Intensity ^a	T ₀ /eV	Intensity ^a	T ₀ /eV	Intensity ^a	
e ³ B ₂	(0,0,0)	18.860	100	18.87	100	18.860	100	18.8596	100
	(1,0,0)	18.995	62	18.99	101	18.998	60	18.9973	75
	(2,0,0)	19.125	8	–	–	19.132	20	19.1302	24
D ¹ B ₂	(0,0,0)	18.940	20	–	–	18.946	18	18.9434	6
	(1,0,0)	19.070	3	–	–	19.082	11	19.0804	5

^aRelative intensities are estimated from reading points of the enlarged copy of the published spectra.

PFI-ZEKE: pulsed-field ionization zero kinetic energy; TPES: threshold photoelectron spectrum; T₀: ionization energies of vibronic levels

当前实验得到的振动峰能量位置与前人工作非常相近,但是相对强度却有较大的差异.具体地,我们测量的谱峰相对强度与PFI-ZEKE谱¹⁹和光电子谱⁶测量结果基本一致,而与阈值光电子谱⁵有较大的差异.考虑到我们的实验测量中,采用特殊的反推电场聚焦技术更为有效地抑制了被阈值电子探测器误收集的热电子比例,⁹当前阈值光电子谱中相对强度应该更为可信.

4.2 阈值光电子-光离子符合速度成像及O⁺碎片的动能分布

固定激发光波长位于各振动峰中心能量,可以获得相应的解离产物离子的质谱.通过拟合飞行时间质谱峰的峰型和宽度可以估算得到相应碎片的平均平动能,^{7,8,20,21}然而这种方法精度较低,同时无法得到解离碎片内态分布的详细信息以及碎片的角分布.为获得更为全面准确的解离动力学信息,我们记录了碎片离子的速度聚焦图像.由以往的工作得知这种测量方法得到碎片动能分布的能量分辨率优于3%.⁹

实验中直接采用三维时间切片符合成像技术采集O⁺碎片的速度成像.鉴于图1中振动谱峰的相对强度普遍较低,我们仅测量了e³B₂态的(0,0,0)和(1,0,0)两个振动带激发时的O⁺碎片图像.原始图像经预处理后示于图2,其中(a)对应(0,0,0)态激发解离的O⁺碎片;(b)为(1,0,0)态电离解离的O⁺图像,电离解离光的电场矢量方向如图2所示,为平面内竖直方向.

图2清楚地显示出多个圆环结构,表明解离过程中生成了多种具有不同速度的O⁺离子,相应的中性解离碎片NO分子处于不同的内态.通过积分图

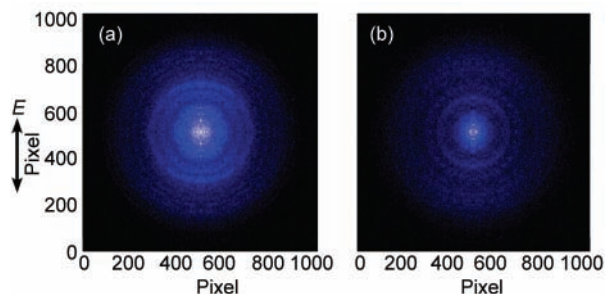


图2 振动态选择的NO₂(e³B₂)离子解离生成的O⁺碎片的三维时间切片符合成像

Fig.2 Three dimension time-sliced coincident images of O⁺ fragment dissociated from the vibrational state-selected NO₂(e³B₂) ions

(a) (0,0,0) vibronic level; (b) (1,0,0) level

像中具有不同半径(即不同速率)的O⁺离子信号,我们可以得到解离过程中生成O⁺离子的速度或者平动能分布.鉴于当前的电离-解离过程中两解离碎片NO分子和O⁺离子的平动能和内能分布应满足能量守恒和动量守恒,即

$$h\nu - D_0 = E_{\text{int}} + E_{\text{T}} \quad (1)$$

$$M_{\text{NO}} V_{\text{NO}} = M_{\text{O}^+} V_{\text{O}^+} \quad (2)$$

其中 $h\nu$ 为光子能量, D_0 为相应解离通道的解离限, E_{int} 和 E_{T} 分别为体系的总内能和总平动能.在当前解离过程中, E_{int} 对应中性碎片NO分子的内能,而体系总平动能可表示为

$$E_{\text{T}} = \frac{1}{2} M_{\text{NO}} V_{\text{NO}}^2 + \frac{1}{2} M_{\text{O}^+} V_{\text{O}^+}^2 \quad (3)$$

其中 M_{NO} 、 M_{O^+} 、 V_{NO} 和 V_{O^+} 分别是NO分子和O⁺离子的质量和速率.由文献可知,在当前的能量范围内,NO₂⁺仅存在一个氧离子解离通道,即NO(X²I⁺) + O⁺(⁴S),相应的解离限 $D_0 = 16.74$ eV,²² NO(X²I⁺)分子的振动频率和非谐性常数分别是1904.20和14.075 cm⁻¹.²³这样,我们可以由图2的O⁺离子碎片的平动能分布进一步获得解离过程中总的释放平动能分布.图3(a)和图4(a)分别显示了e³B₂态的(0,0,0)和(1,0,0)两个振动带解离的总平动能分布,相应的中性解离碎片NO(X²I⁺)分子的振动态分布也一并标识在图中.

Eland和Karlsson⁷采用光电子-光离子符合质谱的方法观察到了NO₂⁺(e³B₂)解离生成的O⁺平动能具有一定的分布,然而限于能量分辨,他们没有得到

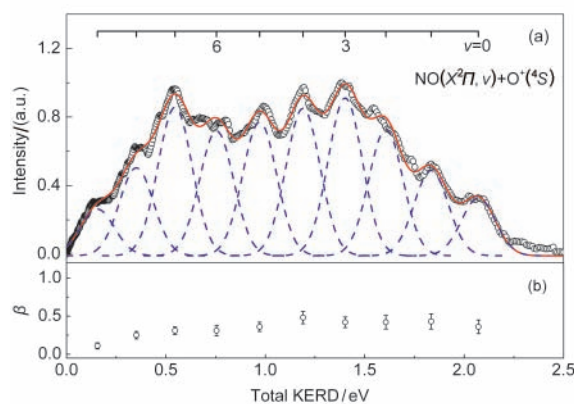


图3 NO₂(e³B₂)离子(0,0,0)振动态解离释放的总平动能分布(a)和O⁺碎片的各向异性参数β(b)

Fig.3 Total kinetic energy released distribution (KERD) (a) and anisotropic parameters, β, of O⁺ fragment (b) at the (0,0,0) vibronic level of NO₂(e³B₂)

The solid line represents the fitted distribution and the dash lines are intensities of various vibrational states of NO(X²I⁺) fragment.

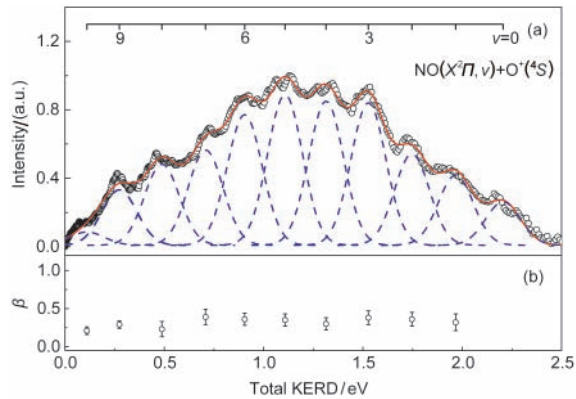


图4 NO₂⁺(e³B₂)离子(1,0,0)振动态解离释放的总平动能分布(a)和O⁺碎片的各向异性参数β(b)

Fig.4 Total kinetic energy released distribution (KERD) (a) and anisotropic parameters, β, of O⁺ fragment at the (1,0,0) vibronic level of NO₂⁺(e³B₂)

The solid line represents the fitted distribution and the dash lines are intensities of various vibrational states of NO(X²II) fragment.

具体的信息. 显然, 不同于他们的模糊结论, 当前实验非常清楚地得到了解离过程中释放的平动能分布和产物碎片内态布居. 考虑到图2中的一个圆环对应NO分子的某个振动态布居, 其积分后的强度反映了该振动态的布居几率. 因此, 我们通过对图3(a)和图4(a)中的总平动能分布进行高斯线型拟合, 直观地了解产物碎片NO分子的振动态布居状态. 拟合得到的NO分子X²II态各振动态布居的相对强度列于表2. 为方便对比, 图3(a)和图4(a)中也一并绘出实验和拟合结果.

由表2可见, NO₂离子e³B₂态的(0,0,0)和(1,0,0)振动态的激发解离生成的NO分子X²II态振动布居十分相似, 主要布居的振动量子数为3–5. 因此, 两个

表2 解离生成的NO(X²II)碎片振动态布居的相对强度
Table 2 Relative population intensity of various vibrational states of NO(X²II) fragment

NO ₂ ⁺ (e ³ B ₂) (0,0,0)			NO ₂ ⁺ (e ³ B ₂) (1,0,0)		
NO(X ² II, ν)	E _i / eV	Intensity	NO(X ² II, ν)	E _i / eV	Intensity
0	2.120	37	0	2.255	28
1	1.887	53	1	2.022	45
2	1.658	80	2	1.793	58
3	1.433	100	3	1.568	95
4	1.211	93	4	1.346	95
5	0.992	83	5	1.127	100
6	0.777	77	6	0.912	84
7	0.565	93	7	0.700	63
8	0.357	57	8	0.492	53
9	0.153	29	9	0.287	36
-			10	0.085	8

E_i: kinetic energy

表3 NO₂⁺离子(e³B₂)态(0,0,0)和(1,0,0)振动态解离时的可资用能E_{av}, 碎片平动能<E_T>和内能<E_{int}>分布

Table 3 Available energies (E_{av}), kinetic and internal energies (E_T, E_{int}) of fragments dissociated from the (0,0,0) and (1,0,0) vibronic levels of the NO₂⁺(e³B₂) ion

NO ₂ ⁺ (e ³ B ₂)	E _{av} /eV	O ⁺ (⁴ S)	NO(X ² II)	
		<E _T >/eV	<E _T >/eV	<E _{int} >/eV
(0,0,0)	2.120	0.713	0.380	1.027
(1,0,0)	2.255	0.774	0.413	1.068

振动态的激发解离机理应该相同, 即



基于获得的碎片离子平动能分布和NO碎片内态布居的相对强度, 可以估算NO₂离子e³B₂态的(0,0,0)和(1,0,0)振动态解离过程中可资用能在各自由度的分布, 结果见表3. 显然, 在两个振动态的解离过程中, 可资用能均大致平均分配到碎片的平动能和内能, 其中总平动能约占52%, 内能约占48%.

4.3 O⁺离子碎片的角分布

在线偏振光作用下, 分子解离产物的速度相对激发电场矢量方向的空间分布即为该碎片的角分布. 激发电场矢量E和碎片反冲速度v之间的夹角θ与碎片离子信号强度I之间具有如下函数关系:²⁴

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (4)$$

其中P₂(x)是二阶Legendre多项式, β是各向异性参数, 其取值范围在-1到2. 当解离时间较分子的转动周期短时, 碎片分布将表现为各向异性. 通过测量各向异性参数β, 可以进一步获知解离寿命、跃迁偶极矩的取向、激发态对称性等解离动力学信息.

如前所述, 图2中的一个圆环对应NO分子的某个振动态布居, 因此考察图2中不同半径的O⁺碎片强度的角分布, 由公式(4)拟合得到各向异性参数β. 考虑到图2中不同半径的O⁺碎片离子信号部分重叠, 我们仅处理了部分信噪比较好且重叠较轻的布居峰, 得到的各向异性参数β列于图3(b)和图4(b)中. 当前获得的各向异性参数β大约为0.3 (误差约为±0.1), 表明了NO₂⁺(e³B₂)离子趋向于平行解离. 此外, β值不随NO(X²II, ν)振动量子数ν的改变而剧烈变化, 意味着在当前的激发能量范围内, NO₂⁺(e³B₂)离子的解离速率没有明显的改变.

5 结论

利用同步辐射光电离, 结合最新的阈值光电子-

光离子符合成像技术,开展了振动态选择的 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态解离动力学研究.在18.8–19.2 eV范围内获得了 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态的阈值光电子谱,其中各振动带能级位置与前人结果完全符合,同时鉴于当前实验中对造成“误”符合的热电子有效抑制,各振动峰的相对强度较早期的阈值光电子谱结果更为可信,与PFI-ZEKE谱相符.

在振动分辨的阈值光电子谱基础上进一步测量了 NO_2^+ 离子 e^3B_2 态(0,0,0)和(1,0,0)振动能级解离生成的 O^+ 碎片离子的符合速度成像.图像中清楚地显示出多个圆环结构,表明解离过程中生成了多种具有不同速度的 O^+ 离子,相应的中性解离碎片NO分子处于不同的内态.通过速度和角度积分,分别获得了解离过程中释放的总平动能分布和 O^+ 离子的角度分布.结果表明: NO_2^+ 离子 e^3B_2 态的(0,0,0)和(1,0,0)振动态激发解离生成的NO分子 $X^2\Pi$ 态振动布居十分相似,主要布居的振动量子数为3–5.因此,两个振动态的解离过程应沿同一解离通道发生,即 $\text{NO}_2^+ \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi, \nu) + \text{O}^+(^4S)$,并且在此解离过程中可资用能近似平均分配到碎片的平动能和内能,其中碎片总平动能约占52%,内能约占48%.此外, O^+ 离子的角度分布对应的各向异性参数 β 约为0.3,不随 $\text{NO}(X^2\Pi, \nu)$ 振动量子数 ν 的改变而剧烈变化,表明在当前的激发能量范围内, NO_2^+ (e^3B_2)离子趋向于平行解离.

References

- (1) Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*; Clarendon Press: Oxford, 1985.
- (2) Dalgarno, A.; Fox, J. L. Ion Chemistry in Atmospheric and Astrophysical Plasmas. In *Unimolecular and Bimolecular Ion-molecule Reaction Dynamics*; Ng, C. Y.; Baer, T.; Powis, I.; Eds.; Wiley: Chichester, 1994; pp 1–86.
- (3) Price, W. C. In *Molecular Spectroscopy*; Hepple, P. Ed.; Elsevier: New York, 1968; Vol. 4.
- (4) Chupka, W. A. *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the VUV*; Sandorfy, C., Ausloos, P. J., Robin, M. B. Eds.; Reidel: Dordrecht, 1974.
- (5) Shibuya, K.; Suzuki, S.; Imamura, T.; Koyano, I. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 685.
- (6) Baltzer, P.; Karlsson, L.; Wannberg, B.; Holland, D. M. P.; MacDonald, M. A.; Hayes, M. A.; Eland, J. H. D. *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 451.
- (7) Eland, J. H. D.; Karlsson, L. *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 139.
- (8) Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Shi, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3069.
- (9) Tang, X. F.; Zhou, X. G.; Niu, M. L.; Liu, S. L.; Sun, J. D.; Shan, X. B.; Liu, F. Y.; Sheng, L. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 113101.
- (10) Tang, X. F.; Niu, M. L.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Phys. Sin.* **2010**, *59*, 6940. [唐小锋, 牛铭理, 周晓国, 刘世林. 物理学报, **2010**, *59*, 6940.]
- (11) Tang, X. F.; Niu, M. L.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Liu, F.; Shan, X.; Sheng, L. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054312.
- (12) 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.
- (13) Galanti, M.; Gott, R.; Renaud, J. F. *Rev. Sci. Instrum.* **1971**, *42*, 1818.
- (14) Gao, R. S.; Gibner, P. S.; Newman, J. H.; Smith, K. A.; Stebbings, R. F. *Rev. Sci. Instrum.* **1984**, *55*, 1756.
- (15) Horio, T.; Suzuki, T. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 013706.
- (16) Wang, F.; Lipciuc, M. L.; Yang, X.; Kitsopoulos, T. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2234.
- (17) Brundle, C. R.; Neumann, D.; Price, W. C.; Evans, D.; Potts, A. W.; Streets, D. G. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 705.
- (18) Asbrink, L. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 549.
- (19) Jarvis, G. K.; Song, Y.; Ng, C. Y.; Grant, E. R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9568.
- (20) Shi, Y.; Li, Q. F.; Wang, H.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *Acta Phys. Sin.* **2005**, *54*, 2418. [石勇, 李奇峰, 汪华, 戴静华, 刘世林, 马兴孝. 物理学报, **2005**, *54*, 2418.]
- (21) Weitzel, K. M.; Mähner, J. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 175.
- (22) Toffoli, D.; Lucchese, R. R.; Lebech, M.; Houver, J. C.; Doweck, D. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 054307.
- (23) Brown, J. M.; Cole, A. R. H.; Honey, F. R. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 287.
- (24) Zare, R. N. *Mol. Photochem.* **1972**, *4*, 1.