

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201503041

www.whxb.pku.edu.cn

N₂O⁺离子 B²Π 态的光谱与光解离动力学

孙中发 高 治 吴向坤 唐国强 周晓国* 刘世林

(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)

摘要: 用一束波长为 360.55 nm 的激光直接作用于超声射流的 N₂O 分子束, 通过(3+1)共振增强多光子电离(REMPI)过程制备纯净的 N₂O⁺(X²Π(0,0,0))母体离子, 再用另一束波长在 243–278 nm 范围的激光将母体离子激发至 B²Π 态后解离. 扫描解离激光波长, 监测 NO⁺离子碎片的强度, 从而获得 N₂O⁺离子 B²Π 态的光致碎片激发(PHOFEX)谱. 通过拟合转动分辨光谱, 得到了相应的转动常数和自旋分裂常数, 从而区分了 A²Σ⁺态高振动能级和 B²Π 态带源的贡献, 明确了 N₂O⁺离子 B²Π 态的光谱“带头”位置(37154 cm⁻¹), 并将获得的振动光谱初步归属为 B²Π(v₁, v₂, v₃)←X²Π 的振动跃迁序列. 通过对 NO⁺碎片离子的飞行时间质谱峰形的分析, 还获得了解离过程中释放的平均平动能, 并结合电子激发态势能面, 讨论了 N₂O⁺离子 B²Π 态的解离机理.

关键词: N₂O⁺离子; 共振增强多光子电离; 振动光谱; 飞行时间质谱; 光解离

中图分类号: O644.1; O561.3; O434

Excitation Spectra and Photodissociation Dynamics of the B²Π State of the N₂O⁺ Ion

SUN Zhong-Fa GAO Zhi WU Xiang-Kun TANG Guo-Qiang

ZHOU Xiao-Guo* LIU Shi-Lin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: N₂O⁺ ions in the X²Π(0,0,0) ground state were prepared by (3+1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of jet-cooled N₂O molecules at 360.55 nm, and then photoexcited to various vibrational levels in the B²Π state over a wavelength range of 243–278 nm, followed by dissociation. The photofragment excitation (PHOFEX) spectrum was recorded by measuring the intensity of NO⁺ ion fragments vs excitation wavelength. The rotational constants and spin-orbit coupling were obtained by fitting the rotational structures of the vibrational bands. Thus, the contributions of highly excited vibronic levels of A²Σ⁺ states were distinguished from the other bands, and the original band of B²Π state was verified. The series of vibrational bands in the PHOFEX spectrum were assigned to the transition of B²Π(v₁, v₂, v₃)←X²Π. The average released kinetic energy of dissociation from the various B²Π(v₁, v₂, v₃) ionic states was obtained by fitting the spreading contour of the NO⁺ ion peak in time-of-flight mass spectra. Dissociation mechanisms of N₂O⁺(B²Π) were proposed with the aid of the theoretical potential energy surfaces of N₂O⁺ ions.

Key Words: N₂O⁺ ion; Resonance enhanced multiphoton ionization; Vibrational spectroscopy; Time-of-flight mass spectrum; Photodissociation

Received: January 5, 2015; Revised: March 3, 2015; Published on Web: March 4, 2015.

*Corresponding author. Email: xzhou@ustc.edu.cn; Tel/Fax: +86-551-63600031.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21373194) and National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB834602).

国家自然科学基金(21373194)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2013CB834602)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

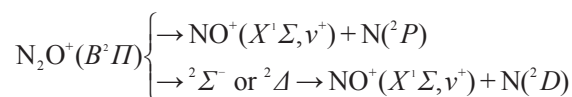
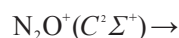
离子-分子反应($O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$)是大气电离层中的一个重要化学反应。¹⁻⁴ 作为反应中间物, N_2O^+ 分子离子在其反应机理中扮演着重要角色, 引起人们长期关注, 采用多种实验光谱技术开展了 N_2O^+ 分子离子的诸多研究, 例如: 光吸收,^{4,5} 共振增强多光子电离(REMPI),⁶⁻⁸ He-I 光电子能谱,⁹⁻¹² 场致电离光电子谱,¹³⁻¹⁵ 光电子-光离子符合技术,¹⁶ 阈值光电子-光离子符合,¹⁷⁻²¹ 光致碎片激发(PHOFEX)谱²²⁻²⁷等。

中性 N_2O 分子具有典型的非对称线性几何结构, 其电子基态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^4$, 当分子外壳层中的电子被电离后, 会产生各种电子态的 N_2O^+ 离子, 例如去掉 2π 、 7σ 、 1π 和 6σ 壳层轨道中的一个电子后会依次形成 $X^2\Pi$ 、 $A^2\Sigma^+$ 、 $B^2\Pi$ 和 $C^2\Sigma^+$ 电子态的 N_2O^+ 离子。^{28,29} 近年来, 人们对 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态的光谱结构做了详细的分析和标识. Xu 等^{24,27} 通过测量 N_2O^+ 离子在 275–328 nm 范围内 PHOFEX 谱, 获得并标识了 40 多条 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁的振动谱带. 其中由于 $A^2\Sigma^+$ 电子态的振动频率(ν)存在明显的倍数关系, $\nu_3 \approx 2\nu_1 \approx 4\nu_2$, 从而导致三个振动模间有着强烈的费米共振, 因此 Xu 等^{24,27} 采用 $[P, i]$ 来标识, P 为振动能级簇量子数, $P=2\nu_1+\nu_2+4\nu_3$, 有相同 P 值的振动能级间存在费米相互作用, i 表示振动簇中按能级递增顺序排列的能级顺序. 之后, 汪华等²⁶ 对 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 态一系列高振动能级的转动光谱进行了拟合, 获得了相应的转动常数和自旋分裂常数.

相对于以往对 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 电子态的光谱研究, $B^2\Pi$ 态的光谱研究则较缺乏. 早期的 N_2O 分子的光电子谱中, $B^2\Pi$ 态显示出复杂的光谱结构,^{9,13,14} 即在宽包络背景上叠加很多不规则的振动结构, 相应的标识也模糊不清. Koppel 等³⁰ 的光谱理论计算曾认为 N_2O 离子 $B^2\Pi$ 态结构是由于两个电子态混合而成, 即 $(1\pi)^{-1}$ 与 $(2\pi)^{-2}(3\pi)$ 通过对称性振动模式耦合而形成的 in-phase 和 out-phase 线性耦合. 然而, Cvitas 等³¹ 则认为, $B^2\Pi$ 态光谱是由于 Fermi 共振和 Renner-Teller 混合作用而产生的一系列 $(0,0,n)$ 的振动结构. 此外, $B^2\Pi$ 态的带源(即绝热电离势)也存在争议. Turner 等^{11,28} 基于磁场电子速度分析仪测量的 He-I 光电子谱, 首次建议了 N_2O^+ 离子 $B^2\Pi$ 电子态的绝热电离势是 17.66 eV. 之后, Brundle 和 Turner²⁸ 将 $B^2\Pi$ 态的绝热电离势修正为 17.65 eV. 然而, 由于光谱标识的模糊, 以及光电子谱的能量分辨限制, 前人给

出的 $B^2\Pi$ 态的带源精度也不高.

除了光谱研究以外, 相对于 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 电子态而言, 前人对诸如 $B^2\Pi$ 和 $C^2\Sigma^+$ 等高电子激发态的解离动力学研究也较少. 近年来, 我们曾利用自行研制的阈值光电子-光离子符合成像谱仪对 $N_2O^+ C^2\Sigma^+$ 电子态的振动光谱和解离动力学进行了深入的研究,¹⁷ 通过测量 NO^+ 碎片离子的速度分布图像, 得到了解离过程中释放的平动能分布和内能分布, 并结合理论计算的 N_2O^+ 离子势能面, 对 $C^2\Sigma^+$ 电子态的预解离机理进行了讨论, 即 $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ 离子通过振动耦合先回到 $B^2\Pi$ 态, 继而发生后续解离.



基于这样的机理, 可以简单推测 N_2O^+ 离子的 $B^2\Pi$ 态解离过程也主要对应 $N(^2D)$ 和 $N(^2P)$ 两个解离通道. 这与 Kinmond 等¹⁶ 的质谱测量结论一致, $N_2O^+(B^2\Pi)$ 离子解离产生的 NO^+ 碎片离子的平动能分布中呈现明显的双峰结构, 分别对应 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ 和 $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2P)$ 两个解离通道. Lebech 等³² 采用矢量相关的方法在 18–22 eV 的光子能范围内对 N_2O 分子通过 $B^2\Pi$ 离子电子态的解离性电离过程进行了研究, 观测到 NO^+ 、 N_2^+ 和 O^+ 等多种碎片离子, 获得了各离子解离通道的分支比. 然而由于矢量相关的方法能量分辨率不高, 未能实现量子态选择的离子解离动力学测量, 因此获得的通道分支比准确度不高. 由于以往的这些研究主要针对 $B^2\Pi$ 态较高能量范围内的解离动力学研究, 相应的低能量范围(尤其是带源附近)的 $N_2O^+(B^2\Pi)$ 离子解离动力学研究至今尚未见报道.

本实验中, 我们在利用 (3+1)REMPI 制备了 $N_2O^+(X^2\Pi, 0,0,0)$ 母体离子后, 采用 243–278 nm 范围的激光将母体离子激发至 $B^2\Pi$ 态低振动能级后解离. 通过拟合光碎片激发谱的转动结构, 我们期望获得相应的转动常数和自旋分裂常数, 从而进一步明确 N_2O^+ 离子 $B^2\Pi$ 态的光谱“带头”位置和振动跃迁序列标识. 此外, 我们旨在通过分析 NO^+ 碎片离子的飞行时间质谱峰形获得解离过程中释放的平均平动能分布, 结合电子激发态势能面, 讨论 N_2O^+ 离子 $B^2\Pi$ 态的解离机理.

2 实验

当前的实验质谱系统采用了典型的离子速度影像设计, 主要包括脉冲分子束源、脉冲激光系统、飞行时间(TOF)质谱、离子信号采集和处理系统构成. 谱仪真空系统包括束源室和电离室两部分, 分别连接抽速为 $1800 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 的涡轮分子泵(FF-250/1800K, KYKY)和抽速为 $2300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 的涡轮分子泵(Turbo-V 2300, Agilent), 两泵前级各连接一台抽速为 $7 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 的干泵(TriScro600, Varian). 束源室和电离室的静态真空分别为 2×10^{-5} 和 1×10^{-5} Pa. 当滞止压力为 2×10^5 Pa 的 N_2O/He (体积比为 1:5)混合气体通过喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴(Series 9, General Valve)进入真空腔体形成射流冷却的超声分子束时, 束源室和电离室的真空度分别变为 2×10^{-3} 和 8×10^{-5} Pa. 实验中, 高纯 N_2O (南京特气, 纯度 99.999%) 未做进一步纯化.

一台 Nd:YAG(LAB-190, Spectra Physics, 10Hz) 激光器输出的线偏振二倍频激光(532 nm, $300 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$) 泵浦一台染料激光器(PRSC-LG-18, Sirah, 线宽约为 0.07 cm^{-1} , 脉宽约为 8 ns, 染料为 LDS698), 输出的激光经倍频后作为电离光. 固定电离光波长为 360.55 nm, 脉冲能量为 $4\text{--}5 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$, 由焦距约为 20 cm 的透镜聚焦后与分子束相互作用, 经(3+1) REMPI 过程制备纯净的 $N_2O^+(X^2\Sigma^+, 0,0,0)$ 母体离子. 解离激光是由另外一台 Nd:YAG(PRO-190, Spectra Physics, 10 Hz) 激光器的三倍频输出(355 nm, $180 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$) 泵浦另一台染料激光器(PRSC-LG-24, Sirah), 输出的染料(Coumarin 307 或 Coumarin 153) 激光线宽约为 0.05 cm^{-1} , 经 BBO 晶体二倍频产生可调谐的激光(243–278 nm). 解离光的脉冲能量约为 $1 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$, 由焦距为 60 cm 的透镜聚焦后作用于 N_2O^+ 离子. 两激光与分子束相互作用区距喷嘴约 4 cm. 产生的离子经电场引出, 加速后, 自由飞行到达微通道板($\Phi 40 \text{ mm}$), 得到的电信号经前置放大器放大后输入到数字示波器(TDS3052B, Tektronics), 经平均和 A/D 转换后由电脑最终完成数据采集. 离子透镜系统采用了 25 片电极构成, 各电极电压配置按三维离子速度聚焦透镜设计以获得较好的平动能分辨,³³ 离子初始平动能分布使其到达探测器之前在飞行方向有较大的展宽, 经 O_2 电解除离测试平动能分辨率($\Delta E/E$) 约为 3%. 这样, 我们可以通过离子 TOF 质谱峰宽较为精确地估算出碎片离子的平动能大小.

3 结果与讨论

3.1 电离和解离的飞行时间质谱

早前的研究中, 人们主要采用 Penning 电离、³⁴ 直流放电^{6,35} 和电子轰击³⁶ 方法电离 N_2O , 但常伴生大量碎片离子, 对 N_2O^+ 离子光谱和解离研究造成污染. 而同步辐射光电离³⁷ 方法则受限于线宽, 难以获得精细的光谱结构信息. 为此, 我们选用了共振增强多光子电离方法实现 N_2O 分子电离. 在 360.55 nm 的光激发下, N_2O 分子通过三光子共振激发至里德堡态 $3p\sigma^1\Pi$, 进而再吸收一个光子生成基态 N_2O^+ 离子.⁸ Scheper 等⁷ 对 N_2O 分子的光电子能谱研究表明, 此时电离产生的母体离子仅布居在基态振动能级, 即 $X^2\Pi_{3/2}(000)$ 和 $X^2\Pi_{1/2}(000)$. 电离过程可表示为:

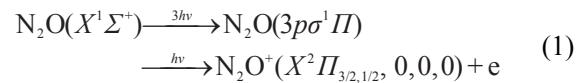


图 1(a–c) 分别显示了仅电离光(360.55 nm) 和仅解离光(269.15 nm) 作用, 以及电离、解离两束激光同时作用时的飞行时间质谱. 显然, 在适当的电离光能量和聚焦条件下, 我们可以严格控制 REMPI 电离过程基本上不产生除 N_2O^+ 母体离子的其他离子(图 1(a)). 应用紫外光(243–278 nm) 激发 N_2O^+ 离子, 使其实现 $X^2\Pi \rightarrow B^2\Pi$ 跃迁进而解离. 为获得较好的信噪比, 实验中解离光在空间上与电离光严格重合, 时间上相对电离光滞后约 10 ns. 如图 1(b) 所示, 解离光单独作用时不产生任何离子, 而当两束光共同作用时, N_2O^+ 离子强度显著减少, 并且出现明显的 NO^+ 碎片离子信号(图 1(c)). 这样, NO^+ 碎片离子被确信来源于母体离子 N_2O^+ 的激发解离.

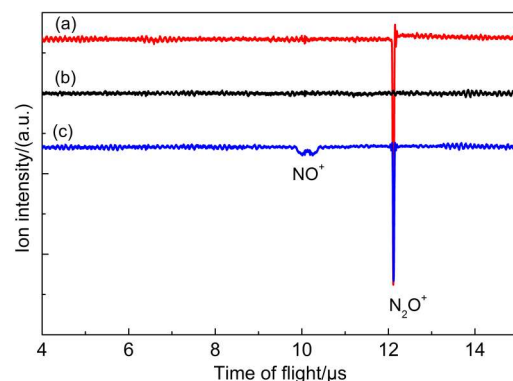


图 1 两束激光以不同方式作用时 N_2O 的飞行时间质谱

Fig.1 Time-of-flight mass spectra of N_2O with two lasers in different ways

(a) only 360.55 nm irradiation; (b) only 269.15 nm irradiation; (c) both two irradiations

我们实验中同样扫描了相邻较高能量振动谱峰的精细光谱结构, 没有发现和图3类似的可分辨转动轮廓. 考虑到这个能量附近并没有新的解离通道出现, 因此我们认定 N_2O^+ 离子的 $B^2\Pi$ 态带源应在 37000 cm^{-1} 以上, 即高能量端的这些振动谱峰被归属为 $B^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁的振动序列. 考虑离子基态和激发态同时存在 Fermi 共振, Renner-Teller 效应和旋轨耦合作用, 相应能量区间的光谱极为复杂, 我们直接将最低能量的振动峰 37154 cm^{-1} (相对中性分子基态能量为 17.5 eV) 归属为 $B^2\Pi \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, F_2 跃迁的谱带带头, 而将相邻的振动峰 37293 cm^{-1} 归属为 $B^2\Pi \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, F_1 的跃迁. 两峰间隔 139 cm^{-1} 接近 $X^2\Pi$ 基态的旋轨耦合分裂常数 133.8 cm^{-1} .⁴² 这一 $B^2\Pi$ 态带源较前人光电子能谱测量结果 (38440 cm^{-1} , 4.767 eV)¹³⁻¹⁵ 更低, 但鉴于前述的转动光谱拟合, 我们的结果被确信更为合理.

进一步, 我们对其它振动谱峰做了初步的振动序列归属(未考虑 $B^2\Pi$ 态旋轨分裂的贡献), 结果如表1所示. 其中由于各谱峰重叠较严重, 我们仅取各峰最高处代表谱峰位置, 并忽略振动频率的非谐性, 得到的 N_2O^+ 离子 $B^2\Pi$ 态 ν_1 模(N—O 伸缩振动模)的振动频率约为 $(956 \pm 66)\text{ cm}^{-1}$, 弯曲振动模 ν_2 振动频率约为 $(298 \pm 66)\text{ cm}^{-1}$, 这与光电子谱³¹ 的测量结果基本一致. 此外, 37355 、 38204 和 40016 cm^{-1} 处的谱峰尽管具有一定的强度, 但却没有适当的振动标识, 可能是由相邻的振动带转动结构重叠导致, 或存在较强的耦合作用分裂所致.

3.3 NO^+ 碎片的平动能分析

在 PHOFEX 谱各振动峰共振波长下, 我们采集了相应的飞行时间质谱. NO^+ 碎片的 TOF 质谱峰宽明显宽于母体离子 N_2O^+ 峰, 这主要是由于光解离过程中释放的平动能导致碎片离子具有较大反冲速度造成的. 根据能量守恒, 光解离后释放的能量将在碎片的内能和平动能之间进行分配. 如上所述, 在我们的飞行时间质谱仪中采用了离子速度聚焦电场设计, 离子团到达探测前时在飞行方向上依赖于初始的平动能大小, 具有明显的加宽. 其中初始速度方向朝向探测器的碎片离子相对于具有背离探测器方向初始速度的离子而言更早地到达探测器, 这一时间差依赖于碎片离子具有的平动能. 碎片离子平动能越大, 其质谱峰越宽. 考虑到实际测量的质谱峰宽为仪器分辨的加宽和碎片反冲速度造成的加宽之间的卷积, 在拟合碎片离子质谱峰宽

表1 246–275 nm 激发波长范围内 N_2O^+ 离子 PHOFEX 振动光谱归属

Table 1 Assignment of PHOFEX spectrum of N_2O^+ ion in the excitation wavelength range of 246–275 nm

λ_2/nm	Excitation energy/ cm^{-1}	Energy interval/ cm^{-1}	Spectral assignment
274.46	36435	0	$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, $F_2[13,15]$
273.50	36563	128	$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, $F_1[13,15]$
273.17	36607	44	$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, $F_2[14,4]$
272.21	36736	129	$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0,0)$, $F_1[14,4]$
269.15	37154	0	0_0^0 , F_2
268.15	37293	139	0_0^0 , F_1
267.70	37355	201	—
267.15	37432	278	2_0^0
265.08	37724	570	2_0^0
264.16	37856	702	$1_0^0 2_0^0$
262.40	38110	956	1_0^0
261.75	38204	1050	—
260.89	38330	1176	2_0^0
260.40	38402	1248	$1_0^0 2_0^0$
259.05	38603	1449	2_0^0
258.34	38715	1554	$1_0^0 2_0^0$
257.50	38843	1681	2_0^0
256.00	39062	1908	$1_0^0 2_0^0$
253.65	39424	2270	$1_0^0 2_0^0$
252.30	39635	2481	$1_0^0 2_0^0$
251.40	39777	2623	$1_0^0 2_0^0$
249.90	40016	2862	—
249.45	40088	2934	$1_0^0 2_0^0$
248.15	40298	3144	$1_0^0 2_0^0$
246.45	40576	3422	$1_0^0 2_0^0$

之前必须扣除仪器加宽的影响. 实验中, 我们对母体离子质谱峰形的拟合获得了实验仪器的自身分辨函数, 之后通过对碎片离子质谱峰宽的去卷积操作, 即可获得碎片反冲速度造成的解离加宽 Δt . 最终, 碎片的平均平动能 $\langle E_t \rangle$ 可根据下式(2)近似给出:⁴³

$$\langle E_t \rangle = \frac{m_{N_2O^+}}{4m_{NO^+}m_N} \left(\frac{eV}{d} \right)^2 \Delta t^2 \quad (2)$$

其中, $m_{N_2O^+}$ 、 m_{NO^+} 和 m_N 分别表示母体离子 N_2O^+ 、碎片离子 NO^+ 和碎片 N 原子的质量, e 为元电荷量, V 表示引出场电压, d 为电离区两极板间距, Δt 为离子飞行时间的宽度.

图4显示了不同光解能量下 NO^+ 碎片的 $\langle E_t \rangle$ 的变化. 显然, $\langle E_t \rangle$ 在当前的能量范围内基本不变, 保持在 0.85 eV 左右, 与前人的实验结果³² 相符. 这意味着在这一光解能量范围内, N_2O^+ 离子的解离通道和机理几乎不变, 在其解离过程中没有明显的其他

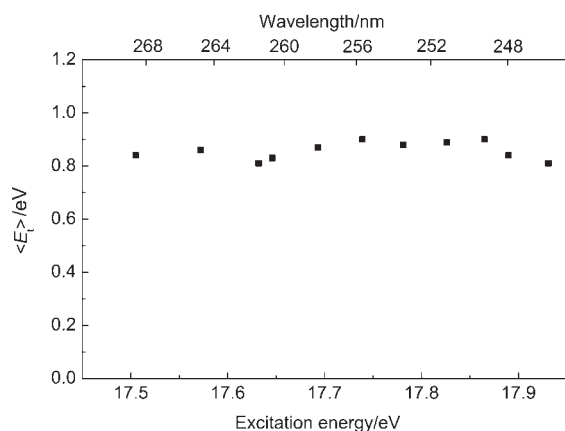


图4 NO⁺碎片的平均平动能 $\langle E_t \rangle$ 随激发能量的变化
Fig.4 Average kinetic energy $\langle E_t \rangle$ of NO⁺ fragment vs excitation energy

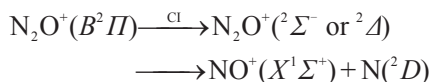
相互作用.

3.4 N₂O⁺离子B²Π态光解离机理

Chambaud等⁴⁴利用*ab initio*方法计算了N₂O⁺离子的低电子态势能面,并考虑了弯曲构型下势能面的变化.由于N₂O⁺离子B²Π电子态绝热相关于NO⁺(X¹Σ⁺)+N(²P)解离限,因此其可以直接解离生成NO⁺(X¹Σ⁺)和N(²P)碎片.根据能量守恒,离子内能 E_{int} 与解离过程中释放的总平动能 E_t 之间的关系是:

$$h\nu - D_0 = E_{avil} = E_{int} + E_t \quad (3)$$

其中, $h\nu$ 为光子能量, D_0 为解离通道的解离限能量, E_{avil} 为可资用能.我们的解离光扫描范围对应的激发离子态能量范围是17.5–18.0 eV,若沿上述N(²P)通道解离,相应的最大的可资用能为0.22 eV,而我们获得的平均平动能约为0.8 eV,显然该解离机理不合适.因此,此段能量范围内N₂O⁺离子的解离只能用预解离机理⁴⁴来解释:B²Π电子态的²A''组分可以通过与²Σ⁻或²Δ电子态之间的椎间贯穿(CI)相互作用发生预解离,从而生成NO⁺(X¹Σ⁺)和N(²D)碎片,即



由于N₂O⁺(B²Π)电子态的稳定构型是弯曲结构,并且其解离过程中弯曲振动也有利于其与²Σ⁻或²Δ态的耦合,因此碎片产物NO⁺伴生高转动激发,从而导致图2的PHOFEX谱中各振动谱峰的转动轮廓明显比A²Σ⁺态结果宽得多,存在较严重的谱峰重叠情形.此外,随着光解能量的增加,解离过程释放的平动能基本保持不变,也证实了增加的可资用能被主要分配到碎片的内能上.由于当前实验的激发能量

范围较小,解离所释放的能量基本不足以激发碎片NO⁺的振动,因此增加的可资用能主要转化为碎片的转动能,进一步加剧了B²Π态PHOFEX光谱的谱峰重叠,使得图2中各振动峰宽随着激发能量的增加而逐渐加宽.

4 结论

射流冷却的N₂O分子在一束波长为360.55 nm的激光作用下,经(3+1)REMPI生成纯净的N₂O⁺(X²Π(0,0,0))母体离子,之后利用另一束波长在243–278 nm范围(能量范围为36000–41000 cm⁻¹)的激光将其激发至B²Π态附近解离.

检测NO⁺碎片离子的强度随激发波长的变化,获得了N₂O⁺离子B²Π态附近的光致碎片激发谱.通过拟合转动分辨光谱,我们得到了较低能量的四个振动谱带的转动常数(0.4175 cm⁻¹)和自旋分裂常数(0.06 cm⁻¹),与A²Σ⁺态的光谱常数极为接近.因此,我们将这四个振动峰归属为N₂O⁺离子A²Σ⁺电子态的高振动能级,分别记为F₂[13,15]、F₁[13,15]、F₂[14,4]、F₁[14,4].

由于PHOFEX谱中37000 cm⁻¹以上的振动带的转动轮廓表现出明显的不同,我们将其最低振动峰标记为N₂O⁺离子B²Π态的光谱“带头”位置,即37154 cm⁻¹,并将观测到的系列振动谱带初步归属为B²Π(v₁,v₂,v₃)←X²Π的振动跃迁序列.在忽略振动频率非谐性的前提下,我们得到的N₂O⁺离子B²Π态v₁模(N–O伸缩振动模)的振动频率约为956 cm⁻¹,弯曲振动模v₂振动频率约为298 cm⁻¹,与光电子谱的测量结果基本一致.

此外,通过对NO⁺碎片离子的飞行时间质谱峰形的拟合分析,我们还估算了解离过程的平均平动能释放 $\langle E_t \rangle$,并结合电子激发态势能面,给出了N₂O⁺离子B²Π态的可能预解离机理,即B²Π电子态的²A''组分通过与²Σ⁻或²Δ态的耦合发生内转换,继而沿排斥的²Σ⁻或²Δ态解离为NO⁺(X¹Σ⁺)和N(²D)碎片.由于这一预解离过程中,弯曲振动激发有利于B²Π态与²Σ⁻或²Δ态的耦合,因此产物NO⁺碎片有着显著的转动激发.

References

- (1) Burley, J. D.; Ervin, K. M.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1944. doi: 10.1063/1.452144
- (2) Hopper, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1019. doi: 10.1021/

- ja00472a001
- (3) Komihara, N. *J. Mol. Struct. -Theochem* **1994**, *112*, 313.
- (4) Li, X.; Huang, Y. L.; Flesch, G. D.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1373. doi: 10.1063/1.474087
- (5) Danis, P. O.; Wyttenbach, T.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3451. doi: 10.1063/1.453893
- (6) Patsilinakou, E.; Wiedmann, R. T.; Fotakis, C.; Grant, E. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3916. doi: 10.1063/1.456823
- (7) Scheper, C. R.; Kuijt, J.; Buma, W. J.; de Lange, C. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7844. doi: 10.1063/1.477431
- (8) Szarka, M. G.; Wallace, S. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2336. doi: 10.1063/1.460940
- (9) Dehmer, P. M.; Dehmer, J. L.; Chupka, W. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 126. doi: 10.1063/1.439906
- (10) Loch, R.; Caprace, G.; Momigny, J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 560. doi: 10.1016/0009-2614(84)80271-7
- (11) Turner, D. W.; May, D. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1156. doi: 10.1063/1.1840783
- (12) Weiss, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *39*, 250. doi: 10.1016/0009-2614(76)80066-8
- (13) Chen, W. W.; Liu, J. B.; Ng, C. Y. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8086. doi: 10.1021/jp022389d
- (14) Wiedmann, R. T.; Grant, E. R.; Tonkyn, R. G.; White, M. G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 746. doi: 10.1063/1.461080
- (15) Kong, W.; Rodgers, D.; Hepburn, J. W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 301. doi: 10.1016/0009-2614(94)00260-6
- (16) Kinmond, E.; Eland, J. H. D.; Karlsson, L. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185*, 437.
- (17) Tang, X. F.; Niu, M. L.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Liu, F. Y.; Shan, X. B.; Sheng, L. S. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054312. doi: 10.1063/1.3549130
- (18) Richardviard, M.; Delboulbe, A.; Vervloet, M. *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 159. doi: 10.1016/0301-0104(96)00164-4
- (19) Nenner, I.; Guyon, P. M.; Baer, T.; Govers, T. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6587. doi: 10.1063/1.439115
- (20) Chiang, S. Y.; Ma, C. I. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1991. doi: 10.1021/jp9935081
- (21) Richardviard, M.; Atabek, O.; Dutuit, O.; Guyon, P. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8881. doi: 10.1063/1.459227
- (22) Xu, H. F.; Li, Q. F.; Zhou, X. G.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *Acta Phys. Sin.* **2004**, *53*, 1759. [徐海峰, 李奇峰, 周晓国, 戴静华, 刘世林, 马兴孝. 物理学报, **2004**, *53*, 1759.]
- (23) Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Shi, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3069. doi: 10.1063/1.1772363
- (24) Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Liu, S. L.; Ma, X. X.; Liang, J.; Li, H. Y. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11609. doi: 10.1063/1.1624596
- (25) Wang, H.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Jiang, B.; Dai, D. X.; Yang, X. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 244309. doi: 10.1063/1.3457945
- (26) Wang, H.; Liu, S. L.; Liu, J.; Wang, F. Y.; Jiang, B.; Yang, X. M. *Acta Phys. Sin.* **2008**, *57*, 796. [汪华, 刘世林, 刘杰, 王凤燕, 姜波, 杨学明. 物理学报, **2008**, *57*, 796.]
- (27) Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X.; Liang, J.; Li, H. Y. *Acta Phys. Sin.* **2004**, *53*, 1027. [徐海峰, 郭颖, 李奇峰, 戴静华, 刘世林, 马兴孝, 梁军, 李海洋. 物理学报, **2004**, *53*, 1027.]
- (28) Brundle, C.; Turner, D. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1969**, *2*, 195. doi: 10.1016/0020-7381(69)80018-5
- (29) Lorquet, A. J.; Lorquet, J. C.; Wankenne, H.; Momigny, J.; Lefebvre, H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4053. doi: 10.1063/1.1676699
- (30) Koppel, H.; Cederbaum, L. S.; Domcke, W. *Chem. Phys.* **1982**, *69*, 175. doi: 10.1016/0301-0104(82)88144-5
- (31) Cvitas, T.; Klasinc, L.; Kovac, B.; McDiarmid, R. J. *Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1565. doi: 10.1063/1.446028
- (32) Lebeck, M.; Houver, J. C.; Doweck, D.; Lucchese, R. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8226. doi: 10.1063/1.1651087
- (33) 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. Instr.* **2009**, *80*, 113101. doi: 10.1063/1.3250872
- (34) Imamura, T.; Imajo, T.; Koyano, I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15465. doi: 10.1021/j100042a020
- (35) Lerme, J.; Abed, S.; Holt, R. A.; Larzilliere, M.; Carre, M. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 403. doi: 10.1016/0009-2614(83)80717-9
- (36) Tokue, I.; Kobayashi, M.; Ito, Y. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7458.
- (37) Frey, R.; Gotchev, B.; Peatman, W. B.; Pollak, H.; Schlag, E. W. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *54*, 411. doi: 10.1016/0009-2614(78)85250-6
- (38) Callomon, J. H.; Creutzbe, F. *Phil. Trans. R. Soc. A* **1974**, *277*, 157. doi: 10.1098/rsta.1974.0048
- (39) Hill, E.; Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 0250. doi: 10.1103/PhysRev.32.250
- (40) Mulliken, R. S. *Rev. Mod. Phys.* **1930**, *2*, 0060. doi: 10.1103/RevModPhys.2.60
- (41) Wang, H. Ion Velocity Imaging Studies on Photodissociation Dynamics of Small Molecules. Ph. D. Dissertation, University of Science and Technology of China, Hefei, 2007. [汪华. 基于离子速度成像技术的小分子光解动力学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.]
- (42) Aarts, J. F. M.; Callomon, J. H. *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 637. doi: 10.1080/00268978700102451
- (43) Wang, H. F. Ion Velocity Imaging Studies on Photodissociation Dynamics of Small Molecules. Ph. D. Dissertation, University of Science and Technology of China, Hefei, 2007. [徐海峰. CH_3I 分子和 N_2O^+ 离子的光解离动力学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2002.]
- (44) Chambaud, G.; Gritli, H.; Rosmus, P.; Werner, H. J.; Knowles, P. J. *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 1793.