

氟利昂 F1110 分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子解离动力学

刘玉柱 肖韶荣 王俊锋 何仲福 邱学军 Gregor Knopp

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 1110 induced by femtosecond laser pulse

Liu Yu-Zhu Xiao Shao-Rong Wang Jun-Feng He Zhong-Fu Qiu Xue-Jun Gregor Knopp

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 113301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.113301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氟利昂 F113 分子在飞秒激光作用下的多光子电离解离动力学

Multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 induced by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(5): 053302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053302>

离子速度成像系统校准及 1,4-氯溴丁烷的紫外光解动力学

Calibration of velocity map imaging system and photodissociation dynamics of 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl

物理学报.2012, 61(19): 193301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.193301>

类胡萝卜素的分子光谱研究

Study of molecule spectra of carotenoid

物理学报.2012, 61(15): 153301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.153301>

# 氟利昂 F1110 分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子解离动力学\*

刘玉柱<sup>1)2)†</sup> 肖韶荣<sup>1)2)</sup> 王俊锋<sup>1)</sup> 何仲福<sup>1)</sup> 邱学军<sup>3)</sup> Gregor Knopp<sup>4)</sup>

1)(南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

2)(江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

3)(中南民族大学电子信息工程学院, 武汉 430074)

4)(Paul Scherrer Institute, Villigen 5232, Switzerland)

(2016年2月3日收到; 2016年3月15日收到修改稿)

含氟利昂在内的含氯化合物在太阳光辐射下解离生成破坏臭氧的游离态氯原子, 是破坏大气臭氧层的主要元凶. 本文利用飞行时间质谱技术及离子速度成像技术研究了氟利昂 F1110(四氯乙烯)分子在 800 nm 飞秒脉冲光作用下的多光子解离动力学. 利用飞行时间质谱探测技术, 得到了四氯乙烯在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下发生多光子解离产生的碎片质谱, 发现了两个主要碎片离子  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$ . 对应的解离机理分别为单个 C—Cl 键断裂直接生产氯自由基  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_3^+ + Cl$  和两个 C—Cl 键断裂  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_2^+ + 2Cl$ . 利用离子速度成像技术对这两种机理产生的碎片离子进行成像, 得到了  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$  离子的速度影像. 分析发现这两个碎片离子的动能分布均可由两个高斯分布曲线拟合, 说明这两种解离机理分别还对应了两种解离通道. 通过影像分析得到了解离的平动能分布和角向分布各向异性参数等详尽的动力学信息. 通过高精度密度泛函理论计算对解离动力学进行了进一步的分析和讨论.

**关键词:** 氟利昂, 光解离, 飞行时间质谱, 离子速度成像

**PACS:** 33.80.Gj, 33.20.Lg, 82.80.Ms, 82.30.Lp

**DOI:** 10.7498/aps.65.113301

## 1 引言

1974年, 美国加利福尼亚大学的 Rowland 和 Molina 发表了关于氟利昂破坏地球平流层内臭氧层机理的学术论文<sup>[1]</sup>. 从那时开始, 对氟利昂问题的研究越来越受到国际科学家们的关注. 随着科学研究的深入发展, 关于氟利昂破坏臭氧层的机理得到了世界公认, 并于 1995 年获诺贝尔化学奖. 含氯等卤代化合物在强烈太阳光辐射作用下会发生解离, 释放出游离态氯原子. 游离态氯原子会与臭氧发生连锁反应 ( $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O$ ,  $ClO + O_3 \rightarrow Cl + 2O_2$ ), 进而不断破坏臭氧分子.

氯代化合物在大气中的寿命取决于光解反应发生的速率, 因此, 为了分析这类化合物对环境的影响, 对其光解动力学进行研究是非常必要的. 在过去的几十年里, 氯代化合物光解动力学受到了前所未有的重视<sup>[2-10]</sup>. 2009年, 台湾科学家林志民和李远哲研究团队以精密的分子束技术测量含氯分子  $ClOOC$  在激光作用下的解离速率<sup>[11]</sup>. 该项研究结果以明确的证据平息了两年来学术界对于臭氧层被破坏方式的重大争议; 同时提供了一个新指标, 可借以检验臭氧层受损的模型. 目前利用分子束和光谱、质谱技术研究氟利昂在强光辐射下的解离动力学研究引起了国际同行的广泛关注, 而

\* 国家自然科学基金(批准号: 11304157, 11504175, 11404411)和江苏省六大人才高峰高层次人才项目(批准号: 2015-JNHB-011)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

基于飞秒激光脉冲诱导氟利昂光解离的研究报道很少.

近年来关于氟利昂 F1110(四氯乙烯)的研究报道如下: 马靖等<sup>[12]</sup>利用同步辐射光电离技术研究了四氯乙烯的光电离动力学, 实验测到其电离势和离子出现势等. Herath 等<sup>[13]</sup>利用纳秒激光脉冲结合离子速度成像技术研究了四氯乙烯在 235 nm 和 202 nm 作用下的光解离动力学. Saha 等<sup>[14]</sup>利用纳秒激光脉冲结合飞行时间质谱技术研究了四氯乙烯在 235 nm 的光解离动力学. 本文采用飞行时间质谱技术结合离子速度成像技术, 研究了四氯乙烯在飞秒激光诱导下的多光子解离动力学, 得到了解离通道、解离碎片动能分布和角向分布各向异性参数等详尽的解离动力学信息.

## 2 实验

离子速度成像实验装置的基本原理与 Eppink 等<sup>[15,16]</sup>的类似. 装置主要包括真空腔体、脉冲超声分子束、飞行时间质谱仪、离子速度影像探测装置、数据探测和采集系统以及飞秒激光系统等几个部分, 装置的测试和校准通过重复碘甲烷的光电离解离来完成, 方法与前期报道一致<sup>[17]</sup>. 真空腔体包括束源室和电离室两个部分. 实验样品以  $1.6 \times 10^5$  Pa 的 He 为载气由脉冲阀喷入束源室形成超声分子束, 再经一个孔径为 1 mm 的撇勺(Skimmer, beam dynamics)限束和准直, 进一步冷却后进入电离室, 与飞秒激光脉冲作用. 束源室和电离室的背景真空度都小于  $2.2 \times 10^{-7}$  Torr, 进样时束源室和电离室的压强分别增加为  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr 和  $3.8 \times 10^{-7}$  Torr. 电离室里的飞行时间质谱仪分成电离区和自由飞行区, 在电离区产生的产物离子由电场加速和离子透镜聚焦后经过自由飞行区, 信号被自由飞行区末端的位置敏感探测器接收. 位置敏感探测器由微通道板(MCP)和荧光屏(PS)组成. 飞行时间质谱信号由MCP直接读取然后输入到示波器<sup>[18]</sup>, 而离子速度影像是通过 CCD 相机读取. 整个系统的控制数据读取通过 Labview 编程实现. 实验中使用的红外光波长为 800 nm, 是由钛宝石飞秒激光器输出的基频光, 脉冲宽度(pulse width)约为 100 fs, 激光单脉冲能量测得为 50  $\mu$ J, 功率密度约为  $0.5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>.

实验样品氟利昂 F1110(四氯乙烯)从 Sigma 试剂公司购买, 纯度为 99%, 使用时未做进一步纯化.

## 3 理论计算

本文的理论计算均在 Gaussian 09<sup>[19]</sup>量子化学计算软件中进行, 先通过密度泛函理论在 B3LYP/6-311G++(d,p) 水平上对其基态和离子态进行优化计算. 然后在此基础上, 在 TD-B3LYP/6-311G++(d,p) 水平上计算得到离子激发态跃迁能级和谐振强度.

## 4 结果与讨论

### 4.1 基态和离子态的稳定构型

多光子解离是通过多光子电离后发生解离来实现的. 在 B3LYP/6-311G++(d,p) 水平上对其基态和离子态进行优化, 分别得到了基态和离子态的稳定构型, 基态和离子态的分子构型图分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 其中  $E$  和  $E'$  分别是计算得到的基态和离子态的单点能, 根据单点能进一步计算得到了四氯乙烯的电离势为 9.12 eV, 这与前期报道的实验值 9.34 eV<sup>[20]</sup> 非常接近, 说明分子构型计算的准确性. 从构型图上较难看出电离前后构型的区别. 电离前后的构型(键长, 键角和二面角)发生了明显的变化. 计算发现基态四个 C—Cl 键键长相同, 均为 1.73 Å. 电离后 C—Cl 键的键长均变短, 为 1.68 Å, 这表明电离后 C—Cl 键变得更为稳固. 电离前后的 C—C 键的键长也发生了变化, 由电离前的 1.34 Å 变为电离后的 1.47 Å,

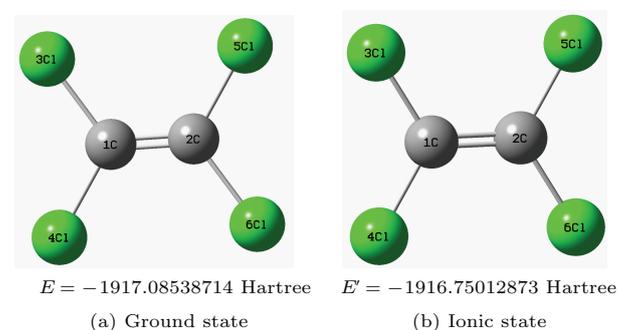


图1 理论优化得到的四氯乙烯分子的基态(a)和离子态的稳定构型(b)

Fig. 1. The optimized geometry of ground state (a) and ionic state (b) of  $C_2Cl_4$ .

这表明电离前的C—C键更为稳固. 另外计算发现C—C键和C—Cl键的夹角由电离前的 $122.6^\circ$ 变为电离后的 $121.0^\circ$ . 通过计算还发现所有原子都在一个平面上, 这在电离前后未发生变化.

## 4.2 多光子电离后解离产生的飞行时间质谱

在实验中, 我们结合飞秒脉冲多光子电离技术和飞行时间质谱探测技术得到了四氯乙烯分子在约800 nm飞秒脉冲光作用下的飞行时间质谱图, 如图2所示. 从图2可以发现四氯乙烯分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子电离和解离出现两个主要的碎片峰, 质谱图上的氯的同位素峰 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{Cl}$ 可以非常清晰地分辨出来, 这进一步说明本文测量的分辨率高. 根据荷质比, 我们对这些碎片峰进行

了细致的标识, 如图2所示.

分析该质谱图可以得到以下动力学信息: 第一, 质谱图上除了母体离子外的两个碎片离子分别是 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ , 这说明产生这两种碎片对应的解离机理是四氯乙烯分子最主要的解离通道; 第二,  $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 离子是由单个C—Cl键断裂生产氯自由基而产生的, 化学式为:  $\text{C}_2\text{Cl}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3^+ + \text{Cl}$ ; 第三,  $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ 离子是由两个C—Cl键断裂生成两个氯自由基而产生的, 化学式为:  $\text{C}_2\text{Cl}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2^+ + 2\text{Cl}$ ; 第四, 质谱图中母体离子信号较强, 这说明四氯乙烯分子在吸收多光子被电离后是较稳定的, 仅有部分发生了解离; 第五, 不同于氟利昂F113, 质谱图上未发现C—C键断裂的证据, 这是因为四氯乙烯的C—C键是双键, 很难发生断裂.

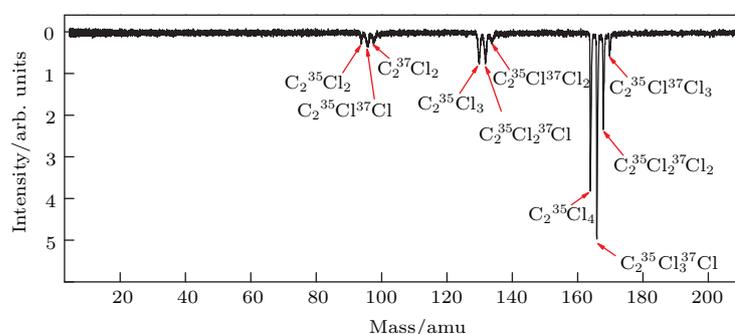


图2 四氯乙烯在800 nm飞秒激光脉冲作用下的光电离光解离飞行时间质谱图

Fig. 2. Time of flight mass spectrum of photodissociation and photoionization of  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  induced by femtosecond laser pulse at 800 nm.

## 4.3 碎片离子速度成像

实验中采用离子速度成像技术结合质量门技术对不同碎片离子进行速度成像, 得到其速度影像. 在图2的质谱中可以发现, 产生的两个碎片离子分别是 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ . 从分子构型可见, 这两个碎片对应的机理分别是断裂一个和两个C—Cl键而产生. 这两组碎片离子的速度影像分别如图3(a)和图3(b)所示.

从图3可见, 两个碎片离子 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ 在激光偏振方向的离子分布明显强于其垂直方向, 即角度分布趋于各向异性. 一般来说, 各向异性越强代表其更有可能源于排斥势能面上的直接解离. 这两个碎片离子 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 对应通道( $\text{C}_2\text{Cl}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3^+ + \text{Cl}$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2^+ + 2\text{Cl}$ )正是氟利昂破坏大气臭氧层的直接通道. 氟利昂

破坏臭氧层源于它吸收太阳光而发生C—Cl键的断裂而生成Cl自由基, 进而对臭氧分子进行破坏, 该通道解离得到的碎片各向异性很强, 说明其可能源于排斥势能面上的直接解离. 具体角度分布的量化信息将在下文中通过碎片的角分布及其拟合结果给出.

对图3中的两种离子的速度影像进行三维影像重构, 对角度进行积分就可以得到碎片的速度分布, 得到碎片离子 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ 的速度分布之后, 进而可以计算得到这两种碎片离子的动能 $E$ 分布, 如图4所示. 图中圆圈代表原始数据, 原始数据是通过正态分布的高斯曲线来拟合, 拟合结果在图中由实线表示. 由拟合结果可见, 碎片 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ 离子均可由两个高斯曲线很好地拟合, 这说明 $\text{C}_2\text{Cl}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{Cl}_2^+$ 离子的产生对应的单个C—Cl键断裂和两个C—Cl键都有两个不同的通道, 一个

为高能通道, 一个为低能通道.

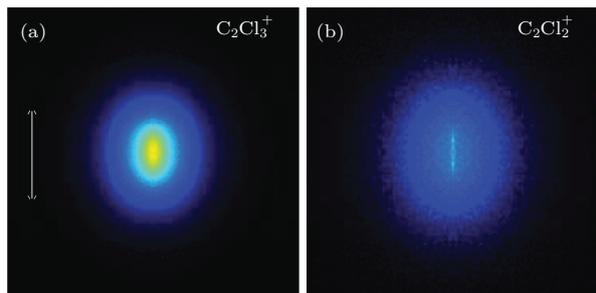


图3 (网刊彩色) 四氯乙烯分子吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的三个主要碎片离子 (a)  $C_2Cl_3^+$  和 (b)  $C_2Cl_2^+$  的离子速度影像图 (图中箭头表示激光偏振方向)

Fig. 3. (color online) Velocity map images of (a)  $C_2Cl_3^+$  and (b)  $C_2Cl_2^+$  fragments from the photodissociation of  $C_2Cl_4$  at 800 nm (the arrow indicates the polarization direction of the laser pulses).

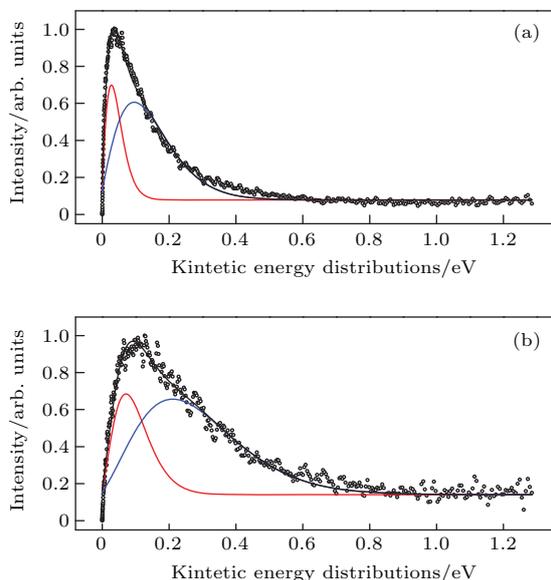


图4 (网刊彩色) 四氯乙烯吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的 (a)  $C_2Cl_3^+$  和 (b)  $C_2Cl_2^+$  的动能分布, 图中圆圈代表原始数据, 实线代表拟合结果

Fig. 4. (color online) The kinetic energy distributions of (a)  $C_2Cl_3^+$  and (b)  $C_2Cl_2^+$  from the photodissociation of  $C_2Cl_4$  at 800 nm. The circles represent the experimental results and the solid lines show the best fits.

得到碎片离子的平动能后, 整个分子的质心平动能  $E_t$  就可以用 (1) 式获得, 即 AB 解离后生成碎片 A 和 B, 根据动量守恒定理  $m_A V_A = m_B V_B$ , 通过测量任意碎片 A 或者 B 的速度就可以计算整个质心的平动能. 如知道碎片 A 的速度  $V_A$ , 得到碎片 A 的动能  $E_A$ , 进而可以计算整个 AB 分子解离后的平动能为

$$E_t = \frac{1}{2}(m_A + m_B) \frac{m_A}{m_B} v^2 = \frac{m_A + m_B}{m_B} E_A. \quad (1)$$

因此可以通过对碎片动能  $E$  分布进行拟合, 进而得到这个碎片产生的不同过程对应的解离通道的平动能. 解离产物的动能峰值由图 3 中的拟合结果得到, 通过以上计算可以得到各个解离通道的平动能的峰值, 如表 1 所列.

在平流层中, 太阳光强度非常高, 与本文的高强度脉冲光具有相似性. 尽管太阳光是自然光, 有各个振动方向的成分, 不同于本文实验所采用的脉冲线偏振光. 在采用线偏振光实验条件下, 通过离子速度影像, 我们不仅能得到解离产物的平动能分布信息、解离通道等, 影像还为我们提供了解离产物的角度分布信息, 这为深入认识解离机理提供了更为丰富的信息.

在一定的角度进行速率积分, 可得到光解碎片的角度分布  $I(\theta)$ , 如果用 (1) 式去拟合求得的光解碎片的角度分布  $I(\theta)$ , 可得到各向异性参数  $\beta$  值 [21]:

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1}[1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (2)$$

其中,  $I(\theta)$  为角度分布;  $\theta$  为激光偏振方向与光解碎片反冲速度的夹角;  $P_2(\cos \theta)$  为二阶勒让德多项式;  $\beta$  为各向异性参数, 取值介于 2 和 -1 之间, 分别对应两种极限情况, 其中  $\beta = 2$  为纯平行跃迁,

表 1 四氯乙烯解离生成碎片的动能  $E$ , 解离平动能  $E_t$  以及各向异性等解离动力学参数

Table 1. Kinetic energy of fragments, transnational kinetic energy of photodissociation and anisotropy parameter  $\beta$  of the fragments in the photodissociation of  $C_2Cl_4$ .

碎片离子	解离产生自由基	通道	碎片动能 $E/eV$	分子平动能 $E_t/eV$	$\beta$	$\chi_{//}$	$\chi_{\perp}$
$C_2Cl_3^+$	Cl	低能	0.03	0.14	0.46	49%	51%
		高能	0.09	0.42	0.52	51%	49%
$C_2Cl_2^+$	2Cl	低能	0.07	0.16	0.41	47%	53%
		高能	0.21	0.49	0.66	55%	45%

$\beta = -1$  为纯垂直跃迁. 通常情况下, 由于存在势能面交叉,  $\beta$  取值不会刚好处于这两种特殊情形, 取值范围为:  $-1 \leq \beta \leq 2$ . 因此我们可以通过 (3) 和 (4) 式来估算平行跃迁和垂直跃迁各自所占的比例:

$$\beta = \chi_{//}\beta_{//} + \chi_{\perp}\beta_{\perp}, \quad (3)$$

$$\chi_{//} + \chi_{\perp} = 1, \quad (4)$$

其中,  $\beta_{//}$  对应于纯平行跃迁, 特征值为 2;  $\beta_{\perp}$  对应于纯垂直跃迁, 对应于特征值为  $-1$ ;  $\chi_{//}$  为平行跃迁所占的比例;  $\chi_{\perp}$  为垂直跃迁所占的比例. 计算结果列入表 1 中. 计算得到单个 C—Cl 键解离对应的低能量组分的平行跃迁比例为 49%, 稍高于其垂直跃迁比例 (51%); 而低能量组分的平行跃迁比例为 51%, 稍高于其垂直跃迁比例 (49%). 计算得到两个 C—Cl 键同时发生解离对应的低能量组分的平行跃迁比例为 47%, 略低于其垂直跃迁比例 (53%); 而低能量组分的平行跃迁比例为 55%, 略高于其垂直跃迁比例 (45%). 总的来说两个通道的比例都非

常接近一半, 这说明 C—Cl 键断裂都是平行跃迁和垂直跃迁比例相当. 高能组分的产生和低能组分相似, 可能只是多吸收一个光子引起的高低不同的能量组分分布.

#### 4.4 密度泛函理论计算

实验测量四氯乙烯的电离势为 12.34 eV [20], 一个 800 nm 光子的能量为 1.55 eV, 因此至少需要吸收 8 个光子才能被电离. 8 个光子能量为 12.40 eV, 也仅仅比电离势高出 0.05 eV, 一般很难引起电离后快速解离, 因此需要更多的光子吸收才能到达离子的高激发态而引起快速解离. 为了进一步认识其解离机理, 本文采用密度泛函理论分别在 B3LYP/6-311G++(d,p) 和 TD-B3LYP/6-311G++(d,p) 水平上对四氯乙烯离子的基态和激发态进行了优化计算, 得到其离子基态和前 23 个激发态的能级信息及谐振强度, 如表 2 所列. 其中  $D_0$  代表离子基态, 而  $D_i (i = 1-23)$  代表第  $i$  个离子激发态.

表 2 计算得到的离子态能级信息, 包括激发态能级高度和谐振强度等

Table 2. The calculated information for ionic states of  $C_2Cl_4$ , including energy level and oscillator strength for the ionic excited states.

离子态	能级高度/eV	谐振强度 $f$	光子数	离子态	能级高度/eV	谐振强度 $f$	光子数	离子态	能级高度/eV	谐振强度 $f$	光子数
$D_0$	9.12	—	8	$D_8$	13.49	0.2572	9	$D_{16}$	15.15	0.0247	10
$D_1$	11.09	0	8	$D_9$	14.12	0	10	$D_{17}$	15.17	0.0003	10
$D_2$	12.03	0	8	$D_{10}$	14.77	0	10	$D_{18}$	15.34	0.0002	10
$D_3$	12.08	0	9	$D_{11}$	14.88	0	10	$D_{19}$	15.38	0	10
$D_4$	12.32	0	9	$D_{12}$	14.92	0	10	$D_{20}$	15.44	0	10
$D_5$	12.34	0.0667	9	$D_{13}$	14.93	0	10	$D_{21}$	15.84	0.0008	11
$D_6$	12.37	0.0002	9	$D_{14}$	15.09	0	10	$D_{22}$	15.93	0.0966	11
$D_7$	13.10	0.0413	9	$D_{15}$	15.13	0	10	$D_{23}$	15.95	0	11

从表 2 中计算结果可见, 计算值  $D_0$  能级与前人报道的实验值 9.34 eV [20] 差别非常小, 偏差仅仅约为 2%, 这证明了所选基组的高度准确性. 离子激发态信息实验上尚未见文献报道, 我们通过理论计算了离子最低的 23 个电子激发态能级信息, 结果发现  $D_5, D_7, D_8, D_{16}$  和  $D_{22}$  这五个激发态的谐振强度较大, 而其余为 0 或者非常接近于 0, 这反映了四氯乙烯吸收光子后向这五个激发态的跃迁概率很大, 而其余跃迁概率非常小, 在讨论中可以近似忽略. 根据表 2 所示计算结果, 在分子吸收 9

个光子后, 分子可以跃迁到  $D_5, D_7$  和  $D_8$  态. 据文献报道,  $C_2Cl_3^+$  的出现势实验报道为 12.48 eV [12],  $C_2Cl_2^+$  的出现势实验报道为 14.76 eV [12]. 因此分子在吸收 9 个光子后跃迁到  $D_7$  和  $D_8$  态的都能发生单个 C—Cl 键的断裂而产生  $C_2Cl_3^+$ , 但是并不能发生两个 C—Cl 键断裂而产生  $C_2Cl_2^+$ . 根据计算发现, 分子至少吸收 10 个光子后, 才能达到  $C_2Cl_2^+$  离子的出现势, 才有可能产生实验上观察到的  $C_2Cl_2^+$  离子. 分子吸收 10 个光子后, 主要跃迁到  $D_{16}$  态, 分子吸收 11 个光子后主要跃迁到  $D_{16}$  态, 此时可能

既产生  $C_2Cl_3^+$  离子, 也产生  $C_2Cl_2^+$  离子.

## 5 结 论

本文利用飞行时间质谱技术结合离子速度成像技术研究了四氯乙烯分子在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下的多光子电离解离动力学. 通过测量碎片的飞行时间质谱, 对解离得到的各个碎片进行了详细的标定, 发现了四氯乙烯在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下的两个主要碎片离子为  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$ . 对应的解离机理分别为: 1) 单个 C—Cl 键断裂直接生产氯自由基的机理  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_3^+ + Cl$ ; 2) 两个 C—Cl 键断裂  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_2^+ + 2Cl$  的机理. 通过采集  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$  离子的速度影像, 得到了碎片  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$  离子的动能分布, 拟合发现  $C_2Cl_3^+$  和  $C_2Cl_2^+$  离子的产生对应的单个 C—Cl 键断裂和两个 C—Cl 键都有两个不同的通道, 一个为高能通道, 一个为低能通道. 进一步的角度分布分析发现高能组分的产生和低能组分相似, 可能只是源于吸收不同的光子数引起高低不同的能量组分分布. 本文还通过密度泛函理论计算了四氯乙烯电离前后的构型变化以及离子基态和激发态的能级位置和谐振强度, 理论结果进一步丰富了解离动力学信息, 并协助和支持了实验结果的讨论.

本文的部分工作在瑞士保罗谢尔研究所激光光谱实验室完成, 感谢该室全体同仁在实验期间给予的热心帮助.

## 参考文献

- [1] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [2] Farman J C, Gardiner B G, Shanklin J D 1985 *Nature* **315** 207

- [3] Wang D S, Kim M S, Choe J C, Ha T K 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5454
- [4] Butler J H, Battle M, Bender M L, Montzka S A, Clarke A D, Saltzman E S, Sucher C M, Severinghaus J P, Elkins J W 1999 *Nature* **399** 749
- [5] Hobe M 2007 *Science* **318** 1878
- [6] Schiermeier Q 2007 *Nature* **449** 382
- [7] Pope F D, Hansen J C, Bayes K D, Friedl R R, Sander S P 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 4322
- [8] Hobe M, Salawitch R J, Canty T, Keller-Rudek H, Moortgat G K, Grooß J U, Müller R, Stroß F 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 3055
- [9] Crolin D, Piancastelli M N, Stolte W C, Lindle D W 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 244301
- [10] Zuiderweg A, Kaiser J, Laube J C, Rockmann T, Holzinger R 2011 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **11** 33173
- [11] Chen H Y, Lien C Y, Lin W Y, Lee Y T, Lin J J 2009 *Science* **324** 781
- [12] Ma J, Ding L, Gu X J, Zheng H Y, Fang L, Zhang W J, Huang C Q, Wei L X, Yang B, Qi F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 137 (in Chinese) [马靖, 丁蕾, 顾学军, 郑海洋, 方黎, 张为俊, 黄朝群, 卫立夏, 杨斌, 齐飞 2006 物理学报 **55** 137]
- [13] Herath N, Hause M L, Suits A G 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 164301
- [14] Saha A, Upadhyaya H P, Kumar A, Naik P D 2014 *Chem. Phys.* **428** 127
- [15] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [16] Parker D H, Eppink A T J B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 2357
- [17] Liu Y Z, Xiao S R, Zhang C Y, Zheng G G, Chen Y Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 193301 (in Chinese) [刘玉柱, 肖韶荣, 张成义, 郑改革, 陈云云 2012 物理学报 **61** 193301]
- [18] Liu Y Z, Gerber T, Knopp G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 244208 (in Chinese) [刘玉柱, Gerber T, Knopp G 2014 物理学报 **63** 244208]
- [19] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2004 Gaussian 03, Revision D.01, Pittsburgh, PA Gaussian Inc
- [20] Watanabe K, Nakayama T, Mottl J 1962 *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* **2** 369
- [21] Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1

# Multi-photon dissociation dynamics of Freon 1110 induced by femtosecond laser pulse\*

Liu Yu-Zhu<sup>1)2)†</sup> Xiao Shao-Rong<sup>1)2)</sup> Wang Jun-Feng<sup>1)</sup> He Zhong-Fu<sup>1)</sup>  
Qiu Xue-Jun<sup>3)</sup> Gregor Knopp<sup>4)</sup>

1) (School of Physics and Opto-electronics Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

2) (Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

3) (College of Electronics and Information, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

4) (Paul Scherrer Institute, Villigen 5232, Switzerland)

( Received 3 February 2016; revised manuscript received 15 March 2016 )

## Abstract

The ozone layer which absorbs harmful solar UV radiation is an essential umbrella for human beings. However, a large number of exhausts of chlorine compounds including freon released by people in the atmosphere pose a great threat to the ozone layer. Freon dissociates into the product of chlorine radicals induced by UV sunlight radiation, which are found to be the main culprit for the destruction of atmospheric ozone. In this paper, time-of-flight mass spectrometry and velocity map imaging technique are coupled for investigating the multiphoton dissociation dynamics of Freon 1110 ( $C_2Cl_4$ , Tetrachloroethylene) induced by ultrafast short laser pulse on a femtosecond time scale at 800 nm. Fragments mass spectra of  $C_2Cl_4$  are measured by time-of-flight mass spectrometry. Together with the parent ion  $C_2Cl_4^+$ , two dominant fragment ions  $C_2Cl_3^+$  and  $C_2Cl_2^+$  are discovered in the multi-photon ionization and dissociation process in the experiment. By analyzing the above mass spectra, two corresponding photodissociation mechanisms are discussed and listed as follows: 1)  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_3^+ + Cl$  with single C—Cl bond breaking and direct production of Cl radical; 2)  $C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_2^+ + 2Cl$  with double C—Cl bonds breaking and production of two Cl radicals. Also, ion images of these two observed fragment ions  $C_2Cl_3^+$  and  $C_2Cl_2^+$  are measured by velocity map imaging apparatus. The kinetic energy distributions of these two fragment ions are determined from the measured velocity map images. The kinetic energy distributions of both  $C_2Cl_3^+$  and  $C_2Cl_2^+$  can be well fitted by two Gaussian distributions. It indicates that both fragments  $C_2Cl_3^+$  and  $C_2Cl_2^+$  are from two production channels. The peak energies for each channel are fitted. More detailed photodissociation dynamics is obtained by analyzing the angular distribution of the generated fragment ions. The anisotropy parameter  $\beta$  values are measured to be 0.46 (low energy channel) and 0.52 (high energy channel) for the fragment  $C_2Cl_3^+$ , and 0.41 (low energy channel) and 0.66 (high energy channel) for the fragment  $C_2Cl_2^+$ , respectively. The ratios between parallel transition and perpendicular transition are determined for all the observed channels for producing fragments  $C_2Cl_3^+$  and  $C_2Cl_2^+$ . In addition, density functional theory calculations at a high-precision level are also performed on photodissociation dynamics for further analysis and discussion. The optimized geometries of ground state and ionic state of  $C_2Cl_4$  are obtained and compared with density functional theory calculation at the level of B3LYP/6-311G++(d,p). The different structures of the ground and ionic states are given and discussed. The calculated information about ionic states of  $C_2Cl_4$ , including energy level and oscillator strength for the ionic excited states, is also given for analyzing the photodissociation dynamics of the  $C_2Cl_4$  ions.

**Keywords:** freon, photodissociation, time-of-flight mass spectra, velocity map imaging

**PACS:** 33.80.Gj, 33.20.Lg, 82.80.Ms, 82.30.Lp

**DOI:** 10.7498/aps.65.113301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304157, 11504175, 11404411) and Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province, China (Grant No. 2015-JNHB-011).

† Corresponding author. E-mail: [yuzhu.liu@gmail.com](mailto:yuzhu.liu@gmail.com)