

超短脉冲激光场中间二氯苯的激发态动力学

沈环 胡春龙 邓绪兰

Excited-state dynamics of *m*-dichlorobezene in ultrashort laser pulses

Shen Huan Hu Chun-Long Deng Xu-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 157801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.157801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

C 掺杂 FePt 铁磁薄膜光诱导超快退磁动力学研究

Demagnetization dynamics of C-doped FePt film

物理学报.2016, 65(12): 127802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127802>

La, Nb 共掺杂 BiFeO₃ 薄膜中的光致应变效应及应力调控

Transient photostriction and strain modulation in La, Nb-codoped BiFeO₃ thin films

物理学报.2014, 63(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117801>

中心金属 Ga 原子对 Corrole 三重态动力学及单线态氧产生的影响

The influence of central metal Ga atom on triplet-state dynamics and singlet oxygen generation of Corrole

物理学报.2012, 61(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207801>

锰酸钇薄膜中 Mn³⁺ 离子 d-d 跃迁的超快光谱学研究

Ultrafast spectroscopy of the Mn³⁺ d-d transition in YMnO₃ film

物理学报.2012, 61(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177802>

超短脉冲激光场中间二氯苯的激发态动力学*

沈环^{1)2)†} 胡春龙³⁾ 邓绪兰³⁾

1)(华中农业大学理学院, 武汉 430070)

2)(华中农业大学应用物理研究所, 武汉 430070)

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 430071)

(2017年3月30日收到; 2017年4月24日收到修改稿)

利用飞秒时间分辨的飞行时间质谱技术研究了间二氯苯的激发态动力学. 间二氯苯分子吸收一个 200 nm 或者 267 nm 的光子被抽运到激发态, 随后再吸收多个 800 nm 的光子被电离. 实验获得了电离产生的离子质谱信号及其随抽运探测激光延迟时间的变化曲线. 在 200 nm 时, 分子被抽运到激发态 (π, π^*), 可观察到三个相互竞争的解离通道的寿命: 内转换到排斥态 (n, σ^*) 或者 (π, σ^*) 并发生快速解离, 其寿命约 (0.15 ± 0.01) ps; 内转换到基态的高振动态, 能量在基态“热”振动态间弛豫的寿命约为 (4.94 ± 0.08) ps; 系间窜越到相邻的三重态从而发生预解离过程, 其寿命约为 (110.09 ± 4.33) ps. 在 267 nm 时, 分子被抽运到第一激发态的低振动态, 可观察到一个长寿命 (约 1.06 ± 0.05 ns) 的系间窜越过程. 除此之外, 在碎片离子信号中还观察到了激发态与基态的高振动态之间的内转换过程.

关键词: 飞秒时间分辨, 飞行时间质谱, 间二氯苯, 激发态动力学

PACS: 78.47.D-, 78.47.da, 34.80.Gs

DOI: 10.7498/aps.66.157801

1 引言

多原子分子在超短激光脉冲作用下的反应机理在光化学和光物理领域中起着非常重要的作用, 相关动力学过程的研究对深入理解光与分子的相互作用以及控制光反应的发生过程有着重要意义^[1,2]. 在紫外激光的作用下, 多原子分子被抽运到其电子激发态, 而处于激发态的分子通常会发生内转换(IC)、系间窜越(ISC)或者分子内部振动弛豫(IVR)等动力学过程^[3-5]. 通过对分子激发态动力学的研究可以实现对反应产物进行检测或者态选择, 对控制态-态反应动力学的研究具有重要意义^[6,7].

卤代芳烃分子属于芳香烃化合物的一种, 由于其苯环上的氢原子被一个或者多个卤素原子取代, 其激发态涉及丰富的动力学信息, 已经作为典

型的模型在理论和实验上被广泛研究^[8-23]. 卤代芳烃分子, 例如碘苯、溴苯、氯苯以及二氯苯等, 它们在紫外波段的吸收光谱非常相似, 一个很强的吸收带在 195—240 nm 之间, 而另外一个振动结构清晰的吸收带在 240—280 nm 之间^[8]. Nishi 和 Lee 研究小组利用光碎片平动能谱(PTS)在 193 nm 研究了二氯苯、二氟苯、氯甲苯等卤代芳烃分子的光解动力学^[9,10]. 从观察到的碎片平动能分布中得到在 193 nm 激光的作用下, 卤苯分子被激发到 (π, π^*), 而在该激发态上, 卤苯分子经历了三个相互竞争的通道从而导致碳与卤素键的断裂. Gu 等^[11]利用 PTS 在 266 nm 研究了二氯苯光解动力学. 在 266 nm 的激光作用下, 观察到了激发态 S_1 与相邻的三重态 T_1 之间发生 ISC 从而导致碳与卤素键的断裂. 虽然 PTS 能够从解离碎片产物的平动能谱中得到解离可能发生的机理, 但是由于时间分辨率的限制, 该方法并不能直接获得激发态各个

* 国家自然科学基金(批准号: 21403080)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenhuan@mail.hzau.edu.cn

可能通道的反应速率. 近几十年来, 由于超短脉冲激光技术的发展, 人们可以在飞秒时间尺度上观察多原子分子的光反应过程^[2]. 文献[18—21]利用超短激光脉冲在270 nm左右对邻、对、间二氯苯的激发态进行了研究, 得到其激发态的寿命分别为651, 122, 109 ps, 并认为该寿命为激发态与相邻的三重态之间的ISC时间. Qin等^[22]也利用飞秒时间分辨技术在266 nm得到了邻二氯苯S₁态的寿命为482 ps. 然而, 利用超短激光脉冲对二氯苯在195—240 nm之间的激发态动力学的研究却相对较少.

本文利用飞秒时间分辨的飞行时间质谱技术对间二氯苯分子在200和267 nm激光作用下的激发态动力学进行了研究. 实验获得了间二氯苯分子激发态各个反应通道的寿命. 尤其是在200 nm激光作用下, 测量到了激发态(π , π^*)上的三个竞争通道的寿命. 通过对激发态各个可能存在的反应通道寿命的测量可以获得其丰富的动力学信息, 加深人们光化学反应过程的理解.

2 实验方法

实验装置在文献[24]中已有详细的描述. 5%的间二氯苯分子与载气氦气混合, 混合后的气体以2.0 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa)的气压经由孔径为0.58 mm的脉冲阀喷射到束源室, 再经过skimmer进一步过滤和准直后形成超声分子束, 自由飞行到达电离室. 分子束在静电透镜^[24]的排斥极和拉出极中间与激光垂直相互作用. 静电透镜是由排斥极、拉出极和接地极三块极板组成, 每块极板上的电压均采用标准静电透镜软件Simion 6.0进行优化. 电离产生的光离子经过36 cm的自由飞行区域撞击到一个二维位置敏感的探测器表面, 产生的磷光由光电倍增管接收并传送到示波器采样处理输入计算机.

实验中所使用的飞秒激光器是相干公司Ti:sapphire飞秒激光器系统, 输出中心波长800 nm、重复频率1000 Hz、脉宽约50 fs、最大能量为1 mJ的飞秒脉冲. 实验中所需的三倍频光267 nm和四倍频光200 nm分别由BBO(I)晶体通过基频光的倍频以及合频等过程产生. 产生的267 nm和200 nm作为抽运光, 用于抽运分子到激发态. 基频光作为探测光, 用来电离处于激发态

的分子从而产生离子信号. 基频光经由计算机控制的光学延时平台, 可以精确控制抽运光与探测光之间的时间延迟. 抽运光与探测光最后通过介质镜合为一路, 由焦距为250 nm的石英薄透镜聚焦共轴进入飞行时间质谱仪与分子束在电离区重合并发生相互作用. 由于石英透镜对不同波长的聚焦焦距不同, 长波的聚焦焦距要大于短波的. 在本实验中, 我们调整透镜位置使得抽运光200 nm或者267 nm光束的焦点位置刚好落在分子束中心, 其光斑直径分别约为20 μm 和25 μm , 而探测光800 nm的焦点则在稍微远离分子束的位置, 在相互作用区域的光斑直径约为64 μm . 因此, 在相互作用区域, 200 nm的光强为 2.5×10^{11} W/cm², 267 nm的光强为 3.3×10^{11} W/cm², 800 nm的光强为 6.9×10^{12} W/cm². 此外, 激光的偏振方向均为竖直, 即平行于二维探测器的表面.

整个实验过程中, 未进样时束源室和电离室的真空度维持在10⁻⁶ Pa, 进样时束源室压强约为10⁻⁴ Pa. 为提高信噪比, 在每个抽运探测延迟时间下对离子质谱信号累积平均了64个激光脉冲点, 并对离子质谱信号随抽运探测延迟时间的变化曲线进行了60次重复测量再累积平均.

3 测量结果与讨论

3.1 200 nm激光作用下的激发态动力学

间二氯苯分子(*m*-dichlorobenzene, C₆H₄Cl₂)吸收了一个200 nm的光子被抽运到激发态, 之后再吸收多个800 nm的光子被电离. 为了减少每束激光单独作用时产生的电离信号, 在双光实验时尽量减少每束单光的光强. 图1所示为在抽运光和探测光的时间延迟零点时所获得的离子飞行时间质谱信号. 可以看到, 在每束单光单独作用时, 并没有观察到明显的离子信号, 而在双光同时作用下, 母体离子C₆H₄Cl₂⁺的信号强度明显增强, 也观察到了碎片离子C₆H₄Cl⁺和C₆H₄⁺. 间二氯苯的离子基态能量(IP)为9.14 eV^[25]. 处于激发态的分子再吸收2个800 nm的光子就可以到达离子基态而被电离. 若母体离子再多吸收3个光子就会超过C₆H₄Cl⁺的出现势(13.30 eV)^[26], 从而产生碎片离子C₆H₄Cl⁺. 在图1中, 除了C₆H₄Cl₂⁺和C₆H₄Cl⁺的信号以外, 也观察到了C₆H₄⁺的信号, 这说明处于激发态的分子吸收了不止5个800 nm的光子.

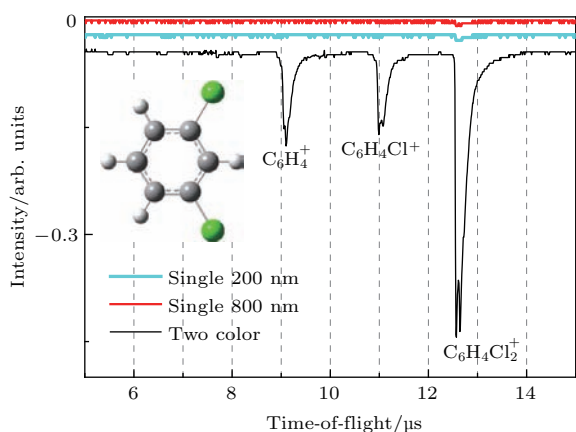


图1 间二氯苯在抽运光 200 nm (青绿色)或探测光 800 nm (红色)单独作用下,以及它们同时作用且相对时间延迟为零时(黑色),所获得的飞行时间质谱信号,内嵌图为间二氯苯的分子结构图

Fig. 1. Time-of-flight mass spectra of *m*-dichlorobenzene recorded with only 200 nm pulse (in cyan), with only 800 nm pulse (in red), and with two color (200 nm + 800 nm) at zero delay time (in black). The inset is the molecular structure of *m*-dichlorobenzene.

卤代芳烃分子在紫外波段的吸收谱类似,在 195—240 nm 之间存在一个很强的吸收带,被标识为处于基态的电子到激发态(π, π^*)的跃迁. PTS 的研究结果表明间二氯苯在 193 nm 时被抽运到(π, π^*)态,随后可能经历三个相互竞争的通道发生解离^[9,10]: 1) 快速的预解离或者直接解离; 2) ISC 到三重态发生预解离; 3) IC 到基态的高振动态发生预解离. 这三种可能解离通道的发生概率比值为 0.28 : 0.32 : 0.40. 本实验中,在 200 和 800 nm 的双光作用下获得的母体离子和碎片离子产率随双光延迟时间变化的曲线示于图 2. 图 2 中的实线为用仪器相关函数和指数衰减模型拟合和卷积的结果. 母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 的三个衰减寿命分别为 $\tau_1 = (0.15 \pm 0.01)$ ps, $\tau_2 = (4.94 \pm 0.08)$ ps 和 $\tau_3 = (110.09 \pm 4.33)$ ps. 在图 2 (a) 的插图中显示了每个衰减组分的拟合曲线,可以看到总的拟合曲线和实验数据符合得很好.

利用飞秒时间分辨技术对一些卤素有机小分子在 193 nm 下光解机理的研究发现,处于激发态(π, π^*)的电子经由 IC 到排斥态(n, σ^*)或者(π, σ^*),从而导致碳与卤素键的快速解离,解离时间一般在几百飞秒左右^[1]. 因此我们认为在 200 nm 激发下所观察到的间二氯苯的 τ_1 (0.15 ps) 快速衰减组分对应为激发态(π, π^*)经由 IC 到排斥态(n, σ^*)

或(π, σ^*)直接解离的时间. 另一方面,在 266 nm 时的 PTS 和时间分辨技术的研究均认为间二氯苯的激发态到三重态的 ISC 过程是一个慢速过程,其时间量级从 100 ps 到 1 ns 不等. 随着抽运光能量的增加,分子被抽运到更高的激发态之上,将会导致单重激发态与三重态之间的振动耦合增强、ISC 速率加快. 李晓营等^[21]利用时间分辨技术研究了邻二氯苯的激发态动力学,他们发现在 276 nm 时,单重激发态与三重态之间的 ISC 时间为 651 ps,而在 247 nm 时却加快到 90 ps 左右. 因此,我们认为寿命组分 τ_2 (110.09 ps) 应该是在 200 nm 抽运光作用下的激发态(π, π^*)与三重态之间的 ISC 时间. 而寿命组分 τ_3 (4.94 ps) 则对应于激发态 IC 到基态高振动态以及基态“热”振动弛豫时间. 此外,我们对母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 的三个衰减组分曲线在整个延迟时间区间上进行积分,并计算它们占总衰减曲线

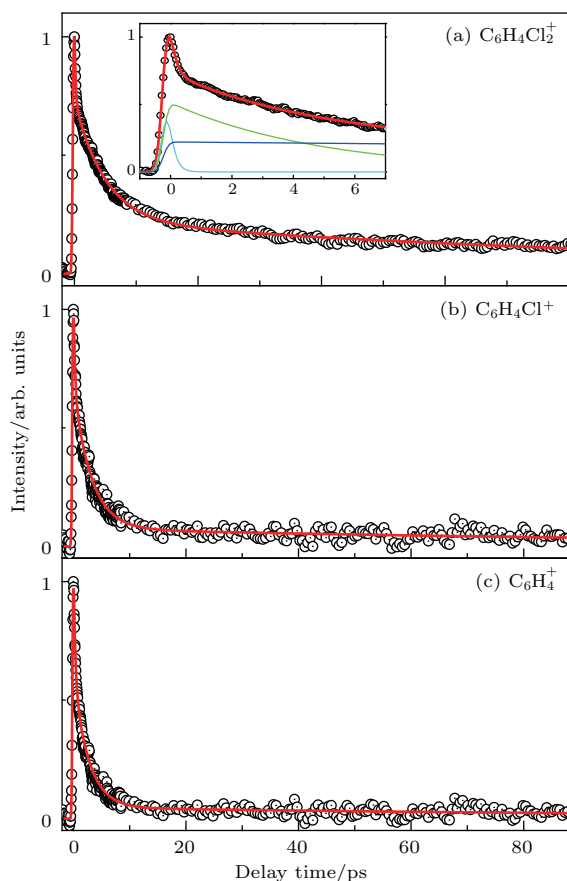


图2 $C_6HCl_2^+$, $C_6H_4Cl^+$ 和 $C_6H_4^+$ 的产率随抽运探测激光延迟时间的变化,图 (a) 中的插图显示了三个衰减组分
Fig. 2. The yield of $C_6HCl_2^+$, $C_6H_4Cl^+$, $C_6H_4^+$ vs. delay time between pump and probe laser beam. The inset of (a) shows three decay components.

的百分比. 计算结果表明, $\tau_1 : \tau_2 : \tau_3 = 0.08 : 0.21 : 0.71$. 可以看出, τ_3 通道发生的概率最大, τ_2 其次, τ_1 发生的概率最小, 与PTS的研究结果相似, 这进一步证实了我们对实验所观察到的衰减组分的归属. 根据本次实验结果, 我们将间二氯苯在 200 nm 时的电子激发态动力学过程简要显示在图 3 中.

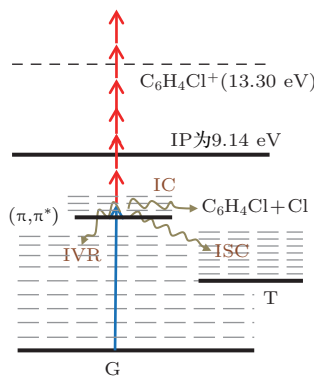


图 3 间二氯苯电子激发态上可能发生的动力学过程示意图
Fig. 3. Schematic illustration of the possible pathways on the electronic excited states of *m*-dichlorobenzene.

碎片离子 $C_6H_4Cl^+$ 和 $C_6H_4^+$ 的衰减寿命和母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 的相似, 显示在图 2 (b) 和图 2 (c) 中, 仅在长寿命组分略微有些波动, 分别为 (127.38 ± 29.29) ps 和 (123.76 ± 37.12) ps. 一般情况下, 碎片离子的形成机理有两种^[27,28]: 一种为解离电离机理, 即在形成母体离子之前就解离产生部分中性碎片, 这些碎片再吸收光子电离最终产生碎片离子; 另一种为电离解离机理, 即分子首先被电离, 母体离子在离子激发态上发生解离, 从而产生碎片离子. 对于第一种机理, 碎片离子的产率随抽运探测延迟时间的增加应该呈现指数增加的现象 (与母体离子的指数衰减恰好形成互补). 对于第二种机理, 碎片离子是由于母体离子吸收更多的探测光从而解离产生的, 因此碎片离子的产率随抽运探测时间延迟的衰减应该和母体离子展现相似的规律. 在图 2 (b) 和图 2 (c) 中, 碎片离子表现出和母体离子相似的指数衰减趋势, 与第二种形成机理的预期一致.

3.2 267 nm 激光作用下的激发态动力学

当抽运光的波长从 200 nm 转换到 267 nm 时, 间二氯苯分子则被抽运到第一激发态 S_1 的振动态上, 之后再吸收多个 800 nm 的光子被电离. 图 4 所

示为在双光时间延迟零点时所获得的飞行时间质谱信号. 与 200 nm 抽运时的情况相比, 仅观察到了母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 和少量的碎片离子 $C_6H_4Cl^+$, 并没有观察到碎片离子 $C_6H_4^+$ 的信号.

图 5 为 $C_6H_4Cl_2^+$ 和 $C_6H_4Cl^+$ 的产率随着抽运探测延迟时间增加而变化的曲线. 从图 5 可以看出, $C_6H_4Cl_2^+$ 和 $C_6H_4Cl^+$ 的变化趋势有明显不同.

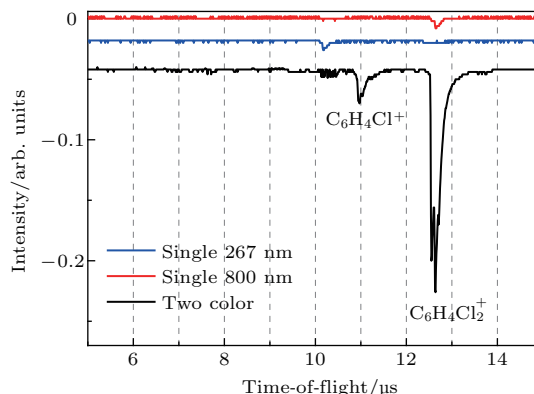


图 4 间二氯苯在抽运光 267 nm (蓝色) 或探测光 800 nm (红色) 单独作用下, 以及它们同时作用且相对时间延迟为零时 (黑色), 所获得的飞行时间质谱信号

Fig. 4. Time-of-flight mass spectra of *m*-dichlorobenzene recorded with only 267 nm pulse (in blue), with only 800 nm pulse (in red), and with two color (267 nm + 800 nm) at zero delay time (in black).

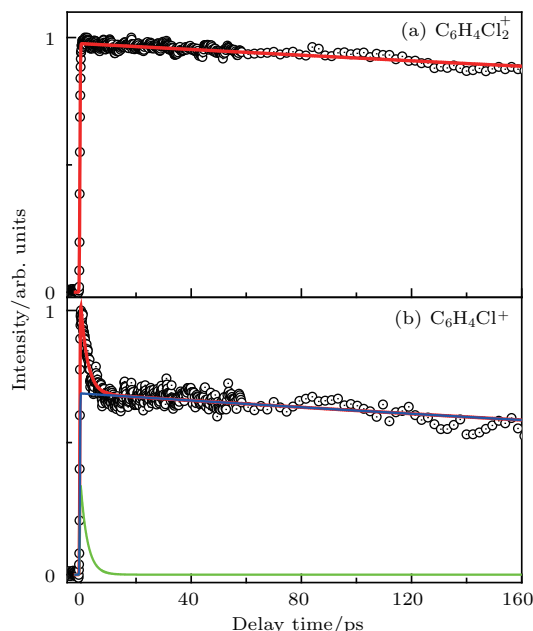


图 5 $C_6H_4Cl_2^+$ 和 $C_6H_4Cl^+$ 随抽运探测激光延迟时间的瞬时变化

Fig. 5. The transient profile of $C_6H_4Cl_2^+$ and $C_6H_4Cl^+$ as delay time between pump and probe laser beam.

母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 的衰减曲线展现为单指数衰减, 其拟合的衰减寿命为 (1.06 ± 0.05) ns, 而碎片离子 $C_6H_4Cl^+$ 的变化曲线则展现了双指数衰减寿命: 一个长的衰减寿命为 (1.00 ± 0.06) ns, 另一个短的衰减寿命为 (2.48 ± 0.09) ps.

间二氯苯分子除了在 190—240 nm 有很强的吸收之外, 在 240—280 nm 之间还有一个振动结构清晰的吸收带, 该吸收带对应于基态到第一个激发态 S_1 的跃迁. 在 267 nm 激光抽运下, 我们获得母体离子 $C_6H_4Cl_2^+$ 的衰减寿命为 1.06 ns, 显示在图 5(a) 中, 对应于间二氯苯的 S_1 激发态与三重态 T_1 之间的 ISC 过程. 1979 年, Shimoda 等 [29] 利用荧光光谱得到间二氯苯第一激发态的寿命约为 1.4 ns. 文献 [18, 19] 在 270 nm 下所获得的间二氯苯的寿命分别为 109 ps 和 83 ps, 并且在母体离子的衰减曲线上观察到明显的量子拍频现象. 这是因为他们所使用的抽运光 270 nm 的线宽约 28 nm, 可以同时将近二氯苯激发至不同的振动频率和振动模式上. 不同振动模式的相干叠加可能会加快 S_1 态与 T_1 态之间 ISC 的速率, 导致 S_1 态的寿命缩短. 此外, 文献 [21, 22] 在 276 nm 和 266 nm 下获得邻二氯苯 S_1 态的寿命分别为 651 ps 和 482 ps, 其抽运光的带宽分别为 1.6 nm 和 2 nm, 且在母体离子的衰减曲线中没有观察到量子拍频现象. 而在本实验中, 抽运光 267 nm 的线宽约 2 nm 左右, 无法覆盖到附近的振动模式, 这可能是导致实验中没有观察到量子拍频现象以及第一激发态的寿命明显长于前期的研究结果的原因之一.

在图 5(b) 中, 碎片离子 $C_6H_4Cl^+$ 信号展现出双组分指数衰减趋势, 第一个组分的衰减寿命为 1.00 ns, 这个时间常数与母体离子的相似, 可以认为该部分碎片离子是来源于电离解离机理. 在延迟时间零点附近, 第一个组分占总信号强度的比重约 68%, 而第二个寿命为 2.48 ps 的指数衰减信号组分则约占 32%. 在图 5(b) 中并没有观察到指数增加的组分, 因此我们认为寿命 2.48 ps 的组分应该也是来源于电离解离机理, 尽管其衰减时间与母体离子的不同. 在 267 nm 的激光作用下, 除了与三重态的 ISC 过程以外, S_1 态还可能与基态的高振动态之间发生 IC 过程, 导致能量在基态的“热”振动态之间弛豫而发生解离. 在本实验中, 处于激发态 S_1 的分子再吸收 6 个 800 nm 的光子到达 $C_6H_4Cl^+$ 出现势之上 0.64 eV (13.94—13.30 eV). 如果 S_1 态

IC 到基态的高振动, 能量在振动态内部的弛豫会导致势能面降低, 从而导致抽运和探测光子的总能量低于 $C_6H_4Cl^+$ 的出现势, 其产率也随之降低. 寿命 2.48 ps 仅反映了能量在基态的高振动态内弛豫降低 0.64 eV 的时间.

4 结 论

本文采用飞秒时间分辨的飞行时间质谱技术对间二氯苯的激发态动力学进行了研究. 在 200 nm 抽运光的作用下分子被激发态到 (π, π^*) , 随后吸收多个 800 nm 的探测光被电离. 在离子质谱信号中, 除了母体离子以外, 也观察到了碎片离子 $C_6H_4Cl^+$ 和 $C_6H_4^+$ 的信号. 母体离子信号随延迟时间的变化曲线包含了三个衰减组分, 其寿命分别为 (0.15 ± 0.01) ps, (4.94 ± 0.08) ps 和 110.09 ± 4.33 ps, 分别对应于激发态 (π, π^*) 上三个可能反应通道的寿命: IC 到排斥态的快速解离通道、IC 到基态的高振动态并发生预解离的通道、ISC 到三重态并发生预解离的通道. 当抽运光波长变为 267 nm 时, 分子则被激发到第一激发态的低振动态上. 母体离子和碎片离子均观察到一个长寿命的过程 (约 (1.06 ± 0.05) ns), 对应于该激发态与三重态之间的 ISC. 此外, 在碎片离子的衰减曲线中还观察到了激发态与基态的高振动态之间的 IC 过程. 尽管时间分辨的离子质谱技术可以提供分子激发态上可能存在的反应通道的寿命, 但是激发态的势能面演化和每个反应通道对应的电子态分布等信息对理解分子激发态动力学也至关重要. 如果将时间分辨的质谱技术和光电子影像技术相结合, 就能同时得到经过激发态产生的电子的平动能和角度分布.

感谢中国科学院武汉物理与数学研究所的张冰研究员提供实验设备以及对实验结果的讨论.

参考文献

- [1] Bowman R M, Dantus M, Zewail A H 2013 *Chem. Phys. Lett.* **589** 42
- [2] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [3] Suzuki T 2014 *Molecules* **19** 2410
- [4] Liu Z M, Hu C L, Li S, Xu Y Q, Wang Y M, Zhang B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **619** 44

- [5] Yu H, Sanchez-Rodriguez J A, Pollum M, Crespo-Hernandez C E, Mai S, Marquetand P, Gonzalez L, Ullrich S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 20168
- [6] Stalow A 2014 *Nat. Chem.* **6** 759
- [7] Corrales M, Gonzalez-Vazquez J, Villanueva G B, Banares L 2014 *Nat. Chem.* **6** 785
- [8] Stair R 1949 *J. Res. NBS* **42** 587
- [9] Ichimura T, Mori Y, Shinohara H, Nishi N 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 835
- [10] Lin M F, Dyakov Y A, Lin S H, Lee Y T, Ni C K 2005 *J. Phys. Chem.* **109** 8344
- [11] Gu X B, Wang G J, Huang J H, Han K L, He G Z, Lou N Q 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 6027
- [12] Youn Y Y, Kwon C H, Choe J C, Kim M S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 2538
- [13] Karlsson D, Davidsson J 2008 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **195** 242
- [14] Zhang J F, Lu H, Zuo W L, Xu H F, Jin M X, Ding D J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 113301
- [15] Verhart N R, Navarro P, Faez S, Orrit M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 17655
- [16] Potts A W, Holland D M P, Powis I, Karlsson L, Trofimov A B, Bodzuk I L 2013 *Chem. Phys.* **415** 84
- [17] Cao Z Z, Wei Z R, Hua L Q, Hu C J, Zhang S, Zhang B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 1299
- [18] Wang Y Q, Yuan L W, Wang L, He G Z, Zhang Z G, Wang Q Y 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 1517 (in Chinese) [王艳秋, 袁丽威, 王利, 何国钟, 张志刚, 王清月 2004 高等学校化学学报 **25** 1517]
- [19] Yuan L W, Wang Y Q, Wang L, Bai J L, He G Z 2004 *Sci. China Ser. B: Chem.* **34** 121 (in Chinese) [袁丽威, 王艳秋, 王利, 白吉玲, 何国钟 2004 中国科学B辑 化学 **34** 121]
- [20] Yuan L W, Zhu J Y, Wang Y Q, Wang L, Bai J L, He G Z 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 352
- [21] Li X Y, Wang L, Wang Y Q, Song Z, Liu B K 2015 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **31** 1655 (in Chinese) [李晓营, 王利, 王艳秋, 宋哲, 刘本康 2015 物理化学学报 **31** 1655]
- [22] Qin C C, Liu Y Z, Zhang S, Wang Y M, Tang Y, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **83** 033423
- [23] Han K L, He G Z 2007 *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **8** 55
- [24] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [25] Olesik S, Baer T, Morrow J C 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 3563
- [26] Brown P 1970 *Org. Mass Spectrom.* **3** 639
- [27] Roeterdink W G, Janssen M H M 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 601
- [28] Torres I, Martinez R, Castano F 2002 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2423
- [29] Shimoda A, Hikida T, Mori Y 1979 *J. Phys. Chem.* **83** 1309

Excited-state dynamics of *m*-dichlorobenzene in ultrashort laser pulses*

Shen Huan^{1)2)†} Hu Chun-Long³⁾ Deng Xu-Lan³⁾

1) (College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

2) (Institute of Applied Physics, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

3) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

(Received 30 March 2017; revised manuscript received 24 April 2017)

Abstract

The excited state dynamics of aromatic hydrocarbon has attracted a great deal of attention due to its important role in photophysics and atmosphere chemistry. With the benefit of ultra-short laser pulses, the ultrafast phenomenon can be studied in a time resolved way. In the present work, *m*-dichlorobenzene, a typical model of aromatic hydrocarbon, is investigated by the femtosecond time resolved time-of-flight mass spectroscopy. In order to reveal its excited state dynamics, *m*-dichlorobenzene is pumped to the excited state after absorbing one 200/267 nm photon, and then ionized by absorbing 800 nm photons. Time resolved mass spectra are recorded with time of flight. At 200 nm, *m*-dichlorobenzene is excited to a (π , π^*) state. Three decay components are observed in the transient profiles of *m*-dichlorobenzene ions, which correspond to three competition channels in the excited states. The first channel is an ultrafast dissociation process via a repulsive state with (n , σ^*) or (π , σ^*) character, and the lifetime is (0.15 ± 0.01) ps. The second channel is an internal conversion process from the populated excited state to the hot ground state, and the lifetime of the redistribution of the internal vibration in the hot ground state is (4.94 ± 0.08) ps. The third channel is an intersystem crossing process to the triplet state, and the lifetime is (110.09 ± 4.33) ps. Moreover, the transient profiles of $C_6H_4Cl^+/C_6H_4^+$ display similar decay tendencies to the transient profile of parent ion, except that longer lifetime constants ((127.38 ± 29.29) ps for $C_6H_4Cl^+$, and (123.76 ± 37.12) ps for $C_6H_4^+$, respectively) are observed. It is likely that the fragment ions result from the dissociative ionization of the parent molecule. At 267 nm, *m*-dichlorobenzene is excited to the first excited state with (n , σ^*) character. Only $C_6H_4Cl_2^+$ and $C_6H_4Cl^+$ are observed in the two-color mass spectrum. A slow decay component ($\sim(1.06 \pm 0.05)$ ns) is obtained for both the parent ion and the fragment ion. It is attributed to an intersystem crossing process from the first excited state S_1 to the triplet state T_1 . Furthermore, the transient profile of $C_6H_4Cl^+$ displays other decay components, i.e., (2.48 ± 0.09) ps, in addition to the slow decay component. This fast decay process can be attributed to an internal conversion process from the populated excited states to the hot ground states. The present study provides a more in-depth understanding of the ultrafast excited state dynamics of *m*-dichlorobenzene.

Keywords: femtosecond time-resolved, time-of-flight mass spectroscopy, *m*-dichlorobenzene, excited-state dynamics

PACS: 78.47.D-, 78.47.da, 34.80.Gs

DOI: 10.7498/aps.66.157801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21403080).

† Corresponding author. E-mail: shenhuan@mail.hzau.edu.cn