

N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态高振动 能级的转动结构分析*

汪 华¹⁾ 刘世林^{1)†} 刘 杰²⁾ 王凤燕²⁾ 姜 波²⁾ 杨学明²⁾

1) 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, 合肥 230026)

2) 中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

(2007 年 3 月 18 日收到, 2007 年 4 月 10 日收到修改稿)

利用一束波长为 360.55 nm 的激光, 通过(3+1)共振多光子电离方法制备纯净的且处于 $X^2\Pi_{1/2,3/2}(000)$ 态的 N_2O^+ 离子, 用另一束激光激发所制备的离子到第一电子激发态 $A^2\Sigma^+$ 的不同振动能级, 然后解离, 通过检测解离碎片 NO^+ 强度随光解光波长的变化, 得到了转动分辨的 N_2O^+ 碎片激发谱. 通过对光谱转动结构的拟合, 获得了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态一系列高振动能级的转动常数和自旋分裂常数.

关键词: N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态, 共振增强多光子电离, 光解碎片激发光谱, 光谱常数

PACC: 3310E, 3320L, 3370C, 3520P

1. 引 言

在地球的大气电离层中, 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, 尤其是第一电子激发态 $A^2\Sigma^+$ 的研究, 一直受到广泛的关注. 较早的工作是 Callomon 和 Creutzberg 于 1974 年对 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 发射光谱的研究^[3], 此后, 大量的光谱实验手段应用于 $A^2\Sigma^+$ 电子态的光谱和动力学研究, 如光电子能谱^[4,5]、发射光谱^[6,7]、快速离子束激光光谱(FIBLAS)^[8-11]、光致碎片谱^[12]、阈值电子-荧光光子(TEFP)符合谱^[13]等. 这些前人的工作获得了 $A^2\Sigma^+$ 电子态一些低振动能级的寿命和荧光量子产率, 同时还对基态 $X^2\Pi$ 存在的各种相互作用, 如自旋-轨道耦合、费米共振以及 Renner-Teller 相互作用等, 进行了细致的分析. 研究表明, $A^2\Sigma^+$ 电子态为预解离态, 除振动基态(000)外, 其他振动能级都存在预解离, 随着振动能级的增高, 预解离速

率加快, 实验上仅观察到少数几个低振动能级的荧光发射. Larzilliere 研究小组^[8-11]利用 FIBLAS 技术, 通过检测解离碎片 NO^+ 的强度随离子束速度的变化, 研究了 $A^2\Sigma^+$ 电子态(010)(020)和(100)等振动能级的高分辨光谱, 获得了这些能级的转动常数. 这种光谱的分辨很高, 可以研究光谱的超精细结构. 但是, 由于此技术采用固定波长的激光, 不可能获得较多振动能级的转动光谱.

其实对于 $A^2\Sigma^+$ 电子态较高的振动能级, 尤其是(300)以上振动能级的研究一直没有报道. 本实验室曾经获得了 $A^2\Sigma^+$ 电子态高振动能级的光谱^[14]. 通过记录 N_2O^+ 光解碎片的激发谱(PHOFEX), 观察到了 20 多对新的电子振动跃迁谱带, 在考虑振动能级费米共振耦合情况下, 对光谱进行了可靠的标识, 给出了准确可信的费米共振和振动频率等光谱常数.

我们之所以观察到许多新的光谱跃迁并获得较准确和详细的光谱常数, 主要得益于实验方法的不同. 前人主要通过直流放电^[8,15]、Penning 电离^[16]、电子轰击^[17]和同步辐射光电离^[13]等方法制备 N_2O^+ 离子. 前三种方法的特点是可以制备大量的离子, 而且操作方法简单, 但是不能制备纯净且布居单一的母

* 国家自然科学基金(批准号 20533070, 20573100), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20060358032)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: slliu@ustc.edu.cn

体离子,同步辐射光电离虽然可以制备纯净的母体离子,但光源本身的强度和线宽限制了光谱的分辨和灵敏度.而我们采用激光共振增强多光子电离(REMPI)的方法制备 N_2O^+ 离子,通过选择激光波长可以制备出种类单一且态分布唯一的 N_2O^+ 离子,然后再通过另一束激光激发制备的 N_2O^+ 离子至其电子激发态.由于制备离子和激发离子均采用激光,因而光谱灵敏度和分辨率均大大提高.

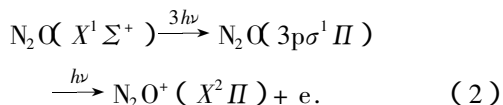
本工作是在我们对 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态振动光谱研究的基础上,通过分析各振动谱带的转动结构,得到了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态一些高振动能级的转动常数和自旋分裂常数,这些数据是文献中没有报道过的.

2. 实 验

实验装置包括脉冲分子束系统、脉冲激光系统和飞行时间质谱仪三部分^[4],三者的时序由脉冲发生器控制.

未经进一步纯化的 N_2O (大连特种气体公司生产)与 He 按照 1:4 比例混合后,绝对压力为 202 kPa 的混合气通过脉冲阀(General Valve,喉道直径为 0.5 mm)喷射到真空腔中.腔体真空由一台直联机械泵(抽速 15 L/s)和一台涡轮分子泵(抽速 1500 L/s)组成,进气时腔体真空度为 0.3 mPa.

激光系统由一台准分子激光器(Lambda Physik, LPX200, 308 nm, ~200 mJ 每脉冲)同时抽运的两台染料激光器(Lambda Physik, LPD3000 和 FL2002)组成.其中一束波长为 360.55 nm 的激光,单脉冲能量约 5 mJ,经过焦距 $f = 400$ mm 的透镜聚焦于射流分子束,通过 $(3+1)$ REMPI 方法电离超声射流中的 N_2O 分子得到 N_2O^+ 离子.根据 Szarka 等^[4]和 Scheper 等^[5]对 N_2O 分子 $(3+1)$ REMPI 光谱及光电子能谱的研究可知,360.55 nm 激光可以通过 3 光子共振激发 N_2O 分子至里德堡态 $3p\sigma^1\Pi$,进而再吸收 1 个光子,生成基态的 N_2O^+ 离子,其电离过程为



光电子能谱表明,该波长下产生的 N_2O^+ 离子全部布居于振动基态 $X^2\Pi_{3/2,1/2}(000)$.这一点在我们过去的工作中得到证实^[4].随后引入第二束激光,单脉冲能量约为 1 mJ,经过焦距 $f = 500$ mm 的透镜反向

射入腔体,将制备的 N_2O^+ 离子激发至 $A^2\Sigma^+$ 电子态,然后发生解离.在实验中,调节两束激光使其在空间上完全重合,在时间上,使解离激光相对电离激光滞后 10 ns 以内,并注意当任何一束激光单独作用 N_2O 分子时,不产生 NO^+ 离子信号,只有当两束激光共同作用时,才出现 NO^+ 离子信号.由此可以判断, NO^+ 离子确实是由母体离子 N_2O^+ 被激发到 $A^2\Sigma^+$ 电子态后解离而来.

电离产生的母体离子 N_2O^+ 和解离生成的碎片离子 NO^+ 经电场引出、加速后,沿飞行时间质谱(TOF)管飞行,最后被微通道板(MCP)接收,MCP 输出的信号被传送到 Boxcar 平均器(SR250)中平均 30 次,然后传输到电脑中记录储存.反复扫描 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态某振动能级区域,记录 NO^+ 离子强度随解离光波长的变化,多次平均后得到 N_2O^+ 离子转动分辨的 PHOFEX 谱.

3. 结果与分析

3.1. N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态高振动能级的转动光谱

图 1 和图 2 展示了一些 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 电子跃迁的 PHOFEX 光谱及其拟合,这些光谱反映了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态高振动能级的转动信息.其中,跃迁基态 $X^2\Pi$ 的两个自旋-轨道分裂态 $^2\Pi_{3/2}(000)$ 和 $^2\Pi_{1/2}(000)$ 分别用 F_1 和 F_2 表示.对于 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态,由于三个振动模频率大小有 $\nu_3 \approx 2\nu_1 \approx 4\nu_2$ 近似关系,三个振动模之间存在很强的费米共振耦合,用 (V_1, V_2, V_3) 来表示这些相互耦合的振动能级已经失去了意义.

本实验室前人工作^[14]采用了 $[P, i]$ 来标识相互耦合的振动能级, P 为振动能级簇量子数,对应于 N_2O^+ 离子, $P = 2V_1 + V_2 + 4V_3$,有相同 P 值的振动能级间存在费米相互作用, i 表示振动簇中按能量递增顺序排列的能级序号.本文中,同样采用 $[P, i]$ 来表示 $A^2\Sigma^+$ 电子态振动能级.

需要指出的是, N_2O^+ 离子 $X^2\Pi$ 态和 $A^2\Sigma^+$ 态皆为线性构型,零级近似下 $X^2\Pi(000)$ 能级至 $A^2\Sigma^+$ 态的电子振动跃迁中,至 $A^2\Sigma^+$ 电子态的 P 为奇数(弯曲振动量子数 V_2 为奇数)的振动能级应该是跃迁禁阻的,但在图 2 中仍观察到强度不弱的这些振动跃迁谱带.前人的研究^[18, 49]中也曾观察到此类禁阻

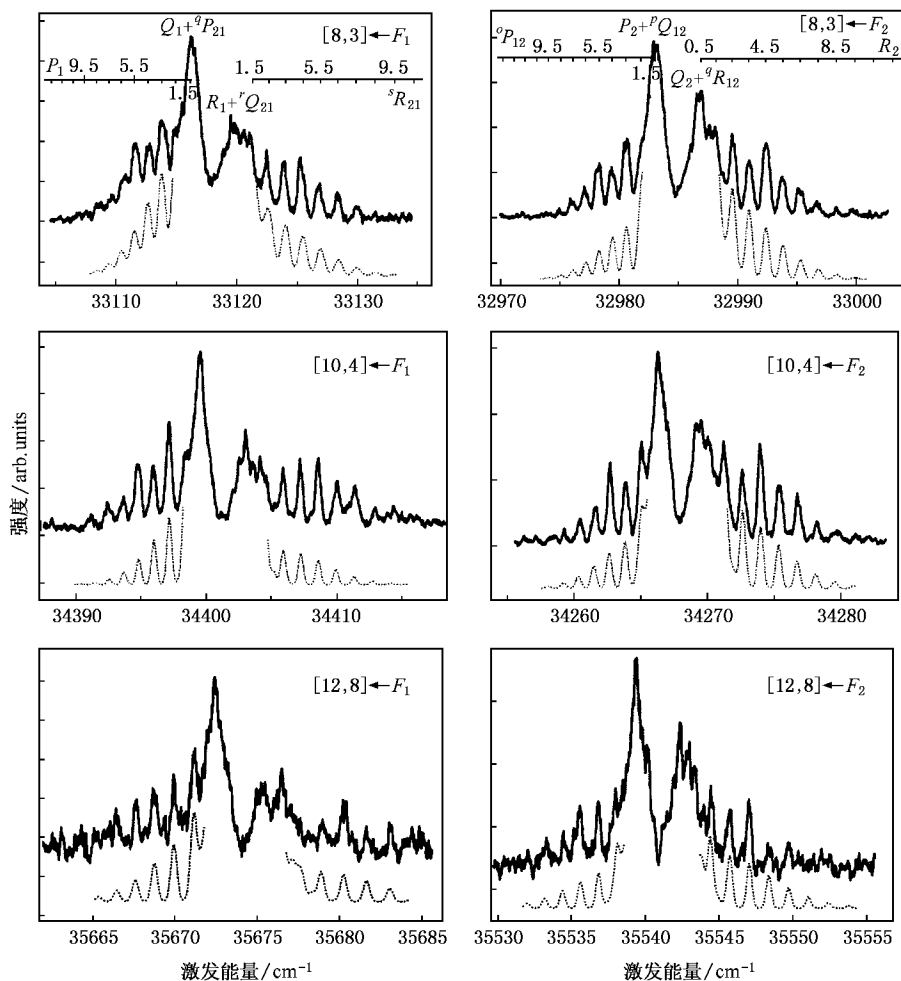


图 1 转动分辨的 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 电子跃迁 PHOFEX 光谱及其拟合结果 这些电-振跃迁均为 ${}^2\Sigma^+(b) \leftarrow {}^2\Pi(a)$ 类型, 上态振动能级表示方法如文中详细说明, 下态能级 F_1 表示基态振动能级 ${}^2\Pi_{3/2}(000)$, F_2 表示 ${}^2\Pi_{1/2}(000)$ 实线为实验数据, 虚线为拟合结果

跃迁, 并归结为激发态 $A^2\Sigma^+$ 和基态 $X^2\Pi$ 之间的电子-振动相互作用所致. 尽管这些跃迁的 Franck-Condon 因子很小, 但由于处于高振动态, 解离速率较大, 因而观察到的 PHOFEX 光谱强度也不弱.

3.2. 转动分析

根据前人对 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态发射光谱的研究^[3]和我们曾对 $A^2\Sigma^+$ 态振动能级的标识^[14]可知 N_2O^+ 离子基态 $X^2\Pi$ 的电子自旋与分子转动的耦合方式接近洪特(a)型, 激发态 $A^2\Sigma^+$ 接近洪特(b)型. 并且 $A^2\Sigma^+$ 电子态 P 为奇数的振动能级的电子-振动对称类为 Π , P 为偶数的振动能级的电子-振动对称类为 Σ^+ . 因此, 对于 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(000)$ 电子跃迁光谱, 存在两种跃迁类型, 即 ${}^2\Pi(b) \leftarrow {}^2\Pi(a)$ 和 ${}^2\Sigma^+(b) \leftarrow {}^2\Pi(a)$, 分别对应于激发

到 $A^2\Sigma^+$ 电子态 P 为奇数和偶数的振动能级.

图 3 给出了两种类型的跃迁示意图, 其中下态由于自旋-轨道分裂分为 ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$, 上态振动能级考虑了洪特(b)情况下的自旋-转动分裂, 而对于 $A^2\Sigma^+$ 电子态 ${}^2\Pi$ 振动能级, 由于光谱分辨所限, 未进一步考虑转动能级的 Λ 双分裂. 由图 3 中可以看出, 两类跃迁有相似的转动结构, 均由 2 套 P, Q 和 R 支组成. 其中, Q_1 和 ${}^qP_{21}$, R_1 和 ${}^rQ_{21}$, P_2 和 ${}^pQ_{12}$, Q_2 和 ${}^qR_{12}$ 4 组转动支, 仅仅是由于 $A^2\Sigma^+$ 电子态的电子自旋分裂所致, 又因为在洪特(b)耦合情况下, 自旋分裂很小, 因此这 4 组中的每两支几乎重叠在一起. 如图 1 和图 2 中间的 Q 转动支所示. 下面将分析这两种跃迁的谱线位置和跃迁强度.

3.2.1. 能级表达式

对于 N_2O^+ 离子电子基态 $X^2\Pi$, 电子自旋-转动

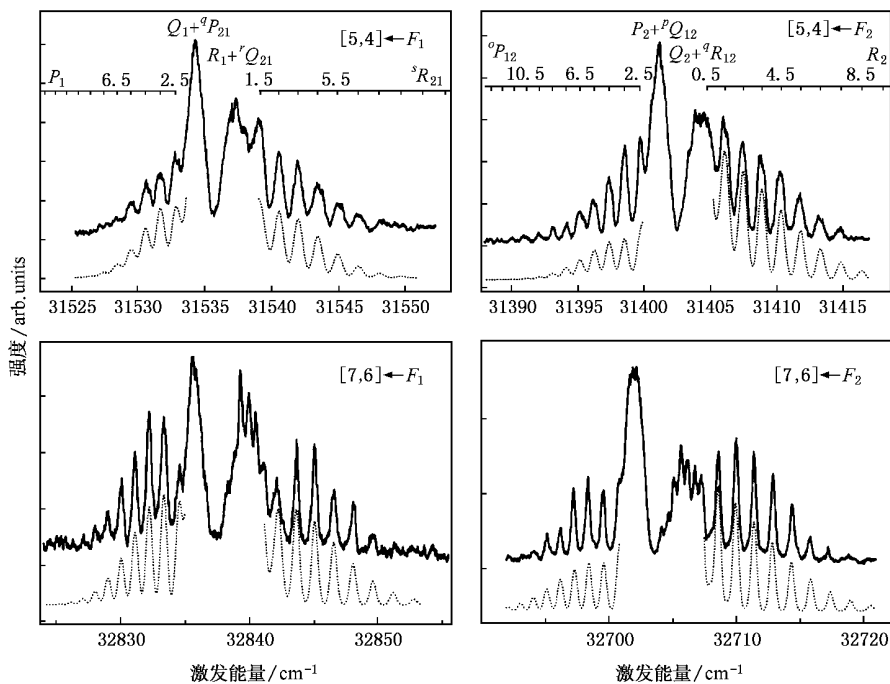


图 2 转动分辨的 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 电子跃迁 PHOFEX 光谱及其拟合结果 这些电-振跃迁均为 $^2\Pi(b) \leftarrow ^2\Pi(a)$ 类型

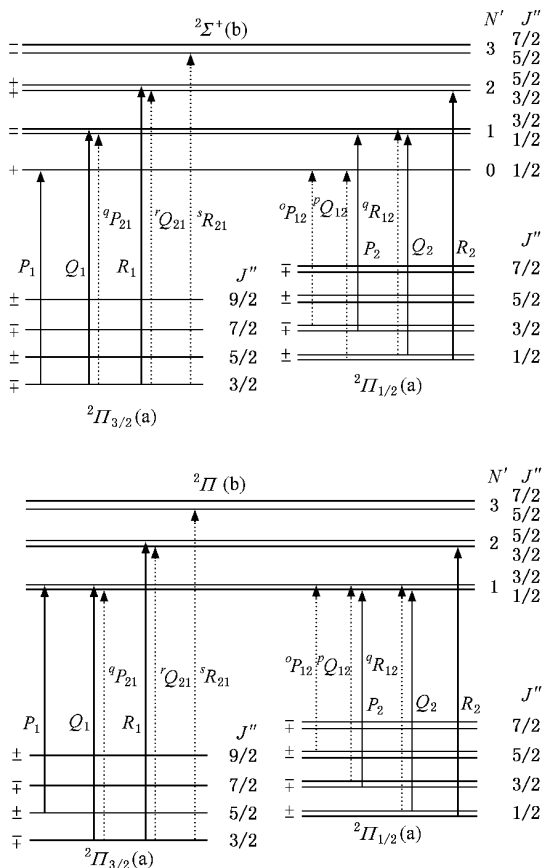


图 3 $^2\Sigma^+(b) \leftarrow ^2\Pi(a)$ 和 $^2\Pi(b) \leftarrow ^2\Pi(a)$ 跃迁示意图

耦合方式接近洪特 (a) 型 转动能级表达式可由 Hill-VanVleck 公式给出^[20 21] :

$$F_{1,2}(J)_v = \pm \frac{1}{2} A_v - \frac{3}{4} B_v \mp B_v (1 \pm 3B_v/4A_v) + B_{\text{eff},1,2,v} J(J+1) - D_{\text{eff},1,2,v} J^2(J+1)^2 \pm \frac{1}{2} \phi(J), \quad (3)$$

其中, $F_1(J)$ 表示 N_2O^+ 离子基态 $X^2\Pi$ 的自旋-转动分裂项 $^2\Pi_{3/2}$, $F_2(J)$ 表示 $^2\Pi_{1/2}$. A_v 为自旋-轨道耦合常数, B_v 为真实转动常数, $B_{\text{eff},1,2,v}$ 和 $D_{\text{eff},1,2,v}$ 分别为有效转动常数和有效离心畸变常数, $\phi(J)$ 为 Λ 双分裂, 对于 $^2\Pi_{1/2}$, $\phi(J) = p(J+1/2)$, p 为常数, 对于 $^2\Pi_{3/2}$, Λ 分裂更小, 可以忽略. Callomon 和 Creutzberg^[3] 在对 N_2O^+ 离子发射光谱的研究中, 得到了基态基振动能级的光谱常数. 对于 F_1 态, $B_{000,\text{eff}} = 0.41026 \text{ cm}^{-1}$, $D_{000,\text{eff}} = 1.74 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, $p = 1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. 对于 F_2 态, $B_{000,\text{eff}} = 0.41290 \text{ cm}^{-1}$, $D_{000,\text{eff}} = 2.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. 本文中, 所用到的电子基态光谱常数均采用此数值.

对于 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态, 电子自旋-转动耦合方式接近洪特 (b) 型 转动能级公式由 Herzberg 描述给出^[22] :

$$F_{1,2}(N)_v = B_v(N(N+1) - \Lambda^2) + \phi(N). \quad (4)$$

这里对于自旋分裂 $F_1(N)$ 支项, 即 $J = N + \frac{1}{2}$, $\varphi(N) = +\frac{1}{2}\gamma N$; 对于 $F_2(N)$ 支项, 即 $J = N - \frac{1}{2}$, $\varphi(N) = -\frac{1}{2}\gamma(N+1)$, B_V 为 $A^2\Sigma^+$ 态振动能级转动常数, γ 为自旋分裂常数, Δ 为电子轨道量子数, 对于 $^2\Sigma^+$ 电子振动态, $\Delta = 0$; 对于 $^2\Pi$ 电子振动态, $\Delta = 1$. 由于实验是在射流冷却的条件下进行的, 离子的转动激发比较小, 因此在公式中忽略了那些数值更小的光谱常数, 如离心畸变常数和电子振动对称性为 $^2\Pi$ 振动能级的 Δ 双分裂等.

3.2.2. 转动跃迁的谱线强度

PHOFEX 光谱转动谱线强度与 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 电子跃迁的吸收光谱是一致的, 即与离子基态 $X^2\Pi$ 的转动布居和跃迁概率成正比. 假定在热平衡情况下, 离子基态的转动布居符从 Boltzmann 分布. 根据 Earls^[23], Hill 和 Vleck^[20] 及 Mulliken^[24] 等人关于双原子分子跃迁强度的理论研究, 我们对这两类跃迁的跃迁概率进行了推导, 其结果如下.

对于 $^2\Sigma^+(b) \leftarrow ^2\Pi(a)$ 电子振动跃迁: $^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi_{1/2}$ 跃迁, $^oP_{12}$ 和 P_2 谱线:

$$I = (4J''^2 - 1)J''; \quad (5a)$$

$^oQ_{12}$ 和 Q_2 谱线:

$$I = (2J'' + 1)^2/J''(J'' + 1); \quad (5b)$$

$^oR_{12}$ 和 R_2 谱线:

$$I = (2J'' + 1)(2J'' + 3)(J'' + 1). \quad (5c)$$

$^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi_{3/2}$ 跃迁, $^oP_{21}$ 和 P_1 谱线:

$$I = (2J'' + 1)(2J'' + 3)J''; \quad (5d)$$

$^oQ_{21}$ 和 Q_1 谱线:

$$I = (4J''^2 - 1)(2J'' + 3)(J'' + 1); \quad (5e)$$

$^oR_{21}$ 和 R_1 谱线:

$$I = (4J''^2 - 1)(J'' + 1). \quad (5f)$$

对于 $^2\Pi(b) \leftarrow ^2\Pi(a)$ 电子振动跃迁: $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi_{1/2}$ 跃迁, $^oP_{12}$ 谱线:

$$I = (2J'' - 1)^2/J''; \quad (6a)$$

P_2 谱线:

$$I = (2J'' - 1)(2J'' + 3)J''; \quad (6b)$$

$^oQ_{12}$ 谱线:

$$I = (2J'' - 1)J''(J'' + 1); \quad (6c)$$

Q_2 谱线:

$$I = (2J'' + 3)J''(J'' + 1); \quad (6d)$$

$^oR_{12}$ 谱线:

$$I = (2J'' - 1)(2J'' + 3)(J'' + 1); \quad (6e)$$

R_2 谱线:

$$I = (2J'' + 3)^2(J'' + 1). \quad (6f)$$

$^2\Pi \leftarrow ^2\Pi_{3/2}$ 跃迁, $^oP_{21}$ 谱线:

$$I = (2J'' - 3)(2J'' - 1)(2J'' + 3)J''(2J'' + 1); \quad (6g)$$

P_1 谱线:

$$I = (2J'' - 3)(2J'' + 3)^2/J''(2J'' + 1); \quad (6h)$$

$^oQ_{21}$ 谱线:

$$I = \gamma(2J'' - 1)J''(J'' + 1); \quad (6i)$$

Q_1 谱线:

$$I = \gamma(2J'' + 3)J''(J'' + 1); \quad (6j)$$

$^oR_{21}$ 谱线:

$$I = (2J'' - 1)^2(2J'' + 5)(J'' + 1)(2J'' + 1); \quad (6k)$$

R_1 谱线:

$$I = (2J'' - 1)(2J'' + 3)(2J'' + 5)(J'' + 1)(2J'' + 1). \quad (6l)$$

式中, J'' 为电子基态 $X^2\Pi_{1/2, 3/2}(000)$ 的总角动量子数. 各转动支符号的意义, 如 $^oP_{21}$ 中的上标 o 表示 $\Delta N = 0$, P 表示 $\Delta J = -1$, 下标 21 表示跃迁是由基电子态 $X^2\Pi$ 的 $F_1(J)$ 支项到激发态 $A^2\Sigma^+$ 的 $F_2(N)$ 支项. 直观表示可见图 3.

根据以上的能级公式和跃迁概率公式, 我们对 N_2O^+ 离子的 PHOFEX 光谱转动结构进行拟合, 所需参数仅为上态的转动常数、自旋分裂常数和转动温度. 拟合的结果分别在图 1 和图 2 中实验数据的下方. 由于 Q 转动支跃迁概率大, 谱线相互重叠, 使得光谱强度比 P, R 转动支强很多, 从而导致实验中 Q 支光谱信号强度达到饱和, 因而在光谱强度方面无法很好地拟合此段光谱, 即光谱中心区域没有拟合. 从图 1 和 2 可看出, 对于光谱的两侧 P 支和 R 支, 实验和拟合结果吻合得很好. 图 1 和图 2 的光谱拟合给出的转动温度均为 15 K 左右, 从另一个方面说明了我们对光谱拟合的合理性和正确性.

通过对谱带转动结构的拟合, 我们得到了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态一些高振动能级的转动常数和自旋分裂常数, 结果列于表 1.

可以看到, 随着 $A^2\Sigma^+$ 态振动能级的增加, 转动常数呈减小的趋势, 而自旋分裂常数有增大的趋势. 由于分子的振-转相互作用, 转动常数随振动能级的增高而递减是可以理解的, 而自旋分裂常数的增加

还不能给出合理的解释. Callomon 和 Creutzberg^[3]曾在对 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态的发射光谱研究中得到过几个低振动能级转动常数, 如 $B_{000} = 0.43300 \text{ cm}^{-1}$,

$B_{100} = 0.43098 \text{ cm}^{-1} (P = 2)$, $B_{001} = 0.42952 \text{ cm}^{-1} (P = 4)$, 对比他们给出的数据, 本文所得到的高振动能级转动常数与其在减小的趋势上是一致的.

表 1 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态振动能级的转动常数 B_v 和自旋分裂常数 γ

$A^2\Sigma^+$ 电子态振动能级 P, v_i	跃迁基态 ¹⁾	B_v/cm^{-1}	\bar{B}_v/cm^{-1}	$10^3 \gamma/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \bar{\gamma}/\text{cm}^{-1}$
[5 4]	F_1	0.4295(5) ²⁾	0.4295(5)	0(5)	-5(5)
	F_2	0.4290(6)		-10(5)	
[6 6]	F_1	0.4285(8)	0.4285(8)	-5(5)	-5(5)
	F_2	-		-	
[7 6]	F_1	0.4270(6)	0.4275(7)	-10(5)	-15(7)
	F_2	0.4275(8)		-20(10)	
[8 3]	F_1	0.4260(5)	0.4265(5)	-10(5)	-15(6)
	F_2	0.4270(6)		-20(8)	
[8 6]	F_1	0.4270(7)	0.4264(8)	-10(5)	-20(8)
	F_2	0.4258(8)		-20(10)	
[8 9]	F_1	-	0.4235(6)	-	-11(5)
	F_2	0.4235(6)		-11(5)	
[10 4]	F_1	0.4210(5)	0.4218(5)	-10(5)	-8(5)
	F_2	0.4225(5)		-5(5)	
[12 2]	F_1	-	0.4195(8)	-	-56(8)
	F_2	0.4195(8)		-56(8)	
[12 8]	F_1	0.4220(9)	0.4204(9)	-42(10)	-44(9)
	F_2	0.4187(9)		-48(8)	

注: 1) F_1 对应基电子态 $X^2\Pi_{3/2}(000)$, F_2 对应基电子态 $X^2\Pi_{1/2}(000)$ 2) 误差为估计值

4. 结 论

本文报道了 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态一系列高振动能级的转动发谱. 首先利用第一束激光通过 $(3+1)$ REMPI 的方法制备母体离子 $N_2O^+ X^2\Pi_{3/2,1/2}(000)$, 随后用第二束激光激发母体离子至 $A^2\Sigma^+$

态, 离子随后发生解离, 通过检测碎片离子 NO^+ , 获得了 N_2O^+ 离子的 PHOFEX 光谱. 通过对光谱转动结构的分析, 得到了这些高振动能级的转动常数和自旋分裂常数, 与前人的低振动能级转动常数相比, 在变化趋势上有着很好的一致性. 高振动能级转动常数的获得, 为进一步了解 N_2O^+ 离子 $A^2\Sigma^+$ 电子态的光解动力学提供了有益的实验数据.

[1] Burley J D, Evin K M, Armentrout P B 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 1944
 [2] Komaha N 1994 *J. Mol. Struct.* **306** 313
 [3] Callomon J H, Creutzberg F 1974 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **277** 157
 [4] Szarka M G, Wallace S C 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 2336
 [5] Scheper C R, Kuijt J, Buma W J 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7844
 [6] Eland J H D, Devoret W, Leach S 1976 *Chem. Phys. Lett.* **43** 97
 [7] Maier J P, Thommen F 1980 *Chem. Phys.* **51** 319

[8] Lerme J, Abed S, Holt R A, Larzilliere M, Carré M 1983 *Chem. Phys. Lett.* **96** 403
 [9] Larzilliere M, Gragued K, Lerme J, Koffend J B 1987 *Chem. Phys. Lett.* **134** 467
 [10] Larzilliere M, Jungen C H 1989 *Mol. Phys.* **67** 807
 [11] Chafik M el Idrissi, Larzilliere M, Carré M 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 204
 [12] Ukai M, Kameta K, Machida S, Kouchi N, Hatano Y, Tanaka K 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 5473

- [13] Frey R ,Gotchev B ,Poatman W B 1978 *Chem. Phys. Lett.* **54** 411
- [14] Xu H F ,Guo Y ,Li Q F ,Dai J H ,Liu S L ,Ma X X ,Liang J ,Li H Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **53** 1027 (in Chinese) [徐海峰、郭颖、李奇峰、戴静华、刘世林、马兴孝、梁军、李海洋 2003 物理学报 **53** 1027]
- [15] Patsilinakou E ,Wiedmann R T ,Fotakis C 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3916
- [16] Imamura T ,Imajo T ,Koyano I 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 15465
- [17] Tokue I ,Kobayashi M ,Ito Y 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7458
- [18] Dehmer P M ,Dehmer J L ,Chupka W A 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 126
- [19] Chen W ,Liu J ,Ng C Y 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 8086
- [20] Hill E ,Van Vleck J H 1928 *Phys. Rev.* **32** 250
- [21] Mulliken R S 1930 *Rev. Mod. Phys.* **2** 60
- [22] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra and Molecular Structure I* (New York : D. Van Nostrand Company ,Inc)
- [23] Earls L T 1935 *Phys. Rev.* **48** 423
- [24] Mulliken R S 1927 *Phys. Rev.* **30** 785

Rovibronic spectrum of N_2O^+ ion at the $A^2\Sigma^+$ state^{*}

Wang Hua¹⁾ Liu Shi-Lin^{1)†} Liu Jie²⁾ Wang Feng-Yan²⁾ Jiang Bo²⁾ Yang Xue-Ming²⁾

1) *Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale ,Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)*

2) *State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics ,Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Science ,Dalian 116023 ,China)*

(Received 18 March 2007 ; revised manuscript received 10 April 2007)

Abstract

The rotational structures of the photofragment excitation spectrum of $N_2O^+(A^2\Sigma^+)$ at high vibrational levels have been studied experimentally. The parent $N_2O^+(X^2\Pi)$ ions were prepared by (3 + 1) resonance-enhanced multiphoton ionization of jet-cooled N_2O molecules by 360.55 nm laser beam and were excited by another laser to the predissociative $A^2\Sigma^+$ state in the range of 280—320 nm. Two types of rotational transition i. e. ${}^2\Sigma^+ \leftarrow {}^2\Pi$ and ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Pi$ have been clearly observed for a series of vibronic transitions. The rotational constants and spin splitting constants have been obtained from the spectral analysis.

Keywords : $N_2O^+(A^2\Sigma^+)$ state , REMPI , PHOFEX spectrum , spectral constants

PACC : 3310E , 3320L , 3370C , 3520P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20533070 , 20573100) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20060358032).

[†] Corresponding author. E-mail : slliu@ustc.edu.cn