

氟利昂 F114B2 分子在飞秒紫外辐射下的解离动力学

刘玉柱 邓绪兰 李帅 管跃 李静 龙金友 张冰

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 114B2 under UV radiation by femtosecond laser pulse

Liu Yu-Zhu Deng Xu-Lan Li Shuai Guan Yue Li Jing Long Jin-You Zhang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 193301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.193301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.193301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报.2016, 65(11): 113301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113301>

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 F114B2 分子在飞秒紫外辐射下的解离动力学\*

刘玉柱<sup>1)2)†</sup> 邓绪兰<sup>3)</sup> 李帅<sup>3)</sup> 管跃<sup>1)2)</sup> 李静<sup>1)2)</sup> 龙金友<sup>3)</sup> 张冰<sup>3)</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)(中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430074)

(2016年4月27日收到; 2016年7月4日收到修改稿)

含氟利昂在内的卤代烷烃在太阳光辐射下解离生成破坏臭氧的游离态卤素原子, 是破坏大气臭氧层的主要元凶. 利用飞秒激光技术结合飞行时间质谱以及离子速度成像探测技术研究了氟利昂 F114B2(四氟二溴乙烷)分子在 267 nm 飞秒激光辐射作用下的多光子电离解离动力学. 利用飞行时间质谱技术, 得到了四氟二溴乙烷在 267 nm 飞秒激光脉冲作用下发生多光子解离产生的质谱, 发现三个主要碎片离子  $C_2F_4Br^+$ ,  $C_2F_4^+$ , 和  $CF_2Br^+$ , 分别对应了三种主要的解离机理: 1) 单个 C—Br 键断裂  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4Br^+ + Br$ ; 2) 两个 C—Br 键断裂  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4^+ + 2Br$ ; 3) C—C 键断裂  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow CF_2Br^+ + CF_2Br$ . 实验采用离子速度成像技术对最主要的碎片离子  $C_2F_4Br^+$  进行成像, 发现该碎片离子的动能分布可由三个高斯分布曲线拟合, 说明单个 C—Br 键断裂机理对应于三种解离通道. 通过影像进一步分析还得到了三个通道的平动能和角分布各向异性参数等详尽的动力学信息. 通过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 114B2, 光解离, 离子速度成像, 飞秒超快

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

**DOI:** 10.7498/aps.65.193301

## 1 引言

1974年, 美国的 Rowland 和 Molina 在著名期刊《Nature》上首次发表了关于氟利昂破坏大气平流层臭氧机理的学术论文<sup>[1]</sup>. 关于氟利昂对臭氧威胁的研究越来越引起重视, 随着科学研究的逐渐深入, 他们提出的氟利昂破坏臭氧层机理得到了世界公认, 并于1995年获得诺贝尔化学奖.

氟利昂 F114B2(四氟二溴乙烷)又称为哈龙 2402, 主要用途为灭火剂. 氟利昂 F114B2 破坏臭氧的程度很突出, 臭氧破坏潜势是用来表示卤代烃所造成臭氧层破坏的程度, 典型的氟利昂 F11(三氯氟甲烷)的臭氧破坏潜势被定义为 1.0<sup>[2]</sup>. 而氟利昂

F114B2 臭氧破坏潜势为 6.0, 即为氟利昂 F11 破坏臭氧能力的 6 倍. 氟利昂 F114B2 含有溴, 在太阳光辐射作用下发生光解离, 释放出溴自由基. 溴自由基同臭氧会发生循环连锁反应 ( $Br + O_3 \rightarrow BrO + O$ ,  $BrO + O_3 \rightarrow Br + 2O_2$ ), 进而不断破坏臭氧分子.

近年来, 含氟利昂在内的卤代化合物的解离动力学受到了前所未有的重视<sup>[3-8]</sup>. 近期我们报道了课题组氟利昂系列工作之氟利昂 F113<sup>[9]</sup> 和氟利昂 F1110<sup>[10]</sup> 在激光场中的解离动力学, 氟利昂 F113 和氟利昂 F1110 均是含氯化合物, 而氟利昂 F114B2 含有溴, 它的破坏臭氧能力远在氟利昂 F113 和氟利昂 F1110 之上. 然而关于氟利昂 F114B2 在紫外激光场作用下的解离动力学尚未见文献报道.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11304157, 21303255)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

本文采用飞行时间质谱技术结合离子速度成像技术, 研究了氟利昂 F114B2 在飞秒紫外激光辐射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光解动力学信息.

## 2 实验

飞行时间质谱-离子速度影像实验装置的基本原理与 Eppink 等<sup>[11,12]</sup> 的类似装置, 主要包括真空腔体、脉冲超声分子束、自制飞行时间质谱-离子速度成像探测仪、数据探测和采集系统以及激光系统等几个部分, 详见文献<sup>[13]</sup>. 真空腔体包括束源室和电离室. 实验样品以  $1.0 \times 10^5$  Pa 的氦气作为载气由脉冲阀 (Paker, General valve) 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) 限束和准直, 并进一步冷却后进入电离室, 与飞秒激光脉冲发生作用. 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. 来自 PS 的荧光信号由 CCD 相机 (MS-2821E, Mintron) 和光电倍增管 (PMT, 931A, Hamamatsu) 记录, 分别获得光解碎片的离子速度影像和飞行时间质谱, 并最终传输到带图像采集卡 (Model 611 Frame Grabber) 的计算机进行数据的存贮与处理. 整个系统的时序由时序控制器 (DG535, Stanford Research Systems) 控制.

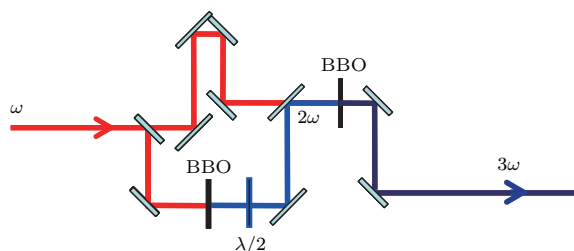


图 1 (网刊彩色) 三倍频紫外光 (波长为 267 nm) 的产生方式,  $\omega$  为基频光,  $2\omega$  为二倍频光,  $3\omega$  为三倍频光

Fig. 1. (color online) The method for generation of the third harmonic (267 nm) for the UV radiation. Here,  $\omega$  is the fundamental, and  $2\omega$  is the second harmonic generation, and  $3\omega$  stands for the third harmonic generation.

实验中使用的紫外光的波长为 267 nm, 由钛宝石飞秒激光器输出基频光三倍频产生. 脉冲宽

度 (pulse width) 约为 100 fs, 激光单脉冲能量测得约为 5  $\mu$ J. 实验中使用的飞秒激光器包括钛宝石振荡器和啁啾脉冲放大系统. 自锁模钛宝石振荡器输出脉宽约为 20 fs 的窄脉冲激光 (种子光), 平均输出功率为 450 mW, 工作频率为 76 MHz. 种子光被展宽后, 进入啁啾脉冲放大系统放大, 可得到单脉冲能量为 1.0 mJ 的飞秒激光脉冲, 脉冲宽度为 35 fs, 工作频率为 1 kHz, 中心波长为 800 nm 的基频输出光. 实验中所使用的三倍频紫外光 (波长为 267 nm) 由基频光三倍频产生, 如图 1 所示, 基频激光脉冲经过 BBO 晶体产生二倍频光, 其中心波长为 400 nm. 利用介质镜 (对 400 nm 的倍频光全反而对 800 nm 的基频光全透) 将 BBO 输出基频光和倍频光分开. 基频与二倍频脉冲通过和频 BBO 晶体再产生中心波长约为 267 nm 的三倍频紫外脉冲.

实验样品氟利昂 F114B (四氟二溴乙烷) 从浙江氟麦科技试剂公司购买, 纯度为 98%, 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>[14]</sup> 量子化学计算软件中进行, 先通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 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 电离前后的分子构型

电离是通过吸收紫外光子发生电离后而解离来实现的. 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, 均为  $C_{2h}$  分子点群对称, 基态和离子态的分子构型图分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 其中  $E$  和  $E'$  分别是计算得到的基态和离子态的单元点能, 根据单元点能进一步计算得到了四氟二溴乙烷的电离势为 11.01 eV, 这与前人报道的实验值 11.1<sup>[15]</sup> 非常接近, 说明了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. 然而电离前后的构型 (键长, 键角和二面角) 发生了明显的变化. 计算发现基态两个 C—Br 键键长相同, 均

为 1.959 Å。电离后 C—Br 键键长均变长, 变为 1.995 Å, 这表明电离后 C—Br 键变得脆弱。电离前后的 C—C 键键长也发生了变化, 由电离前的 1.560 Å 变为电离后的 1.582 Å, 这表明电离后的 C—C 键也变得更加脆弱。另外计算发现电离前后键角也发生了变化, 如 C—C 键和 C—Br 键的夹角由电离前的 111.02° 变为电离后的 107.24°。通过计算还发现两个 Br 和两个 C 原子同在一个平面上, 这在电离前后未发生变化。

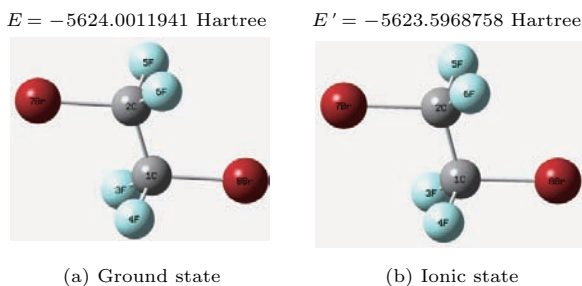


图 2 (网刊彩色) 理论优化得到的四氟二溴乙烷分子的基态 (a) 和离子态的稳定构型 (b)

Fig. 2. (color online) The optimized geometry of ground state and ionic state of  $C_2F_4Br_2$ .

### 4.2 飞行时间质谱

在飞秒光解实验中, 我们采用飞行时间质谱探测技术得到了四氟二溴乙烷分子在约 267 nm 飞秒激光辐射下的飞行时间质谱图 (如图 3 所示)。从图 3 可以发现四氟二溴乙烷分子在飞秒激光飞秒激光辐射下的多光子电离和解离出现多个质谱峰, 根据荷质比, 我们对这些质谱峰进行了标识。主要有以下离子: 质量数最大峰对应母体离子  $C_2F_4Br_2^+$ ; 除母体离子外, 还发现多个碎片离子峰, 碎片峰中最强峰为  $C_2F_4Br^+$ , 第二强碎片峰为  $C_2F_4^+$ , 第三强碎片峰为  $CF_2Br^+$ ; 此外还发现一些微弱离子信号, 如  $Br^+$  离子等。

分析质谱图可以得到四氟二溴乙烷在 267 nm 飞秒紫外辐射下丰富的动力学信息。第一, 质谱图上发现母体离子外的三个主要碎片离子分别是  $C_2F_4Br^+$ ,  $C_2F_4^+$ ,  $CF_2Br^+$ , 这说明产生这三种碎片对应的解离机理是四氟二溴乙烷分子最主要的解离通道。第二,  $C_2F_4Br^+$  离子信号最强, 表明该离子的产生通道是四氟二溴乙烷最主要的解离通道, 该离子是由 C—Br 键断裂生产 Br 自由基而产生的, 化学式为  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4Br^+ + Br$ 。第三,  $C_2F_4^+$  离子是由于两个 C—Br 键断裂而生成两个 Br 自由

基而产生的, 化学式为  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4^+ + 2Br$ 。第四,  $CF_2Br^+$  离子是由于 C—C 键断裂而生成, 对应的解离通道为  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow CF_2Br^+ + CF_2Br$ 。第五, 质谱图中有母体离子  $C_2F_4Br_2^+$  存在, 飞行时间质谱上  $C_2F_4Br_2^+$  峰对应的飞行时间为 16.67  $\mu s$ , 说明观察到的离子  $C_2F_4Br_2^+$  处于寿命至少在 16.67  $\mu s$  以上的稳定态。

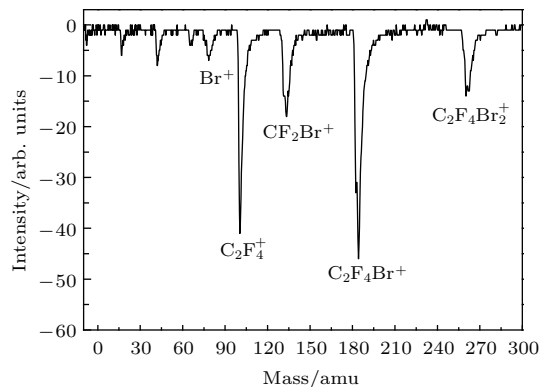


图 3 四氟二溴乙烷在 266 nm 飞秒紫外辐射下的光电离光解离飞行时间质谱图

Fig. 3. Time of flight mass spectra of photodissociation and photoionization of  $C_2F_4Br_2$  under UV radiation at 266 nm.

### 4.3 $C_2F_4Br^+$ 的离子速度成像

实验中采用离子速度成像技术结合质量门技术对碎片离子进行速度成像, 得到  $C_2F_4Br^+$  离子的速度影像, 该  $C_2F_4Br^+$  离子比较有意义, 因为该离子的产生通道对应于 C—Br 键的断裂。该碎片离子的速度影像如图 4 所示。

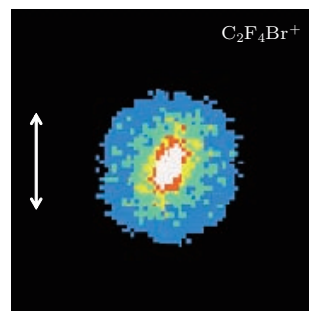


图 4 (网刊彩色) 四氟二溴乙烷分子吸收 266 nm 多光子后碎裂产生的主要碎片  $C_2F_4Br^+$  的速度影像图 (图中双向箭头表示激光的偏振方向)

Fig. 4. (color online) Velocity map image of  $C_2F_4Br^+$  fragment from the photodissociation of  $C_2F_4Br_2$  at 266 nm (the arrow indicates the polarization direction of the laser pulses).



碎片离子  $C_2F_4Br^+$  对应的产生通道 ( $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4Br^+ + Br$ ) 因为生产 Br 自由基, 因此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—Br 键的断裂而生成 Br 自由基, 进而对臭氧分子进行循环反应而对大气抽样层中的  $O_3$  分子产生严重耗损. 采用 Basex 软件 [16], 通过 Abel 数学变换对图 4 中的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, 进而可以计算得到该碎片离子的动能  $E$  分布, 如图 5 所示. 图 5 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的, 拟合结果在图中由实线表示. 由拟合结果可见, 碎片  $C_2F_4Br^+$  离子可由三个高斯曲线很好地拟合, 由此可见, 碎片  $C_2F_4Br^+$  离子的产生对应了三种不同的解离通道. 为便于讨论, 解离对应的三个通道按照能量高低分别标记为通道 I, 通道 II 和通道 III.

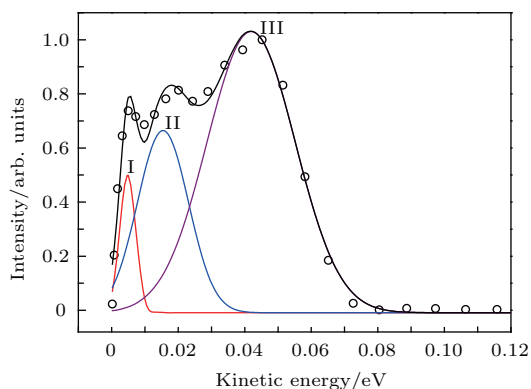


图 5 (网刊彩色) 四氟二溴乙烷分子吸收 266 nm 多光子后碎裂产生的主要碎片  $C_2F_4Br^+$  的的动能分布. 圆圈代表原始数据, 实线代表拟合结果.

Fig. 5. (color online) The kinetic energy distributions of  $C_2F_4Br^+$  from the photodissociation of  $C_2F_4Br_2$  at 266 nm. The circles represent the experimental results and the solid lines indicate the best fits.

得到碎片离子的平动能后, 整个分子的质心平动能  $E_t$  就可以用下面的公式获得, 即  $C_2F_4Br_2$  吸收光子后发生电离解离后生成碎片  $C_2F_4Br^+$  和 Br 自由基, 为了便于公式书写, 这里定义  $C_2F_4Br^+$  为碎片 A, 根据动量守恒定理  $m_A V_A = m_{Br} V_{Br}$ , 通过测量任意碎片 A 或者 Br 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  $C_2F_4Br_2$  分子解离后的平动能为

$$E_t = \frac{1}{2}(m_A + m_{Br}) \frac{m_A}{m_{Br}} v^2$$

$$= \frac{m_A + m_{Br}}{m_{Br}} E_A. \quad (1)$$

因此可以通过对碎片 A (即  $C_2F_4Br^+$ ) 的动能  $E$  分布进行拟合, 进而得到这碎片产生不同过程对应的解离通道的平动能  $E_t$ . 解离产物的动能  $E$  的峰值由图 5 拟合得到, 通过以上计算可以得到各个解离通道的平动能  $E_t$  的峰值, 如表 1 所列.

表 1 四氟二溴乙烷解离生成碎片  $C_2F_4Br^+$  的动能  $E$ , 对应解离通道平动能  $E_t$  以及各向异性等解离动力学参数 Table 1. Kinetic energy of fragment  $C_2F_4Br^+$ , transnational kinetic energy of the corresponding photodissociation channel and anisotropy parameter  $\beta$  of the fragments.

通道序号	$C_2F_4Br^+$ 动能 $E/eV$	通道平动能 $E_t/eV$	$\beta$	$\chi_{//}$	$\chi_{\perp}$
I	0.005	0.016	0.1	37%	63%
II	0.016	0.052	0.8	60%	40%
III	0.042	0.139	1.4	80%	20%

在平流层中, 太阳的紫外光强度很高, 与本文实验采用的高强度紫外光相似. 虽然太阳光是自然光, 在各个振动方向具有均匀成分, 不同于本实验采用的线偏振激光. 然而在采用线偏振光条件下, 通过离子速度影像, 不仅能得到解离产物的解离通道等, 还可以得到解离产物的角度分布信息, 这为我们深入认识氟利昂吸收 UV 光发生解离的机理提供了丰富的动力学信息.

在一定的角度进行速率积分, 可得到光解碎片的角分布  $I(\theta)$ , 用 (2) 式拟合光解碎片  $C_2F_4Br^+$  的角度分布, 可以得到光解离各向异性参数  $\beta$  值 [17]:

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

这里  $I(\theta)$  为角度分布;  $\theta$  为激光偏振方向与解离碎片速度的夹角;  $P_2(\cos \theta)$  为二阶勒让德多项式;  $\beta$  值为各向异性参数 (取值介于 2 和 -1 之间),  $\beta$  值对应两种极限情况, 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 (特征值为 -1). 通常情况下, 由于存在势能面交叉,  $\beta$  取值范围为介于 -1 和 2 之间, 即  $-1 \leq \beta \leq 2$ . 因此我们可以通过以下公式来计算平行跃迁和垂直跃迁所占的比例. 其中  $\chi_{//}$  为平行跃迁所占的比例,  $\chi_{\perp}$  为垂直跃迁所占的比例.

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

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

最终计算结果列于表 1. 计算得到 C—Br 键断裂生产  $C_2F_4Br^+$  的解离通道对应的最低能量组分 I 的各向异性参数  $\beta$  接近 0, 即很接近各向同性, 这说明该通道极有可能是慢速通道; 而中间能量组分 II 对应的解离通道的各向异性参数  $\beta$  为 0.8, 平行跃迁比例为 60%, 高于其垂直跃迁比例 (40%); 而高能量组分 III 对应的解离通道的各向异性参数为 1.4, 平行跃迁比例为 80%, 其垂直跃迁比例仅为 20%. 对比这三个通道可见, 高能量组分 III 的各向异性参数最大, 各向异性最强, 说明该通道最有可能是排斥势能面上的快速解离. 通过角分布参数也可以预见这三个通道的解离速率顺序是通道 III 大于通道 II, 而通道 II 大于通道 I.

在实验测量中, 我们未测量  $C_2F_4^+$  和  $CF_2Br^+$  离子的速度成像, 因而还不能确定这两个碎片离子产生的通道是否归属于母体离子的直接解离. 而对于 C—Br 键的断裂, 即  $C_2F_4Br^+$  离子的产生, 实验

发现有三个不同的通道, 从角度分布的各向异性参数来看, 高能量组分 III 的各向异性参数最大, 各向异性最强, 说明该通道最有可能是排斥势能面上的快速解离, 即母体离子的直接解离.

#### 4.4 密度泛函理论计算

实验测量四氟二溴乙烷的电离势为 11.1 eV [15], 一个 266 nm 光子的能量为 4.65 eV, 因此至少需要吸收 3 个光子才能被电离. 3 个光子能量为 13.95 eV, 比电离势高出 2.85 eV. 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) 基组水平上对四氟二溴乙烷离子的基态和激发态进行优化和计算, 得到离子基态和前二十六个激发态的能级及对应的谐振强度, 结果如表 2 所列. 其中  $D_0$  代表离子基态, 而  $D_n$  ( $n = 1-26$ ) 代表第  $n$  个激发态.

表 2 计算得到的离子态能级信息

Table 2. The calculated information for ionic states of  $C_2F_4Br_2$ , including energy level and oscillator strength for the ionic excited states.

离子态	能级位置 /eV	谐振强度 $f$	光子数	离子态	能级位置 /eV	谐振强度 $f$	光子数	离子态	能级位置 /eV	谐振强度 $f$	光子数
$D_0$	11.01	—	3	$D_9$	15.45	0.0001	4	$D_{18}$	16.82	0.0082	4
$D_1$	11.03	0	3	$D_{10}$	15.47	0	4	$D_{19}$	17.24	0	4
$D_2$	11.17	0	3	$D_{11}$	15.93	0	4	$D_{20}$	17.47	0	4
$D_3$	12.02	0.0636	3	$D_{12}$	15.94	0	4	$D_{21}$	17.50	0.0021	4
$D_4$	12.21	0	3	$D_{13}$	16.02	0	4	$D_{22}$	17.63	0	4
$D_5$	13.59	0	3	$D_{14}$	16.12	0.0017	4	$D_{23}$	17.87	0	4
$D_6$	14.50	0	4	$D_{15}$	16.55	0	4	$D_{24}$	17.97	0	4
$D_7$	14.62	0.0059	4	$D_{16}$	16.68	0	4	$D_{25}$	18.02	0.3689	4
$D_8$	14.92	0.0001	4	$D_{17}$	16.74	0	4	$D_{26}$	18.05	0	4

从表 2 中计算结果可见, 我们采用第一性原理得到的计算值  $D_0$  值为 11.01 eV, 该计算值与前人报道的实验结果 11.1 eV [15] 差别非常小, 计算值与实验测量值小于 1%, 这证明本文采用的计算方法和计算结果的可靠性. 而关于四氟二溴乙烷体系的离子激发态信息尚未见文献报道, 我们通过理论计算了离子最低的 26 个电子激发态能级信息, 发

现  $D_3, D_7, D_8, D_{16}$  和  $D_{25}$  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, 这反映了四氟二溴乙烷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. 分子吸收 3 个 266 nm 的紫外光子后, 分子可以跃迁到  $D_3$  态. 分子吸收 4 个 266 nm 的紫外光子后, 可以跃迁到以上五个激发态 ( $D_3, D_7, D_8, D_{16}$  和  $D_{25}$ ).

## 5 结 论

本文利用飞秒激光技术结合飞行时间质谱和离子速度成像探测技术研究了四氟二溴乙烷分子在 267 nm 飞秒激光辐射作用下的多光子电离解离动力学. 通过对光解离得到的各个碎片的飞行时间质谱的测量和标定, 发现四氟二溴乙烷在 267 nm 飞秒激光辐射作用下的三个主要碎片离子分别是  $C_2F_4Br^+$ ,  $C_2F_4^+$ ,  $CF_2Br^+$ . 这说明产生这三种碎片对应的解离机理是四氟二溴乙烷分子最主要的解离通道. 对应的解离机理分别为: 1) C—Br 键断裂生产 Br 自由基而产生的, 化学式如下:  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4Br^+ + Br$ ; 2)  $C_2F_4^+$  离子是由于两个 C—Br 键断裂而生成两个 Br 自由基而产生的, 化学式为  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4^+ + 2Br$ ; 3)  $CF_2Br^+$  离子是由于 C—C 键断裂而生成, 对应的化学式为  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow CF_2Br^+ + CF_2Br$ . 最主要的碎片  $C_2F_4Br^+$  离子的产生是由于 C—Br 键的断裂引起, 同时伴随 Br 自由基的产生, 通过采集其离子速度影像, 得到该碎片离子的动能分布以及解离通道的可资用能分布, 拟合发现 C—Br 键断裂又对应了三个不同的通道, 通过离子速度影像的进一步分析, 得到了 C—Br 键断裂丰富的动力学信息. 我们通过密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311G++(d, p) 水平上计算了四氟二溴乙烷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等, 理论结果进一步丰富了解离动力学信息, 并协助实验结果的讨论.

## 参考文献

- [1] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [2] Satyanarayana M D V, Kotaiah B 2012 *IOSR J. Engineer.* **2** 2250
- [3] Farman J C, Gardiner B G, Shanklin J D 1985 *Nature* **315** 207
- [4] Butler J H, Battle M, Bender M L, Montzka S A, Brarke A D, Saltzman E S, Sucher C M, Severinghaus J P, Elkins J W 1999 *Nature* **399** 749
- [5] Wang D S, Kim M S, Choe J C, Ha T K 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5454
- [6] Schiermeier Q 2007 *Nature* **449** 382
- [7] Hobe M 2007 *Science* **318** 1878
- [8] Zuiderweg A, Kaiser J, Laube J C, Rockmann T, Holzinger R 2011 *Atmos Chem. Phys. Discuss.* **11** 33173
- [9] Liu Y Z, Chen Y Y, Zheng G G, Jin F, Knopp G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 053302 (in Chinese) [刘玉柱, 陈云云, 郑改革, 金峰, Gregor Knopp 2016 物理学报 **65** 053302]
- [10] Liu Y Z, Xiao S R, Wang J F, He Z F, Qiu X J, Knopp G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 113301 (in Chinese) [刘玉柱, 肖韶荣, 王俊峰, 何仲福, 邱学军, Gregor Knopp 2016 物理学报 **65** 113301]
- [11] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [12] Parker D H, Eppink A T J B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 2357
- [13] 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]
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* 2009 Gaussian 09 Revision E.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [15] Chau F T, McDowell C A 1976 *J. Phys. Chem.* **80** 2923
- [16] Dribinski V, Ossadtchi A, Mandelshtam V A, Reisler H 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2634
- [17] Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1

# Multi-photon dissociation dynamics of Freon 114B2 under UV radiation by femtosecond laser pulse\*

Liu Yu-Zhu<sup>1)2)†</sup> Deng Xu-Lan<sup>3)</sup> Li Shuai<sup>3)</sup> Guan Yue<sup>1)2)</sup> Li Jing<sup>1)2)</sup>  
Long Jin-You<sup>3)</sup> Zhang Bing<sup>3)</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 (CICAET), Nanjing 210044, China)

3) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

( Received 27 April 2016; revised manuscript received 4 July 2016 )

## Abstract

The ozone layer which absorbs harmful solar UV radiation is a necessary umbrella for human beings and biosphere. A large amount of alkyl halide including freon exhausted by human into the atmosphere poses a great threat to the ozone layer. Freon dissociates into the product of halogen radical, like Br and Cl, induced by UV sunlight radiation, which is found to be the main culprit for the destruction of atmospheric ozone. In this paper, time-of-flight (TOF) mass spectrometry and velocity map imaging technique are employed for investigating the multiphoton dissociation dynamics of Freon F114B2 ( $C_2F_4Br_2$ ) induced by femtosecond UV radiation at 267 nm. Fragment mass spectra of  $C_2F_4Br_2$  under UV radiation at 266 nm are obtained by TOF mass spectrometry. Three daughter ions  $C_2F_4Br^+$ ,  $C_2F_4^+$  and  $CF_2Br^+$  are discovered together with the parent ions  $C_2F_4Br_2^+$ . And three corresponding photodissociation mechanisms are concluded as follows: 1)  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4Br^+ + Br$  with single C—Br bond breaking and direct production of Br radical; 2)  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow C_2F_4^+ + 2Br$  with double C—Br bonds breaking and production of two Br radical; 3)  $C_2F_4Br_2^+ \rightarrow CF_2Br^+ + CF_2Br$  with C—C bond breaking. Velocity map images of the strongest daughter ion  $C_2F_4Br^+$  with C—Br breaking are measured by imaging apparatus. The kinetic energy distribution of  $C_2F_4Br^+$  ions is obtained from the measured velocity map images. And it can be well fitted by three Gaussian curves which describe normal distribution. It indicates that the production of the fragment  $C_2F_4Br^+$  stems from three different dissociation channels. Additional photodissociation dynamics is obtained by analyzing the angular distribution of the measured image. The values of anisotropy parameter  $\beta$  are measured to be 0.1 (for the low energy channel), 0.8 (for the middle energy channel) and 1.4 (for the high energy channel) for the fragment  $C_2F_4Br^+$ , respectively. The ratios of parallel transition to perpendicular transition are determined for three different channels. In addition, density functional theory calculations are also performed for further analysis and discussion. The optimized geometries of ground state and ionic state of  $C_2F_4Br_2$  are obtained and compared at the level of B3LYP/6-311G++(d, p). The calculated information about ionic states, including energy level and oscillator strength for the ionic excited states, are given.

**Keywords:** Freon114b2, photodissociation, velocity map imaging, femtosecond ultrafast

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

**DOI:** 10.7498/aps.65.193301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304157, 21303255) 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)