arXiv:2305.05723v1 [physics.chem-ph] 9 May 2023

乙腈与离子阱中平动冷却乙炔阳离子的反应

O. A. Krohn, ‡ K. J. Catani, †‡¶ S. P. Sundar, § J. Greenberg, ‡ G.da Silva, §以及 H. J. Lewandowski*†‡

†科罗拉多大学物理学系，美国科罗拉多州博尔德，*80309*

‡*JILA*，美国国家标准与技术研究院和科罗拉多大学，美国科罗拉多州博尔德，*80309*

¶大气与空间物理实验室，科罗拉多大学，美国科罗拉多州博尔德，*80303*

§化学工程系，墨尔本大学，帕克维尔 *3010*，维多利亚州，澳大利亚

电子邮箱：lewandoh@colorado.edu

2023年5月11日

摘要

在与飞行时间质谱仪联用的线性保罗离子阱中，测量了乙炔阳离子（$C_2H_2^+$）与乙腈（CH_3CN）的反应。$C_2H_2^+$和 CH_3CN 均以其在天体化学中的丰度及其对理解前生物化学的潜在重要性而著称。观测到的初级产物为c-$C_3H_3^+$、$C_3H_4^+$ 和 $C_2NH_3^+$。后两种产物与过量的 CH_3CN 反应，生成次级产物 $C_2NH_4^+$，即质子化乙腈。通过对反应物进行氘代的同位素替代，可以验证这些离子产物的分子式。研究还利用量子化学计算考察了初级产物的反应路径和热力学

，并证实存在通向两种 $C_2NH_3^+$异构体、两种 $C_3H_4^+$异构体以及环丙烯基阳离子c-$C_3H_3^+$的放热反应路径。这项研究加深了我们对一种相关离子-分子反应的动力学和产物的理解；该反应发生于两种天体化学中丰度较高的分子之间，且所处条件模拟了星际介质中的环境。

引言

小型含碳物种，无论是中性形式还是离子形式，都是多种不同化学环境中的重要构成单元。乙炔（C_2H_2）及其阳离子 $C_2H_2^+$ 广泛存在于燃料、火焰、行星环境和星际介质（ISM）中。[1–5]早期对 $C_2H_2^+$ 反应性的认识，很大程度上来自对富乙炔火焰的质谱研究；这些研究受到一种假设的推动，即离子-中性分子反应会促进烟炱形成。[2, 6–12] 远离这些高温高密度环境，近年来人们对 $C_2H_2^+$ 的兴趣，更多聚焦于它在行星大气和星际介质等更冷、密度更低的环境中的作用。人们认为，这类小型阳离子可能参与离子-中性分子缔合反应，并由此形成更大、更复杂的有机物种。[4,5,13] 在低温低压条件下，于受控的实验室环境中理解 $C_2H_2^+$ 的反应性，对于认识其在星际介质和行星大气等多种化学环境中的反应性至关重要。

腈类（包括乙腈（CH_3CN））广泛存在于太空的许多区域，并与星际介质中发生的多种复杂化学过程有关。尤其值得关注的是形成土卫六稠密霾层的离子-中性分子反应，这些反应可能对前生物化学产生影响。[1,14,15] CH_3CN 本身已在星际介质中被发现，[16]在冷暗云、[17] 低质量原恒星[18,19] 和热核中尤为常见。[20–22]此外，人们还在多颗彗星的尘埃中检测到了它，包括哈雷彗星、[23] 海尔-波普彗星（C/1995 O1），[24] 以及较近发现的 67P/丘留莫夫-格拉西缅科彗星。[25] 进一步了解这种普遍存在的中性粒子与一种基本碳正离子（如 $C_2H_2^+$）的反应性，

对化学的许多领域都很重要。

此前，人们采用多种不同技术和中性反应物研究了 $C_2H_2^+$ 的反应。[26–32] 我们团队近期的研究揭示了 $C_2H_2^+$ 与 C_3H_4，的两种结构异构体反应时所涉及的不同机制，并展示了同位素取代是确定化学反应过程的有力工具。[26,27] 此前，研究人员利用选择离子流管（SIFT）装置，在室温下测量了 $C_2H_2^+$ +CH_3CN（本研究的研究对象）的特定反应。[29] 据报道，反应产物包括 $C_2NH_4^+$、$C_3H_5^+$、$C_3H_4^+$，以及 $C_4NH_5^+$ 加合物（推测为 $[C_2H_2{\cdot}CH_3CN]^+$），各产物的分支比几乎相等。这项研究在高压下进行；背景缓冲气体的碰撞能够稳定高激发态反应复合物。离子-中性粒子化学反应通常会产生此类不稳定复合物，而它们在星际介质（ISM）等区域中不太可能稳定下来。本研究所处的低压和低碰撞能条件应能更好地模拟星际介质中的环境，并有助于深入了解这两种物种在这些遥远区域中的反应性和动力学。

特别是，离子阱和库仑晶体为研究大量气相化学反应及有趣的量子现象提供了富有成效的环境。[33–38] 在这些实验中，原子离子（此处为 Ca^+）被捕获并直接进行激光冷却，形成库仑晶体结构，从而协同冷却共同捕获的离子，使其平动温度降至 10 K 以下。这类实验装置能够实现纯化离子物种与中性分子的可控碰撞，尤其适用于长时间探测。此外，将线性保罗离子阱（LIT）与飞行时间质谱仪（TOF-MS）耦合，可高分辨率地精确测定离子阱中化学物种的分子量和数量。对于本文研究的质荷比范围而言，这种高分辨率足以检测相差一个质荷比单位的物种。[39] 这类实验所营造的条件与太空中的低温、低密度环境相关。此外，较低的碰撞能量（$\sim$100K）对反应能量施加了更严格的限制，可为量子化学计算模型提供有价值的比较依据。

本文使用线性离子阱飞行时间质谱装置，在低压和低温条件下表征 $C_2H_2^+$ +CH_3CN 的反应。研究发现，初级产物为 c- $C_3H_3^+$、$C_3H_4^+$ 和 $C_2NH_3^+$；通过同位素替代和量子化学计算对其进行了明确指认。本研究揭示了两种在天体化学中含量丰富的分子 $C_2H_2^+$ 和 CH_3CN 的反应性，并发现了基本碳正离子 $H_3C_3H^+$、$CH_2CCH_2^+$ 和 c-$C_3H_3^+$的其他生成途径，这些发现有助于改进依赖准确能量学和电子结构信息的化学模型。本研究还提供了有关激发态 [$C_4H_5N^+$]*阳离子解离的有用信息，这与中性吡咯光电离过程中吡咯阳离子[在势能面（PES）上的全局最低点]发生的解离密切相关；后者已得到较为广泛的研究。[40–42] 在低温、低压区间观测并研究这两种重要星际物种之间的相互作用，对于理解地外环境中的离子—中性分子化学具有重要意义。

方法

实验方法

动力学数据使用与TOF-MS径向耦合的LIT进行测量。关于LIT TOF-MS的详细描述已在其他文献中给出[26,27,39,43]，这里只简要介绍与当前实验相关的特征。乙炔阳离子通过（1+1）共振增强多光子电离过程产生。以He为载气的 ∼2% C_2H_2 或 C_2D_2 （CDN同位素纯度为99%-d2）混合物经超声速膨胀形成分子束，该分子束穿过撇取器进入离子阱中心，并与频率加倍脉冲染料激光器输出的聚焦光束重叠（C_2H_2 为216 nm，C_2D_2为218 nm；[44,45] LIOPTEC LiopStar；10 ns脉冲，1 mJ/脉冲）。电离过程中会形成少量污染物离子。通过扫描特定质荷比对应的共振频率，将这些不需要的离子从离子阱中驱出

不需要的离子的（m/z）。[46,47]

随后，利用Nd:YAG的三次谐波（355 nm；Minilite，10 Hz，～7mJ/脉冲），从电阻加热炉中对钙进行非共振光电离，并将Ca^+离子与乙炔离子一同装载入离子阱。生成的Ca^+离子使用两台外腔二极管激光器（397和866 nm）进行激光冷却。冷却后的Ca^+通过库仑相互作用协同冷却共阱中的乙炔离子，形成混合库仑晶体结构。通过显微镜物镜收集Ca^+离子荧光，对反应实验进行可视化监测；该物镜将光聚焦到位于离子阱上方的增强型CCD相机上。不发荧光的较轻乙炔离子会在离子阱中心排列成圆柱形暗核，处于Ca^+离子之中。典型实验会将150-300个乙炔离子与 ~ 1000 Ca^+ 离子一同囚禁，所有离子均处于平动冷却状态（~ 10K），离子的温度受微运动加热限制。该装载过程约需一分钟，这使乙炔离子有足够时间从REMPI过程中可能产生的任何振动激发中弛豫。

将乙炔和 Ca^+ 离子装载到离子阱后，采用脉冲漏阀（LV）方案，在设定的时间内将中性乙腈 [9-10% CH_3CN 或 CD_3CN（Cambridge Isotopes，99.8%-d3）与 N_2] 一起漏入真空室（气体压力为 3×10^{-9} 托或 4×10^{-7} Pa，温度为 300 K）。[48,49]腔室本底压力通常为 6×10^{-10} 托（8×10^{-8} Pa），腔室内的气体压力使用 Bayard-Alpert热阴极电离规测量。LV 开启时刻定义为零时刻；LV 在 0–400 s 内保持开启，持续时间各不相同，之后将离子射入飞行时间质谱（TOF-MS）。TOF-MS 的分辨率为 m/Δm ≥ 1100，能够以出色的准确度和精密度分辨相邻质荷比。[39] 每个时间点均重复此过程约 12 次，并对每个时间点（包括测量离子阱中初始离子数的零时刻）各质谱通道测得的离子数取平均值。随后，将反应物离子和产物离子的平均数按初始乙炔离子数归一化，并对时间作图，得到反应曲线。这些反应曲线

随后用于确定相关反应速率。所有同位素体均采用相同方法采集反应曲线，因此测量了四种可能的同位素体组合所对应的反应。得益于 TOF-MS 出色的质量分辨率，[39] 我们能够观察到这些小幅取代造成的质量位移。对所有存在的离子物种均追踪其 TOF-MS 信号，并在每个时间点比较离子总数，以确保实验过程中离子数保持不变。这排除了离子从离子阱中系统性损失的可能。补充信息（SI）中给出了各反应的电荷守恒示意图。

计算方法

使用 Gaussian 16 程序进行量子化学计算。[50] 在 M06-2X/6-31G(2df,p) 理论水平下进行几何结构优化和谐振动频率计算。采用 G3X-K 方法计算单点能，[51] 该方法专为热化学动力学开发，势垒高度预测的平均精度在 0.03电子伏特以内。对优化后的极小值和过渡态进行谐振动频率计算，分别确认其虚频数为零和一。在所有情况下，均通过内禀反应坐标（IRC）计算确认过渡态之间的连接关系。

结果与讨论

反应测量

此处的讨论仅限于 $C_2H_2^+ + CH_3CN$ 的特定反应。其余三种同位素异构体的反应结果将结合产物鉴定进行讨论。这些同位素异构体反应的详细信息见补充信息。$C_2H_2^+ + CH_3CN$ 的反应产生了图1所示的曲线。这里，$C_2H_2^+$（蓝色 ○，质荷比 26）随时间逐渐消耗，生成初级产物 c-$C_3H_3^+$（黑色 ×，质荷比 39）、$C_3H_4^+$（洋红色 +，质荷比

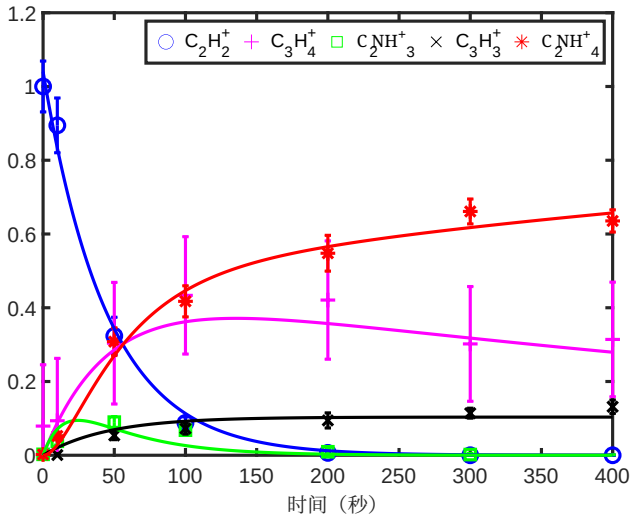


图 1：测得的 $C_2H_2^+$(蓝色 ○)、$C_3H_4^+$(品红色 +)、$C_2NH_3^+$(绿色 □)、c-$C_3H_3^+$(黑色 ×) 和 $C_2NH_4^+$(红色 ∗) 随时间的变化。数据按 C 的初始离子数进行归一化$_2H_2^+$ ($\sim$ 200)。每个数据点表示每个时间点十二次实验运行的平均值和标准误差。平均数据采用拟一级反应速率模型进行拟合（实线）。

40）和 $C_2NH_3^+$ （绿色 □，质荷比 41）。$C_2H_2^+$ 离子数的减少与三种初级产物的增长相吻合。随着与过量中性 CH_3CN 发生反应，次级产物 CH_3CNH^+ （红色 ∗，质荷比 46）的数量增加，这些初级产物随时间减少。$C_2NH_4^+$ 被确认为次级产物，因为在所有 $C_2H_2^+$ 完全反应后，其数量仍持续增加。$C_2NH_4^+$ 是 $C_3H_4^+$ +CH_3CN 和 $C_2NH_3^+$ + CH_3CN 反应生成的产物。利用这些观测到的产物构建动力学模型（见图2），以拟合反应数据，并提取反应速率系数和产物分支比。实验条件使 CH_3CN 在整个反应过程中都处于过量状态，因此可用拟一级动力学模型表示。该模型采用一组微分方程（见...

补充信息）以拟合实验观测到的离子数随时间的变化。拟合结果以图1中的曲线表示。通过该拟合提取 $C_2H_2^+$ 的衰减速率，并可用于计算反应速率常数 $k = 4.5 \pm 0.6 \times 10^{-9} \mathrm{cm}^3/\mathrm{s}$。该数值通过在反应进行过程中，使用靠近离子囚禁区域的热阴极离子规测量乙腈气体的分压获得。此类热阴极离子规在低于 1×10^{-8} 托的压力下会因该压力范围内离子规的灵敏度呈非线性而产生系统不确定性。[52] 这些同位素体组合的反应速率常数与完全氢化反应的相近，具体数值见补充信息中的表S1。

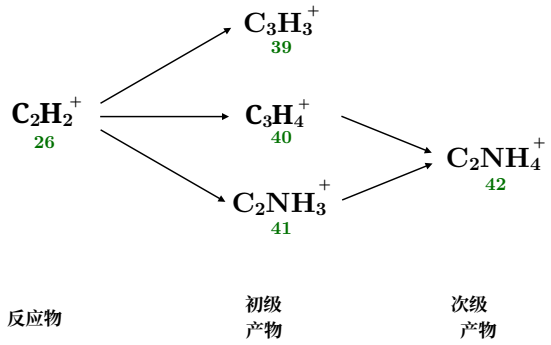


图2：$C_2H_2^+ + CH_3CN$ 反应模型、m/z 比值（蓝色数字）以及分子下方标出的化学式。每种分子的反应顺序位于图的底部。每个箭头表示与一个中性 CH_3CN 分子的反应。

此外，还测量了四种独特的同位素异构体反应物组合的反应曲线（这些反应曲线见补充信息）。这些动力学数据用于确认 $C_2H_2^+ + CH_3CN$ 反应的产物指认。各同位素异构体组合的初级产物质谱分布及分支比列于表1。分支比的计算方法是：将各自 m/z 通道的增长速率除以乙炔离子损失速率总值。

尽管分析四种不同反应的分支比会很有意思，但每种产物可选的同位素形式彼此重合，妨碍了此类分析。例如，在 $C_2D_2^+ + CH_3CN$ 反应中，$C_3H_xD_y^+ (x + y = 3)$

反应产物可能出现在 m/z通道 39、40 或 41 中。在这种情况下，$C_3H_xD_y^+(x+y=4)$ 产物可能是 m/z 41或 42。此外，$C_2NH_xD_y^+(x+y=3)$ 可能是 m/z 41、42 或 43。$C_2H_2^+$ +CD_3CN 的情况也非常相似。即使完全氘代情形下没有预期的分裂，三个初级产物中仍有两个重合在同一通道（m/z 44）。产物质量可能存在的这种重叠，使得无法直接比较不同反应组中某一种产物 的分支情况。事实上，试图比较各反应组中的某一个质谱通道会造成误导。例如，在完全氢化情形下，m/z 41 仅对应 $C_2NH_3^+$。对于 $C_3D_2^+$ CH_3CN 反应，该通道可能对应 C_3HD^+或 $C_2H_2^+$ +D_3；对于 $C_3H_2^+$ CD_2CN，则必定对应 $C_2^+ + HD_3$。完全氘代时，我们所指认的产物都不可能是 m/z 41（未观测到）。四种反应在 m/z 41 通道中的分支情况各不相同，这是自然结果，因为反应复合物中的氢氘交换会使每种产物具有不同的统计 m/z 可能性。

表1：乙炔阳离子与乙腈反应生成初级产物的分支比。数值以百分比表示，不确定度根据拟一级模型拟合的90%置信区间得出。

反应物	质荷比 39	质荷比 40	m/z 41	质荷比 42	质荷比 43	质荷比 44
$C_2H_2^+$ +CH_3氰基	10(2)	43(10)	47(6)			
$C_2D_2^+$ +CH_3氰基	3(3)	38(18)	22(15)	14(13)	23(14)	
$C_2H_2^+$ +CD_3氰基		26(12)	4(3)	17(11)	53(21)	
$C_2D_2^+$ +CD_3氰基		55(14)		10(4)		34(8)

虽然无法评估该反应中同位素体效应对分支比的影响，但这些分支比有助于识别我们的产物。在完全氘代情形下，$C_2D_2^+$ +CD_3CN 中的初级产物会发生位移，m/z 40 → 44 ($C_3D_4^+$)、m/z 41 → 44($C_2ND_3^+$) 和 m/z 39 → 42 ($C_3D_3^+$)。在完全氘代反应中，次级产物也会发生位移，即 m/z 42 → 46 ($C_2ND_4^+$)。对于每组反应，都可以进行这项分析。每种情况下，质量位移都与标题所述反应中观察到的产物一致。一个具体例子是，我们将完全氢化情形中的 m/z 41通道重新归属为 $C_2NH_3^+$ 。理论上，该通道也可能是 $C_3H_5^+$。这

将要求在 $C_2H_2^+$ +CD_3CN 情形下，产物质量全部转移至 m/z 44 通道，但实际并未观察到这种情况。此外，这还意味着完全氘代情形下应存在一种 m/z 46初级产物，而我们只观察到二级产物 CD_3CND^+。量子化学计算进一步支持这些产物指认，尤其是下文讨论的计算所得反应热力学。

初级产物 $C_3H_4^+$ 的信号部分被与其质荷比相同且丰度更高的 Ca^+ 信号所重叠掩盖。因此，为了正确模拟 $C_3H_4^+$ 的形成和消耗，了解钙与 CH_3CN 的反应十分重要。此前已有研究考察 Ca^+ +与 CH_3CN 的反应，[53] 该反应只生成质荷比 66 的 $CaCN^+$。[43] 我们在不加入乙炔的情况下使 Ca^+ 与 CH_3CN 反应，以验证当前反应中不存在干扰性的质荷比产物；结果表明，在有乙炔阳离子存在时，$CaCN^+$ 的生成量与该反应相比没有统计学上的显著差异。除与 CH_3CN 的反应外，我们的系统中还存在少量气态 H_2O，它会与 Ca^+ 反应生成质荷比 57 的 $CaOH^+$。在类似条件下也已对该反应进行了表征。[54] 同样，我们验证了在离子阱中有无乙炔时，Ca^+ +与 H_2O 的反应没有统计学上的显著差异。模型中纳入了 Ca^+ 分别与 CH_3CN 和 H_2O 的这两种反应，以描述质荷比40；该模型的详情以及拟合所用的具体微分方程见补充信息。计算质荷比 40 通道的反应速率和分支比时，已将这两种 Ca^+ 反应产物考虑在内。

关于激发态 $C_4H_5N^+$ 解离的认识，也来自大量既往的吡咯阳离子解离研究；吡咯阳离子是中性吡咯解离光电离过程中的一种中间体。[40,42] 这些研究指出，实验观测到的产物为 $C_3H_4^+$ (质荷比 40) + HCN 和 $C_2NH_3^+$ (质荷比 41)+ C_2H_2 ，相对于反应物的能量，其出现能分别为 -1.68 电子伏特和 -1.81 电子伏特。如上所述，Iraqi 等人此前在室温下、使用压力高得多的 SIFT 装置测量了 $C_2H_2^+$ +CH_3CN 的反应。[29] 他们报告的初级产物为

$C_2NH_4^+$、$C_3H_5^+$、$C_3H_4^+$以及加合物 $[C_2H_2{\cdot}CH_3CN]^+$，其分支比例几乎相等。在这项 SIFT 研究中，$C_2NH_4^+$ 被指认为初级产物；但在当前研究中，它的生成明显出现较晚，这与初级产物 质荷比 41 和 质荷比 40 的离子数减少相对应，因此此处将其重新指认为次级产物。在吡咯阳离子分解研究中未观察到 $C_2NH_4^+$ 。此外，质荷比 41 的归属由 $C_3H_5^+$ 重新判定为 $C_2NH_3^+$。此前提到，在 $C_2H_2^+$ +CD_3CN 的反应中未观察到 质荷比 44 ($C_3H_2D_3^+$)，这也支持了这一判断。此外，在全氘代反应中，似乎没有对应的一级产物 质荷比 46 ($C_3D_5^+$)。尽管 $C_3H_5^+$ 的生成略微放热（∼-0.06 电子伏特），但它可能会受到一个较小势垒的阻碍；该势垒在 300 K（26 毫电子伏特）下可以克服，而在当前研究中由于可用能量较低则无法克服。

在本研究中未观察到该加合物，因为我们处于低压区间，且没有与缓冲气体发生碰撞来淬灭可能的中间体（如该加合物）。有趣的是，c-$C_3H_3^+$ 未被报告为SIFT研究中的产物，但在吡咯阳离子研究中通过实验检测到了。[42] SIFT研究确实显示m/z 40是一种产物，也被指认为$C_3H_4^+$，进一步证实了这一指认，且不存在质荷比相同的Ca^+。

我们确信，在 $C_2H_2^+$ +CH_3CN 的反应中生成了 $C_3H_4^+$ + HCN，这与先前的 SIFT 研究以及吡咯阳离子解离研究中的观察一致。[29,40,42] 然而，在其他数据集中，只要反应物有一种或两种经过氘代，我们都观察到反应分支进入质荷比 40 通道（见表1）。根据在完全氢化数据集中观察到初级产物c-$C_3H_3^+$ 质荷比 39，我们确实预期混合数据集中会存在少量质荷比 40。完全氘代数据集的预测结果中不包含质荷比 40，但实际上有相当多（约 43%）的 $C_2D_2^+$ 转化为质荷比 40。我们投入了大量精力来理解质荷比 40信号的来源及其可能的身份，并认为它是反应中的一种污染物。我们通过实验确认，两种反应物都必须存在时质荷比 40才会增加，而且这并非与 Ca^+发生反应所致。

此前在乙炔阳离子与 C_3H_4 的不同同位素体发生反应时，也观察到了类似的污染问题。研究确定，污染物是氘代气体中的杂质。[26,27] 目前，CH_3CN 和 CD_3CN 的样品制备均包括至少10次冷冻-抽空-解冻循环，这应该有助于纯化液体样品，但这种方法可能未能成功去除污染物。我们使用了来自多家公司的不同纯度样品，以及不同的混合气体（Ar、N_2, 和 He），但完全氘代数据集中观察到的反应分支进入质荷比 40 的情况均未发生变化。我们还在离子阱中俘获 $C_2H_2^+$ 和 $C_2D_2^+$ ，并使其与100%的混合气体（Ar、N_2, 和 He）反应；结果在质荷比 40质谱通道中未见信号增加，这表明污染并非来自气体输送和混合过程。由于只有两种反应物都存在时才会观察到这种增长，因此可以排除俘获的乙炔阳离子与其环境中性对应物之间发生反应的可能性；该中性对应物可能存在于系统中。同样，基于相同理由，我们也可以排除乙炔阳离子与环境中性Ca之间发生电荷交换的可能性。

我们考虑过这样的可能性：质荷比 40可能由不同于$C_3H_4^+$的产物组成。然而，初级产物唯一合理的化学式应为$H_2C_2N^+$，而在G3X-K理论水平上，该化学式的所有结构异构体均被发现具有显著的吸热性（> 1.5电子伏特）。我们检验了某种质荷比 39产物可能是HC_2N^+这一假设；在完全氘代情形下，它会转化为质荷比 40。然而，该化学式所有可行的异构体吸热性也都超过1.5电子伏特，因此被排除。我们还考虑了将次级产物CN_2^+ 作为质荷比 40假想组成部分的可能性，但它同样具有显著的吸热性，因此也被排除。乙炔离子可能因初始电离激光脉冲而处于电子激发态。然而，能量最低的电子态都需要额外吸收两个光子，唯有能量最低的双重态$^2\Sigma_g^+$例外；该态的能量比$C_2H_2^+$的基态高5.67电子伏特。[55] 这一激发态的寿命极短（$<$ 纳秒）；[56,57] 从装载离子到引入中性反应物之间有数秒时间。基于这些原因，我们认为

所有乙炔阳离子都处于电子基态。这些观察结果，以及与此前离子阱和SIFT研究的比较，[26,27,29] 使我们认为有一种污染物正在与$C_2H_2^+$ +CH_3CN反应竞争。此前的SIFT实验观察到质荷比 40作为一种产物，并将其指认为$C_3H_4^+$。我们仍然确信对$C_2H_2^+$ +CH_3CN反应初级产物的指认，并且已用尽当前实验装置所能提供的资源，无法进一步纯化或鉴定可能存在的污染物。遗憾的是，这使分支比的定量分析更加复杂。尽管完全氢化情形中的 m/z 40 通道显示出重新反应并形成二级产物的迹象（与其他所有反应中的 m/z 信号不同），但并非所有产物都在我们的反应时间内发生反应。污染可能只与氘代气体有关，但我们不能排除这种污染物也存在于完全氢化情形中的可能性。尽管如此，对四种同位素体组合下反应的比较得出了实验产物指认，并由量子化学研究和反应热力学进一步验证，下一节将对此进行讨论。

反应热力学

图2给出了 $C_2H_2^+$ +CH_3CN 反应的模型，显示两种反应物相遇时会形成三种初级产物：c-$C_3H_3^+$、$C_3H_4^+$ 和 $C_2NH_3^+$。随后，其中两种初级产物会继续与过量 CH_3CN 反应，生成 $C_2NH_4^+$，即质子化乙腈。由于 $C_2H_2^+$ 离子经协同冷却至 10 K，与室温（ 300 K ） CH_3CN 发生的反应所对应的计算碰撞能，其特征温度约为 116 K（10 meV）。这一计算所得碰撞能为该反应提供了热力学上限。对于 $C_3H_4^+$ 产物，发现两种放热异构体可能形成：$CH_2CCH_2^+$，即丙二烯阳离子，以及 $H_3C_3H^+$，即丙炔阳离子；相应的中性产物为氰化氢（HCN）。这与先前 Iraqi 等人的 SIFT 和吡咯阳离子解离研究结果一致。[40,42] 与 $C_2NH_3^+$ 产物相比，电荷转移产物 CH_3CN^+ 在能量上并不可行。然而，

$C_2NH_3^+$的两种异构体 H_2CNCH^+ （方程 3）和 $H_2C_2NH^+$ （方程 4）均显著放热。$C_3H_5^+$ +CN 也是放热的，但如上所述，与 $C_2H_2^+$ +CD_3CN 反应时未观察到 m/z 44 产物，这表明本研究中未观察到 $C_3H_5^+$，因此未将其纳入势能面（PES）模型。c-$C_3H_3^+$ 被鉴定为环状异构体（环丙烯基阳离子），并确定为初级产物，因为它作为次级产物的所有能量限值均为吸热的（方程 5、10）。根据 G3X-K 理论水平计算，所有观测到的产物相对于反应物均为放热的（见方程 1–10），且其能量远低于碰撞能的能量限值。

初级产物：

$$\begin{aligned} \mathrm{C_2H_2^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_2CCH_2^+ + HCN} \\ \Delta E = -1.57\,\mathrm{eV} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{C_2H_2^+ + CH_3CN \longrightarrow H_3C_3H^+ + HCN} \\ \Delta E = -0.91\,\mathrm{eV} \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{C_2H_2^+ + CH_3氰基 \longrightarrow H_2氰基CH^+ + C_2H_2} \\ \Delta E = -1.08\,\text{电子伏特} \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{C_2H_2^+ + CH_3氰基 \longrightarrow H_2C_2NH^+ + C_2H_2} \\ \Delta E = -1.56\,\text{电子伏特} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{C_2H_2^+ + CH_3氰基 \longrightarrow} \textit{c}\text{-}\mathrm{C_3H_3^+ + 氰基NH_2} \\ \Delta E = -0.37\,\text{电子伏特} \end{aligned} \tag{5}$$

次级产物：

$$\begin{aligned} \mathrm{H_3C_3H^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + H_2C_3H} \\ \Delta E = -0.96\,\mathrm{eV} \end{aligned} \tag{6}$$

$$\mathrm{H_3C_3H^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + \mathit{c}\text{-}C_3H_3} \quad \Delta E = 0.54\,\mathrm{eV} \tag{7}$$

$$\mathrm{H_2CNCH^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + H_2C_2N} \quad \Delta E = -0.71\,\mathrm{eV} \tag{8}$$

$$\mathrm{H_2C_2NH^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + H_2C_2N} \quad \Delta E = -0.23\,\mathrm{eV} \tag{9}$$

$$\mathrm{H_3C_3H^+ + CH_3CN \longrightarrow \mathit{c}\text{-}C_3H_3{}^+ + CH_3CHN} \quad \Delta E = 0.22\,\mathrm{eV} \tag{10}$$

反应势能面

我们利用量子化学计算构建了一个势能面，该势能面通过多个鞍点将反应物与所有观测到的产物连接起来，如图3、图4和图5所示。在构建的 $C_2H_2{}^+$ +CH_3CN 反应机理中，与反应物相比，所有过渡态、中间体和产物组均为放热的，因此反应复合物可以在离开势能面之前遍历所有驻点，无需额外的振动激发，离子-分子复合物形成所提供的能量已足够。势能面不仅确定了通向可能产物通道的反应路径，也为理解产物生成动力学提供了依据。

与 CH_2CCH^+/$H_3C_3H^+$ +HCN 生成相关的势能面部分见图3。$C_2H_2{}^+$ 加成到 CH_3CN 的过程无需跨越入口能垒即可开始，生成位于反应物能量以下 2.72 电子伏特的加合物（W1）。从势阱 W1 出发存在两条竞争路径。第一条通道通过形成四元环中间体（W2），跨越 1.86 电子伏特的能垒（比反应物能量低 0.85 电子伏特），生成丙炔阳离子。随后发生开环反应（TS2），跨越 1.01 电子伏特的势垒，形成中间体 W3。同样，所有结构的能量均低于反应物能量： [-1.03 电子伏特（TS2），且

-1.25 电子伏特（W3）]。最后，W3 中的 C-C 键断裂，生成产物 $H_3C_3H^+$ +HCN，其能量比反应物能量低 0.91 电子伏特。

从势阱 W1 出发的第二个竞争性产物通道通过分子内氢原子转移（TS3）启动，势垒为 1.81 电子伏特（比反应物低 0.91 电子伏特），生成中间体 W4。从 W4 出发存在多条路径；通向 $CH_2CCH_2^+$（丙二烯） + HCN 的路径需跨越 2.17 电子伏特的能垒（TS4），成环生成 W5。随后发生开环（TS5），形成 W6。W6 中的 C–N 键均裂生成解离产物丙二烯阳离子 + HCN，如图3所示。

通向产物通道 H_2CNCH^+ 或 $H_2CCNH^+ + C_2H_2$ 的反应路径如图4所示。W4 经由 2.46 电子伏特的势垒（TS6）发生 C–C键形成，生成五元环中间体（W7）。从 W7 出发，经过过渡态 TS7 和 TS8 的一系列氢迁移，生成 W9；这两个过渡态分别位于反应物渐近线以下 1.17 电子伏特和 2.34 电子伏特处。W9 存在的多个异构体产物通道如图4所示。在第一条通道中，W9 发生分子内氢迁移，跨越 1.13 电子伏特的能垒（TS9），生成整个势能面中能量最低的势阱 W10（吡咯）。生成的吡咯在六元环内发生分子内氢原子转移（TS10），跨越 2.73 电子伏特的能垒后生成 W11。最后，W11 开环，经由中间体 W12 通向产物通道 $H_2CCNH^+ + C_2H_2$；该过程经过过渡态 TS11，其能量位于反应物渐近线以下 1.95 电子伏特处。

来自 W9 的竞争通道包括开环（TS12），跨越 1.21eV 的能垒后生成 W13。W13 中的 C–C键均裂会生成产物组 $H_2CNCH^+ + C_2H_2$。

W13 的另一个可能产物通道是 c-$C_3H_3^+$ +H_2CN。由此，W13 经历三元环形成，通过过渡态（TS13）生成 W14；该过渡态的能量比反应物渐近线低 -1.65 eV。W14 中的 C–N键均裂会生成产物组 c-$C_3H_3^+$ +H_2CN，如图5所示。

比较此处确定的产物通道，所有产物组均为放热的

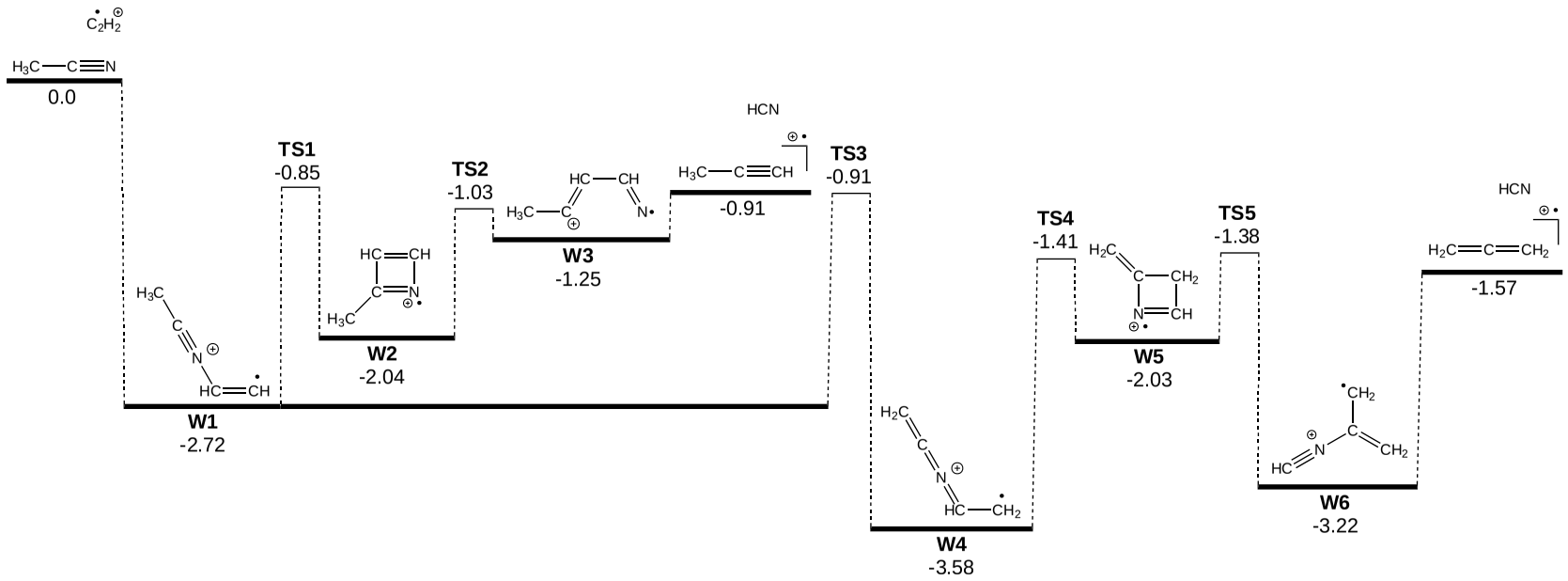


Figure 3: Potential energy surface (PES) for acetylene cation addition to acetonitrile to form $CH_2CCH^+/H_3C_3H^+ + HCN$. Geometries were computed at the M06-2X/6-31G(2df,p) level, with energies calculated at the G3X-K level of theory. The energy values are 0 K enthalpies presented in eV.

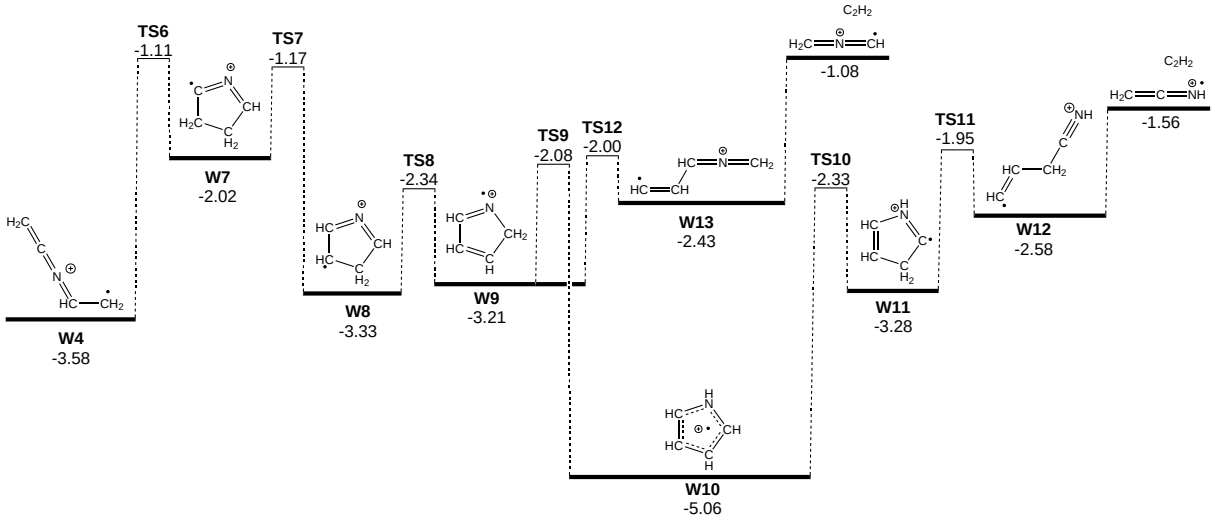


图4：生成 H_2CNCH^+ +C_2H 的反应通道势能面（PES）图。几何结构在 M06-2X/6-31G(2df,p) 理论水平下计算，能量则在 G3X-K 理论水平下计算。能量值为以电子伏特表示的 0 K 焓。

并经由能量均低于反应物的过渡态继续反应。对于 $CH_2CCH_2^+$ +HCN 和 H_2CNCH^+ +C_2H_2, ，产物能量分别低于反应物 1.57 电子伏特和 1.08 电子伏特，放热程度略高于 $H_3C_3H^+$ + HCN。该通道中最高的鞍点是 TS3（比反应物低 0.91 电子伏特）；其能量略高于出口通道的能量。速率常数和产物分支比取决于能量因素与熵因素之间的竞争。整个反应过程很复杂，吡咯阳离子存在大量并行反应路径。其动力学将作为未来详细动力学研究的课题。

结论与展望

在低压和低温范围内，使用线性离子阱飞行时间质谱仪对 $C_2H_2^+$ +CH_3CN 的气相反应进行了表征。通过实验和计算鉴定出的初级产物为*c*-$C_3H_3^+$、$C_2NH_3^+$ 和 $C_3H_4^+$。两种产物 $C_2NH_3^+$ 和 $C_3H_4^+$会与另一个乙腈分子反应，形成次级产物 $C_2NH_4^+$。本研究采用的实验技术可实现低碰撞能和低压环境,

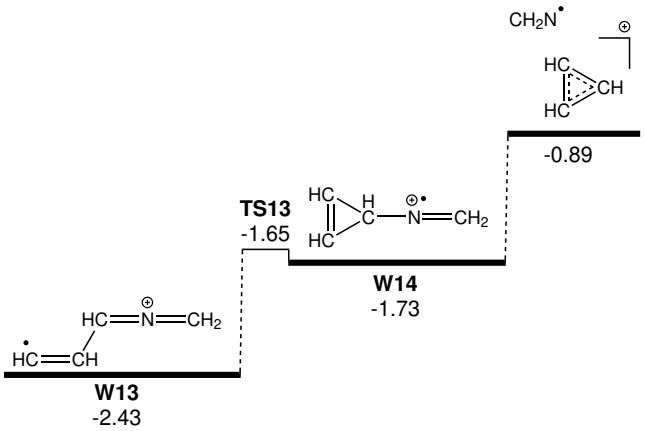


图 5：形成c-$C_3H_3^+$+CH_2N的反应通道的势能面（PES）示意图。几何结构在 M06-2X/6-31G(2df,p) 理论水平下计算，能量则在 G3X-K理论水平下计算。能量值为以电子伏特表示的 0 K 焓。

这使反应动力学仅限于放热反应路径，且无法稳定活性中间体。若进一步表征 $C_3D_4^+$ 与 CH_3CN 和 CD_3CN 的反应，将很有价值，因为这可能为 $C_3H_4^+$ 确实是当前反应的初级产物提供更多证据，并为m/z 40 问题带来新的认识。这种反应此前从未以如此受控的方式进行研究，它可能是地外环境中另一种重要的离子-中性粒子反应。

当前线性离子阱飞行时间质谱的后续计划包括引入 118 nm 光源，以便为生成反应物离子提供更洁净的电离过程。[58] 该真空紫外光源还可通过光电离实验检测反应物样品中的污染物。我们还将当前装置与行波斯塔克减速器耦合。[59–61] 这将使我们能够控制中性反应物，包括其量子态和速度，从而将低温可控反应实验的范围拓展至碰撞能为 1–300 K 的条件。[62] 如此高的反应能量分辨率以及对两种反应物的量子控制，将拓展我们对基本化学反应的认知，并可能为天体化学反应带来新的见解。

致谢

本研究得到了美国国家科学基金会（PHY-1734006、CHE-1900294）和美国空军科学研究办公室（FA9550-20-1-0323）的资助，同时也得到了墨尔本大学研究计算服务中心和百千万亿次级校园计划的支持。

参考文献

(1) Waite, J. H.; Young, D. T.; Cravens, T. E.; Coates, A. J.; Crary, F. J.; Magee, B.; Westlake, J. 土卫六高层大气中的索林形成过程。《科学》**2007**，*316*，870–875。

(2) Goodings, J. M.; Tanner, S. D.; Bohme, D. K. 富燃料 CH_4-C_2H_2- O_2 火焰中的烃离子：作为烟炱起始形成探针的离子化学解释。《加拿大化学杂志》**1982**，*60*，2766–2776。

(3) Frenklach, M. 火焰中烟炱形成的反应机理。《物理化学化学物理》**2002**，*4*，2028–2037。

(4) Bohme, D. K. 星际与星周化学中的多环芳烃和富勒烯离子及离子/分子反应。《化学评论》**1992**，*92*，1487–1508。

(5) Herbst, E.; van Dishoeck, E. F. 星际复杂有机分子。《天文学与天体物理学》**2009**，*47*，427–480。

(6) Keil, D. G.; Gill, R. J.; Olson, D. B.; Calcote, H. F. 预混火焰中的电离与烟炱形成。《国际燃烧研讨会》*[论文集]* **1985**, *20*, 1129–1137。

(7) Calcote, H. F.; Keil, D. G. 离子在烟炱形成中的作用。《纯粹与应用化学》**1990**，*62*，815–824。

(8) Calcote, H. F.; Keil, D. G. 产生烟炱的乙炔-氧气火焰中的离子-分子反应。*Combust. Flame* **1988**, *74*, 131–146.

(9) Calcote, H. F. 火焰中烟炱成核的机制——批判性综述。燃烧与火焰**1981**，*42*，215–242。

(10) Fialkov, A.; Hayhurst, A.; Taylor, S.; Newcomb, S. 在大气压力下燃烧的预混氧乙炔火焰经分子束取样后，带电和不带电烟炱颗粒的形状。燃烧科学与技术 **2013,** *185*, 1762–1776.

(11) Hayhurst, A. N.; Jones, H. R. N. 火焰中的离子与烟炱。《化学会志：法拉第会刊》第 *2* 辑 **1987**, *83*, 1–27.

(12) Semo, N. M.; Koski, W. S. 若干与燃烧相关的离子-分子反应。《物理化学杂志》**1984**, *88*,5320–5324.

(13) Schiff, H. I.; Bohme, D. K. 一种在致密星际云中合成烃链分子和有机氮分子的离子-分子反应方案。《天体物理学杂志》 **1979**,*232*, 740–746.

(14) Anicich, V. G.; Milligan, D. B.; Fairley, D. A.; McEwan, M. J. 土卫六大气中的三分子离子-分子反应，I：主要离子与主要中性粒子。《伊卡洛斯》**2000**，*146*，118–124。

(15) Westlake, J. H.; Waite Jr., J. H.; Carrasco, N.; Richard, M.; Cravens, T. 离子-分子反应在土卫六电离层重离子增长过程中的作用。《地球物理研究杂志：空间物理》**2014**, *119*，5951–5963。

(16) Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W. 星际甲基氰的毫米波发射谱线探测。《天体物理学杂志》**1971**, *168*, L107.

(17) Matthews, H. E.; Sears, T. J. 对 $CH_3CN\cdot$ 的 $J = 1 \rightarrow 0$ 跃迁的探测《天体物理学杂志快报》**1983**，*267*，L53–L57。

（18）Codella, C.; Benedettini, M.; Beltr´an, M. T.; Gueth, F.; Viti, S.; Bachiller, R.;

Tafalla, M.; Cabrit,S.; Fuente, A.; Lefloch,B. 甲基氰作为 L1157-B1 弓形激波的示踪物。《天文学与天体物理学》《天文学与天体物理学》**2009**, *507*, L25–L28.

(19) Bisschop, S. E.; Jørgensen, J. K.; Bourke, T. L.; Bottinelli, S.; van Dishoeck, E. F. 对低质量原恒星 IRAS 16293-2422 的干涉研究：小尺度有机化学。《天文学与天体物理学》**2008**, *488*, 959–968.

(20) Cazaux, S.; Tielens, A. G. G. M.; Ceccarelli, C.; Castets, A.; Wakelam, V.; Caux, E.; Parise, B.; Teyssier, D. 低质量原恒星 IRAS 16293-2422 周围的热核：狡猾者为王！《天体物理学杂志》**2003**, *593*, L51–L55.

(21) Bisschop, S. E.; Jørgensen, J. K.; van Dishoeck, E. F.; de Wachter, E. B. M. 检验大质量热核区域中的尘粒表面化学。《天文学与天体物理学》**2007**, *465*, 913– 929.

(22) Gerin, M.; Combes, F.; Wlodarczak, G.; Jacq, T.; Guelin, M.; Encrenaz, P.; Laurent, C. 星际氘代甲基氰的探测。《天文学与天体物理学》 **1992**，*259*，L35– L38。

(23) Kissel, J.; Krueger, F. R. Vega 1号上的PUMA质谱仪测得的哈雷彗星尘埃中的有机成分。《自然》 **1987**，*326*，755–760。

(24) Biver, N.; Bockel´ee-Morvan, D.; Colom, P.; Crovisier, J.; Davies, J. K.; Dent, W. R. F.; Despois, D.; G´erard, E.; Lellouch, E.; Rauer, H.; Moreno, R.; Paubert, G. 海尔-波普彗星（C/1995 O1）逸气过程的演变：射电观测。《科学》*1997*，**275**，1915–1918。

(25) Morse, A. D.; Chan, Q. H. S. 彗星有机物的观测：罗塞塔号任务后的综述。《*ACS*地球与空间化学》**2019**，*3*，1773–1791。

(26) Greenberg,J.; Schmid, P. C.; Thorpe,J. H.; Nguyen,T.L.; Catani,K.J.; Krohn,O. A.; Miller, M. I.; Stanton, J. F.; Lewandowski, H. J. 利用同位素体探究

$C_2H_2^+$ + C_3H_4反应的势能面。《化学物理学杂志》**2021年**，*154*，124310。

(27) Schmid, P.C.; Greenberg, J.; Nguyen,T.L.; Thorpe,J.H.; Catani,K.J.; Krohn,O. A.; Miller, M. I.; Stanton, J. F.; Lewandowski, H. J. 乙炔阳离子与丙炔和丙二烯的异构体选择性离子-分子反应。《物理化学化学物理》**2020**, *22*, 20303–20310.

(28) Myher, J. J.; Harrison, A. G. 乙炔及乙炔-甲烷混合物中的离子-分子反应。《加拿大化学杂志》**1968**, *46*, 1755–1762.

(29) Iraqi, M.; Petrank, A.; Peres, M.; Lifshitz, C. $C_2H_2^{\bullet+}$的质子转移反应：键能D_0 (C_2 H – H)。《国际质谱与离子过程杂志》**1990**, *100*, 679 – 691.

(30) Palm, H.; Alcaraz, C.; Milli´e, P.; Dutuit, O. 态选择的 $C_2H_2^+$ +C_2H_4 反应：受动力学还是统计学控制？《国际质谱杂志》**2006**, *249-250*,31–44.

(31) Jarrold, M. F.; Bass, L. M.; Kemper, P. R.; van Koppen, P. A. M.; Bowers, M. T. $C_4H_6^+$ 系统中的单分子反应与双分子反应：实验与理论。《化学物理学杂志》**1983**, *78*, 3756–3766.

(32) Anicich, V. G.; Wilson, P. F.; McEwan, M. J. 与土卫六大气相关的离子-分子反应的离子回旋共振研究：对高达 1 微米的二元烃混合物的调查。《美国质谱学会杂志》**2006**, *17*, 544–561.

(33) Toscano, J.; Lewandowski, H. J.; Heazlewood, B. R. 低温受控化学反应动力学。《物理化学化学物理》**2020**，*22*，9180–9194。(34) Heazlewood, B. R.; Lewandowski, H. J.激光的化学应用新兴趋势；第17章，第389–410页。(35) Puri, P.; Mills, M.; Simbotin, I.; Montgomery, J. A.; Cˆot´e, R.; Schneider, C;

Suits, A. G.; Hudson, E. R. 低碰撞能下激发原子与带电分子反应中的反应阻滞。《自然·化学》**2019**, *11*, 615–621。

(36) Bell, M. T.; Gingell, A. D.; Oldham, J. M.; Softley, T. P.; Willitsch, S. 极低温下的离子-分子化学：库仑晶化离子与经速度筛选的中性分子之间的低温化学反应。*Faraday Discuss.* **2009**, *142*, 73–91.

(37) Okada, K.; Ichikawa, M.; Wada, M. 用于基础科学研究的离子库仑晶体表征。《超精细相互作用》**2015**, *236*, 87–94。

(38) Mølhave,K.; Drewsen,M. 在离子阱中形成平动冷却的 MgH^+ 和 MgD^+ 分子。《物理评论*A*辑》**2000**, *62*, 011401.

(39) Schmid, P. C.; Greenberg, J.; Miller, M. I.; Loeffler, K.; Lewandowski, H. J. 用于冷离子阱实验的高质量分辨率离子阱飞行时间质谱仪。*Rev. Sci. Instr.* **2017**, *88*, 123107。

(40) Rennie, E. E.; Cooper, L.; Shpinkova, L. G.; Holland, D. M.; Shaw, D. A.; Mayer, P. M. 阈值光电子-光离子符合谱揭示了吡咯和噻吩分子离子的解离过程。国际质谱分析学杂志**2010**, *290*, 142–144.

(41) Willett, G. D.; Baer, T. 状态选定的 C4H4X 离子的热化学与解离动力学。3. C4H5N+. 美国化学会志**1980**, *102*, 6774– 6779.

(42) Rennie, E.; Johnson,C.; Parker, J.; Ferguson, R.; Holland, D.; Shaw, D. 吡咯的光吸收与质谱分析研究。化学物理**1999**, *250*, 217–236.

(43) Krohn, O. A.; Catani, K. J.; Greenberg, J.; Sundar, S. P.; da Silva, G.;

Lewandowski, H. J. 乙腈（CH_3CN）与被离子阱捕获、平动冷却的 CCl^+ 的同位素特异性反应。《化学物理学杂志》**2021年**，*154*，074305。

(44) Van Craen, J. C.; Herman, M.; Colin, R.; Watson, J. K. G. 乙炔的 $\tilde{A}-\tilde{X}$ 带系：中波长波带的分析，以及能级 $n\nu_3'\,(n=4-6)$、$\nu_2'+n\nu_3'\,(n=3-5)$ 和 $\nu_1'+n\nu_3'\,(n=2,\ 3)$ 的振转常数。《分子光谱学杂志》**1985**，*111*，185–197。

(45) Orr-Ewing, A. J.; Morgan, R. A.; Wilson, S. H.; Reed, C. L.; Ashfold, M. N. (1+1) 对喷射冷却的 C_2H_2，C_2HD 和 C_2D_2 进行共振增强多光子电离光谱学研究，波数范围为 46 400–48 400 cm^{-1}。《化学学会法拉第会刊》**1995**，*91*，3327–3337。

(46) Roth, B.; Blythe, P.; Schiller, S. 冷多组分库仑晶体中的运动共振耦合。《物理评论*A*辑》**2007**，*75*，023402。

(47) Schmidt, J.; H¨onig, D.; Weckesser, P.; Thielemann, F.; Schaetz, T.; Karpa, L. 使用参数激发从保罗阱中选择性移除离子。《应用物理*B*辑》**2020**，*126*，176。

(48) Jiao, C. Q.; Ranatunga, D. R. A.; Vaughn, W. E.; Freiser, B. S. 一种用于离子阱质谱仪的脉冲式漏气阀。《美国质谱学会杂志》**1996**，*7*，118–122。

(49) Schmid, P. C.; Miller, M. I.; Greenberg, J.; Nguyen, T. L.; Stanton, J. F.; Lewandowski, H. J. 光诱导反应 $Ca^+ + O_2 \rightarrow CaO^+ + O$ 的量子态特异性反应速率测量。《分子物理学》**2019**，*0*，1–7。

(50) Frisch, M. J. 等. Gaussian˜16 C.01 修订版. 2016；Gaussian公司，沃灵福德，康涅狄格州。

(51) da Silva, G. G3X-K理论：一种用于热化学动力学的复合理论方法。《化学物理快报》**2013**，*558*，109–113。

(52) Jousten, K. 高真空和超高真空用压力计。*CAS Cern Accelerator School* **2007**,

(53) Okada, K.; Suganuma, T.; Furukawa, T.; Takayanagi, T.; Wada, M.; Schuessler, H. A. 使用斯塔克速度筛选器–离子阱组合装置研究的冷离子–极性分子反应。《物理评论*A*辑》**2013**, *87*, 043427.

(54) Okada, K.; Wada, M.; Boesten, L.; Nakamura, T.; Katayama, I.; Ohtani, S. 通过激光激发加速离子阱中的 Ca 离子与 H2O 分子的化学反应。*J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2002**, *36*, 33–46。

(55) Peri´c, M.; Engels, B.; Hanrath, M. 对 C2H2+ 的电子光谱的从头算研究：I. 垂直光谱和角向势能曲线。化学物理**1998**, *238*, 33–46.

˜(56) Gillen, R. C.; Ostojic, B.; Domcke, W. 乙炔阳离子中 A2Σg+–X2Πu 振电耦合与超快内转换动力学的理论研究。《化学物理 **2001年**，*272*，1–14。

(57) Chambaud, G.; Van den Boom, R.; Rosmus, P. 关于 HCCH+ 阳离子 A2Ag(2Σg+) 态中能量再分配机制的研究。《化学物理快报》**1995年**，*247*，79–84。

(58) Gray, J. M.; Bossert, J.; Shyur, Y.; Saarel, B.; Briles, T. C.; Lewandowski, H. 118 nm 真空紫外光源的表征。《化学物理学杂志》**2021年**，*154*，024201。

(59) Osterwalder, A.; Meek, S. A.; Hammer, G.; Haak, H.; Meijer, G. 在宏观移动离子阱中减速中性分子。《物理评论*A*辑》**2010**, *81*, 051401.

(60) Quintero-P´erez, M.; Jansen, P.; Wall, T. E.; van den Berg, J. E.; Hoekstra, S.; Beth- lem, H. L. 在行波减速器中静态囚禁极性分子。物理评论快报**2013**，*110*，133003。

(61) Shyur, Y.; Bossert, J. A.; Lewandowski, H. J. 环形斯塔克减速器的脉冲运行。《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》2018年，51，165101。

(62) Greenberg, J.; Krohn, O. A.; Bossert, J. A.; Shyur, Y.; Macaluso, D.; Fitch, N. J.; Lewandowski, H. J. 用于低温离子-分子反应研究的连续减速极性分子速度可调束流。《科学仪器评论》**2021年**，*92*，103202。

图文目录条目

