

一氧化二氮的光电离质谱研究*

王映雪, 朱林繁**, 刘小井,

江锡满, 苑震生, 杨涛, 徐克尊

(中国科学技术大学近代物理系, 原子分子物理实验室, 合肥 230027)

摘要: 在入射电子能量2500 eV、能量分辨200 meV的条件下测量了一氧化二氮分子在7.8~24.5 eV的光学振子强度密度谱和光电离质谱,报道了 N_2O^+ 、 NO^+ 、 O^+ 、 N_2^+ 和 N^+ 等离子在较高能量分辨下的部分光学振子强度密度,首次给出了一氧化二氮分子在13.0~21.0 eV能区中性解离的振子强度密度。并在对这些数据进行分析的基础上阐述了一氧化二氮分子超激发态的不同退激发道的竞争过程。

关键词: 光学振子强度; 电子能量损失符合谱; 一氧化二氮; 电离; 预解离

中图分类号: O561.5 **文献标识码:** A

1 引言

一氧化二氮(N_2O , 俗称笑气)是大气的一个组成成份,它与光子或电子的作用过程以及随后解离形成各种亚稳粒子的过程对于研究地球上层大气的光化学过程^[1]、研究和控制大气污染、模拟等离子体过程等具有重要意义。另一方面,一氧化二氮是直线型三原子分子,是连接双原子分子和多原子分子的桥梁,其超激发态的退激发机制一直受到理论研究的重视。并且由于超激发态分子可以视为有关化学反应的复合体,对其超激发态的能级结构和电离、解离的研究有助于了解化学反应的机理^[2,3]。正是基于以上原因,一氧化二氮分子及其离子的能级结构和电离、解离过程的研究不断展开^[4-7]。

迄今为止,研究一氧化二氮的光吸收振子强度的工作较多^[8-10]。有运用电子碰撞方法^[10-12]、一氧化二氮光电离质谱^[9,12,13-15]的实验研究。其中,文献[12]运用偶极($e, e+ion$)方法得到,其他的都是运用光学方法获得。实验中较为系统地研究一氧化二氮的电离、解离过程及解离形成 NO^+ 、 O^+ 、 N_2^+ 和 N^+ 等离子部分光学振子强度密度^[8,12],然而两组实验结果之间有差别,尤其是 O^+ 和 N^+ 的部分光学振子强度密度差异更大。

综上所述,对一氧化二氮的光电离质谱进行研究是有意义的。本文在入射电子能量为2500 eV、能量分辨为200 meV的条件下测量了一氧化二氮的光电离质谱,研究了它在电离阈到24.5 eV能量范围的电离和解离过程。

2 实验装置和实验方法

本工作是在新近建成的快电子能量损失符合谱仪上进行的。该符合谱仪由高分辨快电子

* 国家自然科学基金资助项目(19634040)和高等学校博士学科点专项科研基金资助课题。

** 通讯联系人, Email: lfzhu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-04-26; 修回日期: 2000-05-15。

能量损失谱仪、正离子飞行时间质谱仪(PITOFMS)、负离子(电离电子)飞行时间质谱仪(NITOFMS)以及相应的真空系统、电源供电系统、电子学符合测量系统等部分组成,见图 1。其中飞行时间质谱以散射电子信号作为 TAC 的起始信号,离子信号为其终止信号,通过测量具有相同能量的离子的不同飞行时间来鉴定离子。正、负离子飞行时间质谱仪的质量分辨率分别为 103 和 54 a. m. u.。

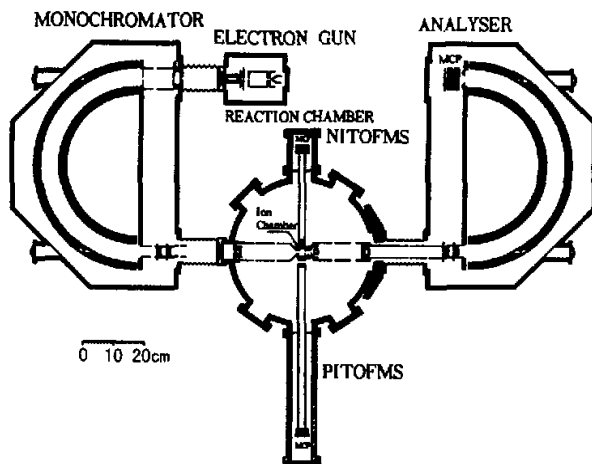


图 1 快电子能量损失符合谱仪

Fig. 1 Fast electron energy loss coincidence spectrometer

本实验的入射电子能量为 2500 eV, 能量分辨为 0.2 eV。实验主要包括两部分内容: ① 获得一氧化二氮分子的光学振子强度密度谱。其实验方法^[16,17]为: 首先获得本谱仪的 Bethe - Born 转换因子, 把实验测量的一氧化二氮在 7.8 ~ 24.5 eV 的能量损失谱转化为相对光学振子强度密度谱, 经过标定(在能损值为 21.83 eV 时光学振子强度密度是 0.3280 eV^{-1} ^[10])就可获得一氧化二氮的绝对光学振子强度密度谱。② 在气压为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、散射角为物理零度的条件下, 测量一氧化二氮分子 11.7 ~ 24.3 eV 的光电离质谱。

对于②得到的每一能损值下的飞行时间质谱, 运用文献[18]介绍的方法扣除本底并进行峰面积的修正。修正后的峰面积之和除以相同能量损失下的散射电子计数, 就得到了一氧化二氮分子的相对光电离效率值, 它随能量的变化即为相对光电离效率曲线。将曲线的平坦区域(21.0 ~ 24.3 eV)归一为 1 就得到绝对光电离效率曲线。用某一离子碎片的峰面积除以所有离子的峰面积之和就得到了该离子碎片的分支比。而由该离子碎片的分支比曲线、电离效率曲线和光学振子强度密度谱三者的乘积即可得到该离子碎片的部分光学振子强度密度^[8]。

实验的误差主要源于以下几个方面: ① 获得 Bethe - Born 转换因子以及绝对标定引入的误差, 其相对大小为 6%; ② 一氧化二氮的电子能量损失谱的统计误差, 其数值小于 3%; ③ 一氧化二氮光电离质谱的误差, 包括符合计数的统计误差、本底扣除以及符合计数的修正引入的误差, 大小为 6%。实验的总误差不大于 9%。

3 结果和讨论

一氧化二氮分子的基态是直线型的,表示为 $N-N-O$, 电子组态为

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^4$$

相应电子态是 $X^1\Sigma^+(4)$ 。

3.1 光吸收、光电离和中性解离

图2为实验得到的一氧化二氮7.8~24.5 eV的光学振子强度密度谱,图中还给出了前人的工作^[9,10],他们的结果与本工作吻合较好。图2中内插的是一氧化二氮在11.7~24.3 eV的光电离效率曲线。

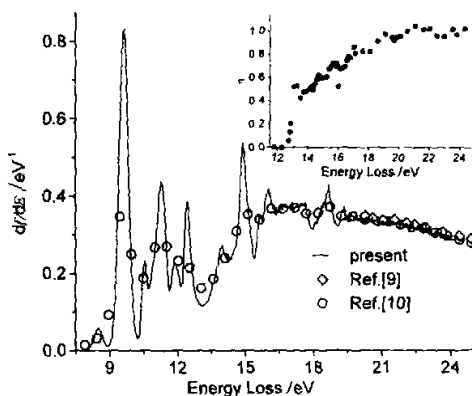
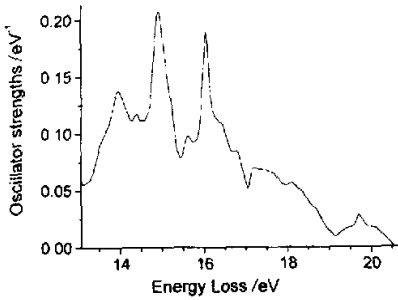


图2 N_2O 在7.8~24.5 eV的光学振子强度密度谱
内插图为 N_2O 的电离效率曲线

Fig.2 Absolute optical oscillator strengths density of nitrous oxide in the energy region 7.8~24.5eV
The insert shows the ionisation efficiency of N_2O

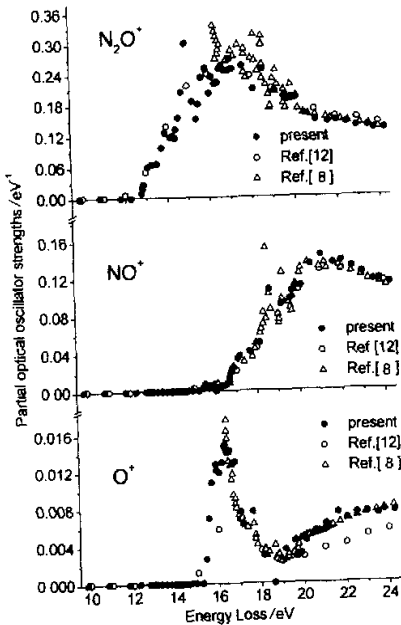
由效率曲线上12.7~13.1 eV近似线形上升的一段外推可得到一氧化二氮的电离阈12.72 eV,这与光学方法得到的阈值12.89 eV在能量分辨范围内符合较好。对照光学振子强度和电离效率曲线可看出,从电离阈到20.5 eV这段“有结构”的电离区^[8],电离效率不为1,这反映了超激发态与连续区的相互作用及其不同退激发道之间的竞争。我们知道在这段能量区间主要有收敛到 N_2O^+ 的 $A^2\Sigma^+(000)$ (阈值16.39 eV) 态、 $A^2\Sigma^+(100)$ (阈值16.55 eV) 态、 $B^2\Pi$ (阈值18.20 eV) 和 $C^2\Sigma^+$ (阈值20.11 eV) 等态的里德伯系列^[4,9],这些里德伯系列的自电离与中性解离互相竞争。

根据电离效率(η)的定义, $1-\eta$ 即代表了处于超激发态的分子中性解离的比率。将实验得到的一氧化二氮的光学振子强度密度乘以 $1-\eta$, 就得到了处于超激发态的一氧化二氮分子中性解离的振子强度密度,如图3。基于我们的调研,这是首次报道一氧化二氮在该区间的中性解离截面。图3中在能量损失值分别为14.0、14.9和16.0 eV附近有明显的峰结构,由文献^[4,9]可知,14.0 eV处主要是收敛于 $A^2\Sigma^+3p\sigma$ 、 $3p\pi$ 等里德伯态,而14.9和16.0 eV处则主要是 $ns\sigma$ 、 $nd\pi$ 态, $n=3, 5, 6$ 。在这些能损值附近,一氧化二氮分子中性解离的概率较大。

图3 N_2O 中性解离的振子强度密度谱Fig. 3 The oscillator strength spectra for neutral dissociation of N_2O

量分辨, 本工作得到的离子出现势与光学方法^[4]得到的数据吻合较好。

从图4可以看出, 对于 N_2O^+ 、 NO^+ 和 O^+ 的部分光学振子强度密度, 文献[8]的结果在其

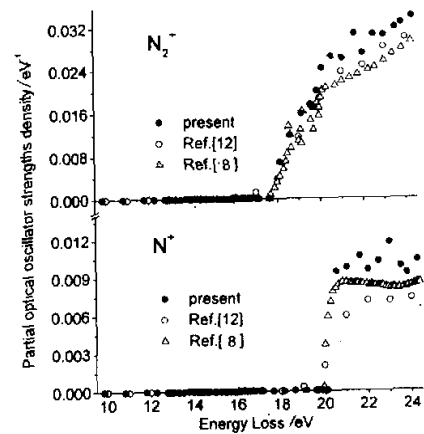
图4 N_2O^+ 、 NO^+ 和 O^+ 的部分光学振子强度密度谱Fig. 4 Partial optical oscillator strengths density of N_2O^+ , NO^+ , and O^+

测量的能区内与本工作较吻合, 均有峰位基本一致的峰结构。文献[12]的结果趋势与我们大致符合, 然而由于能量分辨较差 (1 eV), 在文献[12]中看不出峰结构, 而且对 O^+ , 考虑到本工作、文献[8]及文献[4] (其在 16.3 eV 处, O^+ 与 NO^+ 的分支比相

3.2 电离解离

图4和图5是一氧化二氮的部分光学振子强度密度谱。由图中结果用外推方法可得到离子的出现势, 列于表1。考虑到实验的能

根据文献^[6,7]的结果, 在 14.0 eV 处, $3p\sigma$ 、 $3p\pi$ 态经由中性解离道 $N_2(a^1\Pi_g) + O(^1D^0)$ (阈值 12.19 eV) 预解离, 在 14.9 eV 处, $3s\sigma$ 和 $3d\pi$ 态经由 $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(3s^1D_2^0)$ (阈值 14.41 eV) 预解离, 而在 16.0 eV 处的里德伯态经由中性解离道 $NO(X^2\Pi) + N(3s^2P)$ (阈值 15.62 eV), $NO(X^2\Pi) + N(2p^4^2P)$ (阈值 15.86 eV) 和 $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(3s^2^1P)$ (阈值 16.05 eV) 预解离为 NO 和 N 或 N_2 和 O 。

图5 N_2^- 和 N^+ 的部分光学振子强度密度谱Fig. 5 Partial optical oscillator strengths density of N_2^- and N^+

比为3:1,基本与本文符合)的结果吻合较好,文献[12]的结果偏小。

在一氧化二氮的光电离质谱中, N_2O^+ 首先出现,图4中 N_2O^+ 曲线上13.9 eV 和14.9 eV 处的峰分别由收敛到 $A^2\Sigma^+$ 态的 $3p\sigma$ 、 $3p\pi$ 态和 $3d\pi$ 、 $3s\sigma$ 态自电离形成。图2光吸收曲线上相应这两个能量处也有峰,这表明这些里德伯态有明显的自电离成份。

能损值高于15.0 eV 后出现了 NO^+ 和 O^+ , 出现势分别为15.23和15.26 eV。 NO^+ 和 O^+ 的形成分别对应解离道 $NO^+(^1\Sigma^+)$ + $N(^4S)$ (阈值14.19 eV) 和 $O^+(^4S) + N_2(^1\Sigma_g^+)$ (阈值15.29 eV) 的打开^[4], 根据相关原则一预解离的态可以由其解离产物所处的态得到,与 NO^+ 和 O^+ 相应 N_2O^+ 的离子态应为 $^4\Sigma^-$ 。然而实验观测到的 N_2O^+ 的最低两个态($X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$) 均是二重态,故解离形成 NO^+ 和 O^+ 的过程是自旋禁戒的。另一方面, NO^+ 和 O^+ 的出现势位于所谓的弗兰克-康登沟中^[5], 即 N_2O^+ 基态 $X^2\Pi$ 与激发态 $A^2\Sigma^+$ 的弗兰克-康登区之间的能量区域。根据弗兰克-康登原理, N_2O 被直接电离到这一能区形成 N_2O^+ 的概率很小。文献^[3,19] 计算指出,在 N_2O^+ 的直线型基态 $X^2\Pi$ 和激发态 $A^2\Sigma^+$ 之间存在一弯曲的离子态 A'' 。文献提出了共振自电离的解离机制认为^[5], NO^+ 和 O^+ 是由收敛到 $A^2\Sigma^+$ 的里德伯态共振自电离到 $X^2\Pi$ 的高振动态,这些高振动态经由 A'' 预解离而形成的。

当能量损失值高于16.4 eV 后, O^+ 的部分光学振子强度密度不断下降,这说明 N_2O^+ 的 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 态不能预解离形成 O^+ , 前者是由于 A'' 表面的具体特征导致解离朝着 NO^+ 产生的方向进行,后者是由于自旋禁戒^[4]。另外,在 O^+ 的曲线上17.64 eV 附近,本工作及文献[8]都观察到峰结构,这是收敛到 $B^2\Pi$ 态的里德伯系列^[4], 说明该里德伯系列部分预解离形成 O^+ 。在16.5~18.2 eV, 由 NO^+ 的上升趋势变化及17.63 eV 处 N_2^+ 的出现可知,在16.6~17.1 eV 间 $A^2\Sigma^+(100)$ 态经由 A'' 态预解离形成 NO^+ 或 N_2^+ 。

从图4和5上可以看到, NO^+ 在18.2~21.05 eV 的增长主要由 $B^2\Pi$ 态和收敛于 $C^2\Sigma^+$ 态的里德伯态预解离引起。其中,18.6 eV 处有峰出现,文献[8]的结果也显示了同样的现象,这主要是由收敛于 $C^2\Sigma^+$ 态的 $3d\pi$ 和 $4s\sigma$ 态预解离构成^[4,13]。21.05 eV 之后 NO^+ 逐渐下降,说明没有新的 NO^+ 的解离通道打开。 N_2^+ 在20.6 eV 之前显示了细小的台阶形结构,18.2~19.1 eV 一段与 NO^+ 大致平行地上升也是由 $B^2\Pi$ 态预解离贡献,而19.8 eV 附近的另一段较迅速的增长包括了收敛于 $C^2\Sigma^+$ 态的里德伯态和 $C^2\Sigma^+$ 态本身预解离的贡献。20.6 eV 后 N_2^+ 上升变缓,其中部分由多电子跃迁态(MET)的预解离贡献^[8]。 O^+ 的部分光学振子强度密度在19.0 eV 后缓慢上升则是由收敛于 $C^2\Sigma^+$ 的里德伯态预解离贡献的。在这段区间出现了 N^+ , 其出现势是20.11 eV, N^+ 出现之后则急剧上升,到21.0 eV 后变化趋于平缓。我们的结果与文献^[8,12] 比较可以看出,三组数据之间差别较大,所以对这一区间的光电离质谱还有进一步研究的必要。

综合上面的讨论,本文在比前人高5倍的能量分辨下,报道了 N_2O^+ 、 NO^+ 、 O^+ 、 N_2^+ 和 N^+ 等离子的部分光学振子强度密度,首次给出了一氧化二氮分子在13.0~21.0 eV 的中性解离的振子强度密度,并在对这些数据进行分析的基础上阐述了一氧化二氮分子超激发态不同

表1 N_2O 分子光电离、解离的离子出现势

Table 1 Appearance potentials for ions produced in photoionization and dissociation of N_2O

| Ions | IP/eV | IP/eV ^[4] |
|----------|-------|----------------------|
| N_2O^+ | 12.72 | 12.89 |
| NO^+ | 15.23 | 15.01 |
| O^+ | 15.26 | 15.31 |
| N_2^+ | 17.63 | 17.29 |
| N^+ | 20.11 | 20.06 |

退激发道之间的竞争过程。同时,通过与前人工作的比较,指出对于一氧化二氮的光电离质谱,尤其是 N_2^+ 和 N^+ , 还有进一步研究的必要。

参 考 文 献

- [1] Hopper D G. *Chem. Phys. Lett.* , 1975, **31** : 446
- [2] Zou Yu (邹宇), Zhong Zhiping (钟志萍), Li Jiaming (李家明). *Physics (物理)* , 1999, **28** : 541
- [3] Platzman R L. *Radiat. Res.* , 1962, **17** : 419
- [4] Berkowitz J, Eland J H D. *J. Chem. Phys.* , 1977, **67** : 2740
- [5] Baer T, Guyon P M, Nenner I, Tabech - Fouhaill A, Botter R. *J. Chem. Phys.* , 1979, **70** : 1585
- [6] Ukai M, Kameta K, Machida S, Kouchi N, Hatano Y. *J. Chem. Phys.* , 1994, **101** : 5473
- [7] Machida S, Ukai M, Kitajima M, et al. . *J. Phys. Chem.* , 1997, **A101** : 656
- [8] Gallagher J W, Brion C E, Samson J A R, Langhoff P W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* , 1988, **17** : 9
- [9] Shaw D A, Holland D M P, Mac Donald M A, et al. . *Chem. Phys.* , 1992, **163** : 387
- [10] Chan W F, Cooper G, Brion C E. *Chem. Phys.* , 1994, **180** : 77
- [11] Brion C E, Tan K H. *Chem. Phys.* , 1978, **34** : 141
- [12] Hitchcock A P, Brion C E, Van Der Wiel M J. *Chem. Phys.* , 1980, **45** : 461
- [13] Masuoka T, Mitani S. *J. Chem. Phys.* , 1989, **90** : 2651
- [14] Mitsuke K, Suzuki S, Imamura T, Koyano I. *J. Chem. Phys.* , 1990, **92** : 6556
- [15] Richard - Viard M. *Chem. Phys.* , 1996, **209** : 159
- [16] Feng Renfei (凤任飞), Yang Bingxin (杨炳忻), Wu Shulan (武淑兰), et al. . *Science in China A(中国科学 A)* , 1996, **26** : 744
- [17] Wu S L, Zhong Z P, Feng R F, et al. . *Phys. Rev.* , 1995, **A51** : 4497
- [18] Hoffmann R, Gaukler G, Nolte G, et al. . *Nucl. Instr. Meth.* , 1982, **197** : 391
- [19] Hopper D G. *J. Am. Chem. Soc.* , 1978, **100** : 1019

A Study of Photoionization Mass Spectrometry of Nitrous Oxide*

Wang Yingxue, Zhu Linfan**, Liu Xiaojing,
Jiang Ximan, Yuan Zhensheng, Yang Tao, Xu Kezun
(Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Department of Modern
Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract The absolute optical oscillator strengths density spectrum and photoionization mass spectrometry of nitrous oxide in the energy region of 7.8 ~ 24.5 eV have been measured at an impact energy of 2500 eV with the FWHM 200 meV. Values of the partial photoionization oscillator strengths density of N_2O^+ , NO^+ , O^+ , N_2^+ and N^+ are reported and values of the oscillator strengths density for neutral dissociation in the energy region of 13.0 ~ 21.0 eV are reported for the first time. The competition among different decay channels of the superexcited states of nitrous oxide is expatiated.

Key words Optical oscillator strengths, Electron energy loss coincidence spectrum, Nitrous oxide, Ionization, Predissociation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19634040) and the Research Found for the Doctoral Program of Higher Education.

** To whom correspondence should be addressed, Email address: lfzhu@ustc.edu.cn