

N_2O^+ 离子 $A^2 +$ 电子态的光谱研究*

徐海峰 郭颖 李奇峰 戴静华 刘世林[†] 马兴孝

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

梁军 李海洋

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2003 年 6 月 10 日收到; 2003 年 7 月 9 日收到修改稿)

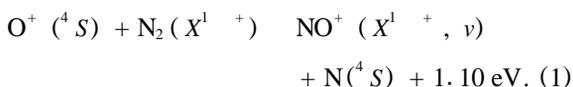
用一束波长为 360.55 nm 的激光, 通过 N_2O 分子的 (3+1) 共振增强多光子电离过程制备纯净的母体离子 N_2O^+ $X^2_{3/2,1/2}(000)$. 用另一束可调谐激光将 N_2O^+ 离子激发至预解离态 $A^2 +$, 利用飞行时间质谱检测解离碎片 NO^+ 离子强度随光解光波长的变化, 在 278—328 nm 波长范围内获得了光解碎片的激发 (PHOFEX) 谱. 观测到了 N_2O^+ 离子 $A^2 + X^2$ 电子跃迁较丰富的振动谱带. 通过对 PHOFEX 光谱的标识, 获得了 $A^2 +$ 态较准确和全面的分子光谱常数.

关键词: N_2O^+ 离子 $A^2 +$ 电子态, 光碎片激发谱, Fermi 共振, 光谱常数

PACC: 3320L, 3310G, 3520P

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^+ ($A^2 +$) 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 $A^2 +$ 光谱和光解离动力学的研究, 一直受到广泛的关注^[3-47].

关于 N_2O^+ 离子 $A^2 +$ 态光谱的较早工作是 1974 年 Callomon 和 Creutzberg^[3] 对 $A^2 + X^2$ 发射谱的研究. 此后, 大量工作对 $A^2 +$ 态的发射谱进行了深入的研究^[3-40], 获得 $A^2 +$ 态一些低振动能级的寿命和荧光量子产率, 同时对基电子态 X^2 可能存在的相互作用, 如自旋-轨道耦合、Renner-Teller 效应及 Fermi 共振等, 进行了详细的分析. 前人研究表明, $A^2 +$ 态为预解离态, 除振动基态外, 其余振动能级都存在解离, 实验上仅观测到少数几个低振

动能级的荧光发射. Larzilliere 研究小组利用快速离子束激光光谱 (FIBLAS) 技术, 检测解离碎片 NO^+ 的强度随离子束能量的变化, 研究了 $A^2 +$ 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^[11-45]. 由于这种技术的光谱分辨很高, 因此可以对光谱的超精细结构展开研究. 但是, 由于此技术采用的是固定波长的激光, 因此不可能获得大范围波长内的光谱. 此外, 还有一些研究方法, 如光致碎片光谱^[16]、阈值电子-荧光光子 (TEFP) 复合谱^[17] 等, 对 N_2O^+ ($A^2 +$) 态的光谱都作了一定的研究.

尽管前人的工作对 N_2O^+ 离子基电子态 X^2 以及 $A^2 +$ 态的一些低振动能级已有了很深入的研究, 但是对于 $A^2 +$ 态的较高振动能级, 尤其是 (300) 以上能级的研究至今鲜有报道, 对于 $A^2 +$ 态的分子光谱仍有待于进一步研究来加以完善. 为此, 本工作利用 N_2O 分子的 (3+1) 共振多光子电离 (REMPI) 方法制备纯净且布居单一的母体离子 N_2O^+ , 在 278—328 nm 波长范围内检测 $A^2 +$ 态解离碎片 NO^+ 的光解碎片激发 (PHOFEX) 谱, 对 $A^2 +$ 态更多高振动能级的光谱进行了研究.

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

[†] 通讯联系人. Tel: 0551-3602323, E-mail: sl Liu @ustc. edu. cn

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 [18, 19].

滞止压力为 200 Pa, N_2O 浓度为 20% 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 0.5 mm 的脉冲喷嘴喷出进入真空腔体. 喷嘴的开启时间宽度小于 200 μs , 其位置距激光-分子束作用点约 5 cm. 真空腔体由束源室和电离室组成, 其真空系统由两台抽速分别为 70 和 15 L/s 的机械泵 (2X-70 型和 2X-15 型, 成都南光机械厂产品) 和两台抽速为 1500 L/s 的涡轮分子泵 (F-400 型, 成都南光机械厂产品) 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 9×10^{-5} 和 1×10^{-5} Pa, 动态 (进气) 条件下, 真空度分别约为 4×10^{-4} 和 2×10^{-4} Pa.

一台 Nd: YAG (PRO-190 型, Spectra Physics 公司产品) 激光器输出的线偏振二倍频激光 (532 nm, 脉冲能量约 470 mJ) 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 公司产品) 的激光输出经 KD^*P 晶体倍频, 由一个焦距为 30 cm 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. 电离光波长固定在 360.55 nm, 脉冲能量约 3 mJ. 另一台染料激光器 (PRSC-LG-24 型, Sirah 公司产品) 的激光输出经 KD^*P 晶体倍频, 由一个焦距为 60 cm 的石英透镜收束后, 与电离光相向进入腔体, 作为光解光. 光解光波长扫描范围为 278—328 nm, 脉冲能量约 1—2 mJ. 此染料激光器的波长扫描由一个 A/D 转换器 (SR245 型, Stanford Research System 产品) 发出的触发信号控制. 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 32 cm 的 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 产品) 平均 30 次后送入计算机记录. 同时送入 Boxcar 平均器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. 若只记录 TOF 质谱, 则将离子信号直接接入一台存储示波器 (IDS380 型, Teltronix 公司产品) 中.

3. 结果和分析

3.1. 母体离子的制备和碎片离子的检测

研究分子离子首先要解决母体离子的制备问题. 对于 N_2O^+ 离子的研究, 目前文献报道的制备方法主要有直流感电^[3,4,11,12,16]、Penning 电离^[5-9]、电子轰击^[10] 以及同步辐射光电离^[17] 等. 前三种方法的特点是可以制备大量的离子, 而且操作简单, 但是不能制备纯净且布居单一的母体离子. 同步辐射光电离方法可以制备纯净的母体离子, 但光源本身的强度和分辨限制了获得光谱更细致的信息.

我们采用的母体离子制备方法是激光的 REMPI 过程. 图 1(a) 是只有电离光 (波长为 360.55 nm) 作用时的 TOF 质谱. 从图 1(a) 中可以很清楚地看到, 通过控制电离光的能量 (约每脉冲 3 mJ) 和选择合适的聚焦透镜 ($f = 30$ cm), 电离的绝对主要产物是母体 N_2O^+ 离子, 而碎片 NO^+ 离子强度小于 N_2O^+ 离子强度的 1%. 同时, 前人研究表明^[20-22], 在本研究工作的电离波长下, N_2O 分子的 (3+1) REMPI 过程经历的中间态为 $3P^1(000)$ 里德伯态, 此时电离产生的母体离子 N_2O^+ 只布居在基电子态的基振动能级, 即 $X^2_{3/2}(000)$ 和 $X^2_{1/2}(000)$. 下面我们将要介绍的 PHOFEX 谱的标识也证实了这点. 因此, 在电离波长为 360.55 nm 处, 我们利用 (3+1) REMPI 方法, 制备了纯净且布居在单一量子态的母体离子, N_2O^+ $X^2_{3/2,1/2}(000)$.

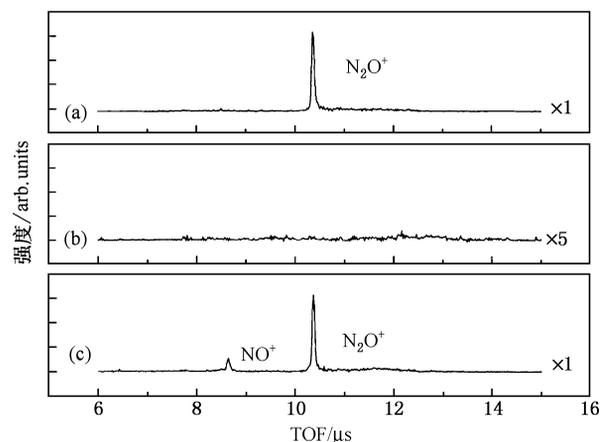


图 1 在只有电离光 (360.55 nm) (a)、光解光 (305.82 nm) (b) 以及两束光共同作用 (c) 条件下 TOF 质谱图

随后,引入光解光作用于制备的母体离子,以期获得离子激发态光谱的信息.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 10 ns.我们通过仔细控制光解光的能量,使得光解光单独作用时不产生任何离子,包括母体 N_2O^+ 离子和碎片 NO^+ 离子,如图 1(b) 所示(光解波长为 305.82 nm).图 1(c) 是两束光共同作用时的 TOF 质谱图.图 1(c) 与图 1(a), (b) 不同之处是出现了明显的 NO^+ 质谱峰.据此,我们可以断定,图 1(c) 中的 NO^+ 离子是两

束光共同作用的结果.同时,通过两束光之间的时间延迟和空间位置的调节,证实了 NO^+ 离子为光解光作用 N_2O^+ 导致的解离产物.由于在实验的光解波长范围内, N_2O^+ 离子 $X^2 \Pi_{3/2}(000)$ 可以通过单光子共振跃迁至预解离态 $A^2 \Sigma^+$, NO^+ 离子的产生应来自于 N_2O^+ 离子 $A^2 \Sigma^+$ 电子态的解离.这样,检测 NO^+ 信号强度随光解光波长的变化 (PHOFEX 谱),反映的就是 N_2O^+ 预解离态 $A^2 \Sigma^+$ 的光谱特征.

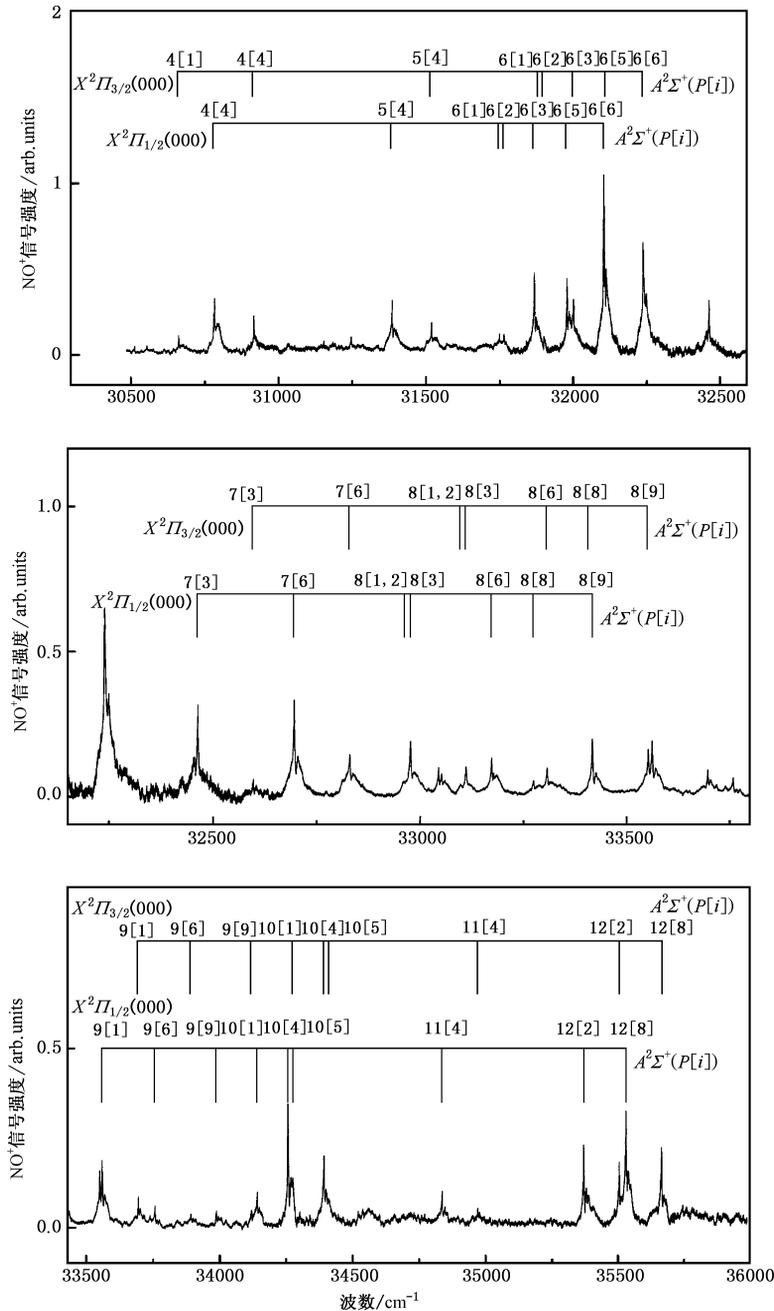


图 2 碎片 NO^+ 的 PHOFEX 光谱及其标识

3.2. PHOFEX 谱的标识

图 2 是光解波长在 328—278 nm (约 30500—36000 cm⁻¹) 范围内光碎片 NO⁺ 的 PHOFEX 谱. 图 2 中的谱峰强度已对光解光能量作了归一化. 该光谱是由几种不同的染料记录的光谱段组合而成的. 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.

N₂O⁺ 离子 A²⁺ 态为非中心对称线形构型, 它的三个振动模式分别为 N-O 伸缩振动 (ν₁), 弯曲振动 (ν₂) 和 N-N 伸缩振动 (ν₃), 其振动频率分别为 $\tilde{\nu}_1 = 1345.52 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 614.1 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 2451.7 \text{ cm}^{-1}$ [3]. 由于 $\tilde{\nu}_3 \approx 2\tilde{\nu}_1 \approx 4\tilde{\nu}_2$, 因此振动能级 (ν₁, ν₂, ν₃) 和 (ν₁ - 1, ν₂ + 2, ν₃), (ν₁, ν₂, ν₃) 和 (ν₁ + 2, ν₂, ν₃ - 1) 之间能量相近, 存在 Fermi 共振. 发生 Fermi 共振的一组能级的量子数有如下关系: 2ν₁ + ν₂ + 4ν₃ = P (常数), 我们称这组能级为量子数为 P 的振动簇 (vibrational cluster). 由于 Fermi 共振的存在, 振动能级的谱项值不能简单地由 Dunham 多项式获得, 而是对所谓的有效哈密顿矩阵对角化后得到[23]. 如果不考虑不同振动簇之间的相互作用, 有效哈密顿矩阵是块对角化的, 不同的块对应不同的量子数 P. 对于每个 P 振动簇, 矩阵中对角元, 即无 Fermi 共振的项, 为

$$\begin{aligned} & \langle \nu_1, \nu_2, \nu_3 | H^{\text{eff}} | \nu_1, \nu_2, \nu_3 \rangle = \tilde{G}(v) \\ & = \sum_i \tilde{\nu}_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{ij} \tilde{\nu}_{ij} \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{d_j}{2} \right), \end{aligned}$$

式中, H^{eff} 为有效哈密顿量, $\tilde{\nu}_i$ 为振动频率, $\tilde{\nu}_{ij}$ 为非谐性系数, d_i 为模式简并度.

而非对角矩阵元, 即 Fermi 共振项, 为

$$\begin{aligned} & \langle \nu_1, \nu_2, \nu_3 | H^{\text{eff}} | \nu_1 + 1, \nu_2 - 2, \nu_3 \rangle \\ & = \frac{1}{2\sqrt{2}} K_{122} \times \sqrt{\nu_2^2 (\nu_1 + 1)}, \\ & \langle \nu_1, \nu_2, \nu_3 | H^{\text{eff}} | \nu_1 + 2, \nu_2, \nu_3 - 1 \rangle \\ & = \frac{1}{2\sqrt{2}} K_{113} \times \sqrt{\nu_3 (\nu_1 + 1) (\nu_1 + 2)}, \end{aligned}$$

式中 K₁₂₂ 和 K₁₁₃ 为耦合常数.

在此, 我们忽略了高阶的 Fermi 共振项, 如 (ν₁, ν₂, ν₃) 和 (ν₁ - 2, ν₂ + 4, ν₃), (ν₁, ν₂, ν₃) 和 (ν₁, ν₂ + 4, ν₃ - 1) 之间的相互作用. 同时, 在本实验的波长范围内, ν₃ 模最大只能激发至 ν₃ = 3, 由于涉及 ν₃ 模的谱带很少, 因此我们亦不考虑 ν₁ 和 ν₃ 模之

间的耦合, 即令 K₁₁₃ = 0.

这样, 通过对有效哈密顿矩阵对角化, 利用最小二乘法对实验数据进行拟合, 我们的 PHOFEX 谱可以很好地归属为 A²⁺ (P[i]) X² (000) 跃迁. 符

表 1 N₂O⁺ 光解碎片 NO⁺ 的 PHOFEX 谱峰位置和标识结果

波长/cm ⁻¹		标识 ¹⁾
本工作	文献[16]	
30662.5	30665.0	4[1] (000) F ₁
30783.5	30776.8	4[4] (000) F ₂
30917.6	30909.0	4[4] (000) F ₁
31386.1		5[4] (000) F ₂
31519.2		5[4] (000) F ₁
31750.2		6[1] (000) F ₂
31884.0		6[1] (000) F ₁
31766.8		6[2] (000) F ₂
31900.6		6[2] (000) F ₁
31869.2		6[3] (000) F ₂
32002.9		6[3] (000) F ₁
31980.7		6[5] (000) F ₂
32114.5		6[5] (000) F ₁
32107.8		6[6] (000) F ₂
32240.9		6[6] (000) F ₁
32463.8		7[3] (000) F ₂
32597.0		7[3] (000) F ₁
32697.0		7[6] (000) F ₂
32830.6		7[6] (000) F ₁
32965.0		8[1, 2] (000) F ₂
33099.0		8[1, 2] (000) F ₁
32977.2		8[3] (000) F ₂
33110.7		8[3] (000) F ₁
33172.7		8[6] (000) F ₂
33307.0		8[6] (000) F ₁
33274.4		8[8] (000) F ₂
33408.0		8[8] (000) F ₁
33417.1		8[9] (000) F ₂
33552.4		8[9] (000) F ₁
33562.0		9[1] (000) F ₂
33696.6		9[1] (000) F ₁
33758.4		9[6] (000) F ₂
33892.7		9[6] (000) F ₁
33988.0		9[9] (000) F ₂
34120.1		9[9] (000) F ₁
34141.9		10[1] (000) F ₂
34276.4		10[1] (000) F ₁
34258.6		10[4] (000) F ₂
34393.2		10[4] (000) F ₁
34278.0		10[5] (000) F ₂
34413.0		10[5] (000) F ₁
34835.5		11[4] (000) F ₂
34969.6		11[4] (000) F ₁
35369.5		12[2] (000) F ₂
35503.9		12[2] (000) F ₁
35529.3		12[8] (000) F ₂
35663.9		12[8] (000) F ₁

¹⁾ F₁ 对应基电子态 X² _{3/2} (000), F₂ 对应基电子态 X² _{1/2} (000).



号 P 代表振动簇量子数,该振动簇包含的能级按能量递增的顺序排列,序号为 i . 光谱标识结果已在图 2 中注出. 可以看到,至每个 A²⁺ 电子态的 $P[i]$ 能级的跃迁由两组组成,相应的下能级分别为基态 $X^2_{3/2}(000)$ 以及 $X^2_{1/2}(000)$,说明在我们的电离波长处,(3 + 1) REMPI 产生的母体离子布居在 $X^2_{3/2}(000)$ 和 $X^2_{1/2}(000)$ 两个自旋-轨道分裂态上. 这与 Scheper 等^[22]的光电子谱研究结果是一致的. 我们得到的 X^2 态自旋-轨道分裂值为 $133.8 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$,与前人的研究结果^[3,22]相符.

表 1 列出了我们的光谱标识结果及对应的谱峰位置,其中 F_1 表示基电子态为 $X^2_{3/2}(000)$, F_2 表示基电子态为 $X^2_{1/2}(000)$. 我们一共标识了 47 个电子-振动跃迁带,对应的 A²⁺ 态振动簇为 $P = 4-12$. 对于 N₂O⁺ 离子体系,由于 X^2 和 A²⁺ 态皆为线形构型,因此 $X^2(000)$ 至 P 为偶数的 A²⁺ 态能级的跃迁是允许的,而至 P 为奇数的能级是跃迁禁阻的. 前人的研究也曾观测到类似的禁阻跃迁^[4]. 这可能是 A²⁺ 态和 X^2 态之间存在的电子-振动相互作用使得跃迁允许. 表 1 中同时列出了前人在此波段观测到的跃迁. 正如在引言中所介绍的,对于

N₂O⁺ 离子 A²⁺ 态的光谱研究,绝大多数工作均集中在少数几个低振动能级. 在我们研究的波长范围内,所标识的 47 个振动带中有 44 个是我们新观测到的.

表 2 列出了 A²⁺ 态 $P[i]$ 能级的振动谱项值. 表 2 还同时列出了考虑 Fermi 共振后,各能级包含的主要组分和所占的比例. 据我们所知,至今尚未见有文献报道关于 N₂O⁺ 离子 A²⁺ 态 Fermi 共振的研究. 从表 2 中主要组分所占的比例看,A²⁺ 态 ν_1 模和 ν_2 模之间存在较强的 Fermi 共振,得到的耦合常数 K_{122} 为 $21.6 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$. 根据 PHOFEX 谱的标识,我们得到了 A²⁺ 电子态的光谱常数,结果列于表 3. 按照这些光谱常数所计算的能级谱项值列于表 2 中,与实验测量结果的偏差在 6 cm^{-1} 以内. 这种大小的偏差对于振动光谱而言是令人满意的. 与前人研究结果相比,由于我们观测到的谱带所包含的 A²⁺ 电子态的振动能级是迄今为止最多的,所进行的光谱标识应该是可靠的. 因此我们不仅可以获得各振动模的振动频率值,而且还可以给出较准确的非谐性常数和 Fermi 共振耦合常数.

表 2 N₂O⁺ 离子 A²⁺ 态 $P[i]$ 能级的振动谱项值

$P[i]$	$G(v)_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$G(v)_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	$G(v)_{\text{obs}} - G(v)_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	主要成分/%
4[1]	2432.5	2429.2	3.3	001(100)
4[4]	2687.6	2691.5	- 3.9	200(97.1)
5[4]	3289.2	3288.1	1.1	210(92.8)
6[1]	3654.0	3654.7	- 0.7	021(98.6)
6[2]	3670.6	3669.1	1.5	060(77.2), 140(21.8)
6[3]	3772.9	3772.0	0.9	140(64.4), 060(22.0), 220(13.4)
6[5]	3884.5	3881.9	2.6	220(81.8), 140(13.7)
6[6]	4010.9	4012.9	- 2.0	300(96.2)
7[3]	4367.0	4372.6	- 5.6	150(47.0), 070(30.5), 230(21.7)
7[6]	4600.6	4598.6	2.0	310(90.4), 230(9.0)
8[1,2]	4869.0	4867.6(8[1]) 4871.9(8[2])	1.4 - 2.9	080(56.2), 160(38.1), 240(5.5) 041(92.6), 121(7.4)
8[3]	4880.7	4881.9	- 1.2	002(100)
8[6]	5077.0	5070.3	6.7	240(46.7), 160(31.5), 320(16.5), 080(5.1)
8[8]	5178.0	5181.4	- 3.4	320(76.7), 240(17.2)
8[9]	5322.4	5318.3	4.1	400(95.5)
9[1]	5466.6	5460.7	5.9	090(45.1), 170(44.3), 250(10.0)
9[6]	5662.7	5663.4	- 0.7	170(38.2), 250(25.5), 330(25.1), 090(10.0)
9[9]	5890.1	5892.7	- 2.6	410(88.7), 330(10.4)
10[1]	6046.4	6049.5	- 3.1	180(47.7), 0100(34.7), 260(16.0)
10[4]	6163.2	6157.4	5.8	0100(46.9), 260(38.4), 340(11.5)
10[5]	6183.0	6186.4	- 3.4	141(68.0), 061(19.8), 221(12.1)
11[4]	6739.6	6745.0	- 5.4	0110(45.6), 270(33.4), 350(19.1)
12[2]	7273.9	7271.7	2.2	081(60.0), 161(35.4)
12[8]	7433.9	7432.6	1.3	122(91.1), 042(6.6)

表 3 $N_2O^+ A^2 +$ 电子态的光谱常数

	本工作	文献[16]	文献[3]	文献[17]	文献[15]
1	1380.9 \pm 3.1	1358	1345.52	1360 \pm 15	
2	627.3 \pm 1.8		614.1		
3	2433.0 \pm 7.4		2451.7	2470 \pm 15	
11	- 8.0 \pm 0.9	- 5.82			
22	- 0.4 \pm 0.2				- 1.4
33	- 11.8 \pm 4.0				
12	- 13.1 \pm 1.1				
23	- 3.6 \pm 0.9				
K_{122}	21.6 \pm 1.5				
T_0	28230 \pm 1		28229.94		
自旋-轨道耦合常数					
$X^2_{3/2,1/2}$	133.8 \pm 1.0		132.36	130	

注:1)表中单位为 cm^{-1} .

2)文献[15]列出的为估算值.

4. 结 论

本文报道了 N_2O^+ 离子 $A^2 +$ 态的光谱研究. 首先,我们利用第一束激光通过 N_2O 分子的 $(3+1)$ REMPI 过程制备纯净且布居单一的母体离子 $N_2O^+ X^2_{3/2,1/2}(000)$. 这种母体离子的制备方法在 N_2O^+ 离子的研究中作者尚未见有文献报道. 随后用另一束可调谐激光将 N_2O^+ 激发至 $A^2 +$ 态,在 278—328 nm 波长范围得到了解离碎片 NO^+ 的 PHOFEX 光谱,通过考虑 Fermi 共振作用,我们对光谱进行了完整标识,在所标识的 47 个电子-振动谱带中,其中 44 个是我们新观测到的. 通过 PHOFEX 光谱的标识,我们获得了 $A^2 +$ 态较准确和全面的光谱常数.

- [1] Burley J D, Evin KM, Armentrout P B 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 1944
- [2] Komihara N 1994 *J. Mol. Struct.* **306** 313
- [3] Callomon J H, Creutzberg F 1974 *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **277** 157
- [4] Aarts J F M, Callomon J H 1982 *Chem. Phys. Lett.* **91** 419
- [5] Fellows C E, Vervloet M 2001 *Chem. Phys.* **264** 203
- [6] Tsuji M, Maier J 1988 *Chem. Phys.* **126** 435
- [7] Imamura T, Imajo T, Koyano I 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 15465
- [8] Tokue I, Kudo T, Ito Y 1992 *Chem. Phys. Lett.* **199** 435
- [9] Ibuki T, Sugita N 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4625
- [10] Tokue I, Kobayashi M, Ito Y 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7458
- [11] Lerne J, Abed S, Larzilliere M *et al* 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2167
- [12] Lerne J, Abed S, Holt R A *et al* 1983 *Chem. Phys. Lett.* **96** 403
- [13] Larzilliere M, Gragued K, Lerne J *et al* 1987 *Chem. Phys. Lett.* **134** 467
- [14] Abed S, Broyer M, Carre M *et al* 1983 *Chem. Phys.* **74** 97
- [15] Larzilliere M, Jungen C H 1989 *Mol. Phys.* **67** 807
- [16] Frey R, Kakoschke R, Schlag E W 1982 *Chem. Phys. Lett.* **93** 277
- [17] Frey R, Gotchev B, Pbatman W B *et al* 1978 *Chem. Phys. Lett.* **54** 411
- [18] Zhang L M, Chen J, Xu H F *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10768
- [19] Zhang L M *et al* 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 1204 (in Chinese) [张立敏等 1999 物理学报 **48** 1204]
- [20] Michael G, Wallace S C 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 2336
- [21] Patsilnakou E, Wiedmann R T, Fotakis C *et al* 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3916
- [22] Scheper C R, Kuijt J, Buma W J *et al* 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7844
- [23] Bernath P F, Dulick M, Field R W 1981 *J. Mol. Spectrosc.* **86** 275

The spectral assignment for the $A^2 + X^2$ transition of N_2O^+ ions*

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

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

Liang Jun Li Hai-Yang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 10 June 2003; revised manuscript received 9 July 2003)

Abstract

The spectra of N_2O^+ ions in $A^2 +$ state have been investigated. Pure parent N_2O^+ ions, in the $X^2_{3/2,1/2}(000)$ state, were prepared by $(3+1)$ multiphoton ionization of jet-cooled N_2O molecules using a laser beam at 360.55 nm. By introducing another laser, the parent ions were excited to the predissociative $A^2 +$ state, and the fragment NO^+ was detected by a time-of-flight mass spectrometer. The NO^+ photofragment excitation (PHOFEX) spectra were recorded by scanning the dissociation laser in the wavelength range of 278–328 nm. The PHOFEX spectra could be attributed completely to the $A^2 + X^2$ transition of N_2O^+ , in which most vibronic bands were observed for the first time. By considering the Fermi resonance between the ν_1 and ν_2 modes, the spectra were assigned, and the spectral constants, such as vibrational frequencies, anharmonic constants, and Fermi interaction constant, were obtained with relatively high reliability and precision.

Keywords: N_2O^+ ions $A^2 +$ state, PHOFEX, Fermi resonance, spectral constants

PACC: 3320L, 3310G, 3520P

*Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999075304) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20273063).

[†]Corresponding author. Tel: 0551-3602323, E-mail: slliu@ustc.edu.cn