

# 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\*

刘玉柱<sup>1)2)†</sup> 肖韶荣<sup>1)</sup> 张成义<sup>1)</sup> 郑改革<sup>1)</sup> 陈云云<sup>1)</sup>

1) (南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

2) (瑞士联邦保罗谢勒研究所, 菲里根 5232)

(2012 年 3 月 19 日收到; 2012 年 4 月 1 日收到修改稿)

大气臭氧层破坏越来越严重, 卤代烷烃在太阳紫外线辐射下解离生成破坏臭氧的游离态卤素原子, 是主要元凶之一. 本文选用碘甲烷作为校准分子, 利用离子速度成像技术和共振增强多光子电离技术测得碘甲烷在 266 nm 紫外光解离下产生的基态碘原子  $I(^2P_{3/2})$  在不同聚焦电压下的离子速度影像, 得到离子速度成像系统的放大系数  $N = 1.13$ . 并利用该系统研究了 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 紫外辐射下的解离动力学, 分析讨论了解离产生的基态  $Br(^2P_{3/2})$  和激发态  $Br^*(^2P_{1/2})$  的速度和角度分布信息, 揭示了 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 紫外光解离产生基态  $Br$  原子和激发态  $Br^*$  原子的通道都是源于 C-Br 键排斥势能面上的快速解离. 文中通过计算碎片影像角度分布的各项异性参数  $\beta$  值, 得到了生成基态  $Br(^2P_{3/2})$  和激发态  $Br^*(^2P_{1/2})$  两个解离通道中的平行跃迁和垂直跃迁比例. 另外, 本文还对氯溴甲烷, 1, 2- 氯溴乙烷, 1, 3- 氯溴丙烷和 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 下的光解动力学进行比较, 分析得到双卤代烷烃分子解离机理对烷基支链长度的依赖关系.

**关键词:** 1, 4- 氯溴丁烷, 光解离, 离子速度成像, 系统校准

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

## 1 引言

在大气中, 臭氧层可以吸收有害的太阳紫外辐射, 对于保护人类健康以及生存环境非常重要, 是人类必不可少的保护伞. 然而, 卤素原子却能破坏大气同温层中的臭氧<sup>[1]</sup>, 这些卤素原子来自于工农业方面所用的许多含卤素的化合物, 而太阳紫外线光解这些含卤素化合物是这些分子消去卤素原子的主要方式, 它们传输到同温层后成为破坏臭氧的元凶之一. 如卤代烷烃吸收太阳紫外后发生光解, 会产生破坏臭氧层的卤素原子. 卤代烷烃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, 卤代烷烃

紫外光解动力学受到了前所未有的重视<sup>[2,3]</sup>.

其中含多个卤素原子取代基的卤代烷烃在光解过程中会产生多种卤素原子, 因而具有更为复杂的解离通道. 因此, 对双卤代烷烃和多卤代烷烃光解动力学的研究成为实验和理论研究的一个焦点<sup>[4-13]</sup>. 相对于其他卤素原子, 氯和溴对臭氧的破坏极其严重, 氯溴双烷烃分子的研究一直是科学家们研究的热点问题<sup>[14-18]</sup>. 如氯溴甲烷<sup>[14,15]</sup>, 氯溴乙烷<sup>[16,17]</sup>等这些短链的氯溴双卤代烷烃的紫外光解离动力学已经得以充分的研究, 而对长链氯溴双卤代烷烃的研究很少.

我们采用离子速度成像方法结合共振增强多光子电离技术, 研究了典型的长链氯溴双卤代烷烃分子 1, 4- 氯溴丁烷的紫外光解离动力学, 获得 1, 4- 氯溴丁烷光解产物的速度和角度分布信息, 分析讨

\* 江苏省科技支撑计划 (批准号: BE2010733) 和南京信息工程大学科研启动基金 (批准号: 20110424) 资助的课题.

† E-mail: yuzhu.liu@psi.ch

论了 1, 4- 氯溴丁烷的紫外光解离动力学, 并比较短链和长链氯溴双卤代烷烃的解离机理, 概括了氯溴双卤代烷烃紫外解离的能量分布对烷基支链长度的依赖关系.

## 2 实验

离子速度影像实验装置的基本原理与 Eppink 等的类似 [19,20]. 装置主要包括真空腔体, 脉冲超声分子束, 飞行时间质谱仪 (自制), 数据探测和采集系统以及激光系统等几个部分, 详见文献 [21]. 真空腔体包括束源室和电离室两个部分. 实验样品以  $1.8 \times 10^5$  Pa 的 He 为载气由脉冲阀 (parker, 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、准直、进一步冷却后进入电离室, 与激光作用. 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, 931 A, 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. 实验中使用的紫外波段激光产生方式: 由 Nd:YAG 激光 (YG981E10, Quantel) 三倍频得到的 355 nm 激光, 再抽运染料激光器 (LambdaPhysik, ScanMate2E OG) 产生可见光后, 再经 BBO 晶体倍频产生紫外激光. 倍频产生的激光经焦距为 25 cm 的透镜聚焦后进入真空室, 其偏振方向平行于探测器表面. 实验采用 (2+1)REMPI 探测解离产物基态 Br 和激发态 Br\*, 选用的双光子共振吸收的中间态分别为  $6p^4P_{3/2}^0$  和  $6p^2S_{1/2}^0$ , 对应激光波长分别为 233.62 nm 和 233.95 nm. 采集离子速度影像时为消除 Doppler 效应造成的偏差, 实验中设置在  $\pm 0.005$  nm 范围内对波长进行扫描.

样品碘甲烷和 1, 4- 氯溴丁烷为市售 (阿拉丁试剂公司), 纯度分别为 99% 和 97%, 使用时未作进一步纯化.

## 3 实验结果和讨论

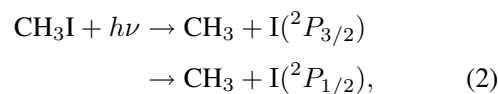
### 3.1 离子速度成像系统校准

由于离子透镜形成的电场不是平行电场, 离子在探测器上形成弧形的半径  $r$  与碎片速度  $v$  和飞行时间  $t$  存在如下关系:

$$r = Nvt, \quad (1)$$

式中  $N$  为放大系数,  $N$  值只与激光作用点在作用区的位置有关, 是与实验装置有关的参数, 也是我们需要校准的参量.

在我们离子速度影像系统校准中, 我们选择了碘甲烷做为校准分子, 因为碘甲烷是典型的卤代烷烃分子, 相关的研究已经比较成熟 [22-24]. 碘甲烷在 266 nm 下的解离通道为



即碘甲烷分子的 C—I 键在 UV 光的辐照下会发生断裂而生成基态碘原子  $\text{I}(^2P_{3/2})$  或激发态碘原子  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Parker 等利用离子速度影像技术研究了碘甲烷在 266 nm 的光解, 测得解离后碎片基态碘原子的速度大小为  $v(\text{I}) = 584.6$  m/s [24]. 依据上述数据, 我们采用 266 nm 紫外激光对碘甲烷进行光解离, 采集离子速度成像, 从而对我们的成像系统进行校准.

在 266 nm 附近正好有 265.97 nm 波长对应于基态碘原子的共振波长, 实验采用此波长, 利用共振增强多光子电离对碘甲烷解离生成的碘原子进行探测, 采集离子速度成像. 实验通过改变电压大小 (保持  $V_E/V_R$  比值不变) 来改变 I 影像的半径  $R$  (通过影像 pixel 来反映) 大小. 图 1 显示了不同电压大小下碘甲烷解离产生的基态碘原子影像, 通过不同电压下影像对应的 pixel 分布, 并同时记录每组电压下飞行时间  $t$ , 然后拟合 Pixel- $t$  曲线, 如图 2 所示.

根据图 2 可以看出  $R-t$  有很好的线性关系, 说明离子透镜随电压是线性变化的. 在排斥极电压为 3200 V 和加速极电压为 2300 V 的聚焦电压下, 测得基态碘原子的 pixel 分布. 依据 Parker 的实验结果, 该 pixel 分布的峰值应对应于速度值  $v(\text{I}) = 584.6$  m/s, 根据 (1) 式, 可以算出离子速度成像装置在排斥极电压为 3200 V 和加速极电压

为 2300 V 时候的放大系数  $N = 1.13$ . 对离子速度成像系统的测试和精确校准, 为下文的研究工作及其他实验工作奠定了基础.

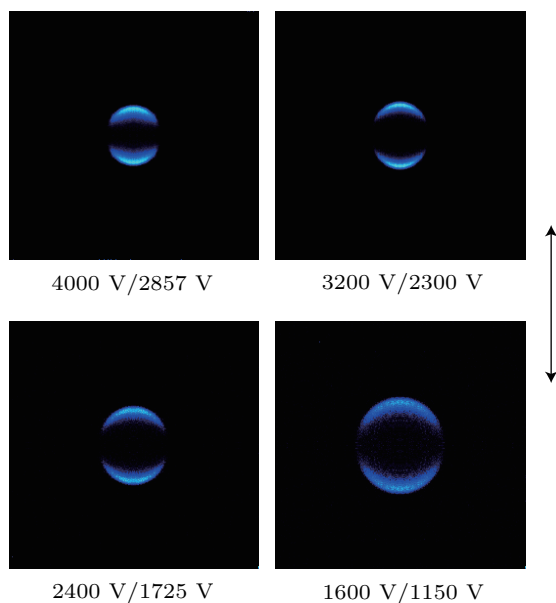


图 1 碘甲烷解离产生的 I 在不同聚焦电压下的离子速度影像 (图中箭头表示激光偏振方向)

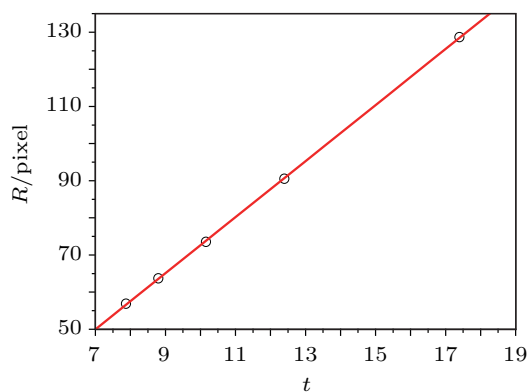


图 2 离子速度成像 pixel (反映影像半径  $R$ ) 与飞行时间  $t$  的线性变化图

### 3.2 1, 4- 氯溴丁烷在 $\sim 234$ nm 的紫外光解离机理

实验中采用离子速度成像技术和共振增强多光子电离技术相结合的方法得到 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 紫外光解离产生的 Br 和 Br\* 碘原子的离子影像, 如图 3 所示. 实验中采集附近波长下非共振条件下的影像作为实验背景. 箭头所指的方向为激光的偏振方向.

对图 3 影像进行三维重构, 并进行角度积分, 可以得到这些碎片的速率分布  $P(v)$ , 如图 4 所示.

图 4 中圆圈是我们的实验结果, 实线是对应的高斯拟合结果, 考虑到背景带来的噪声, 拟合结果和实验结果符合得非常好. 在我们的实验里, 无论是基态 Br 原子还是激发态 Br\* 原子的实验速率分布  $P(v)$  都可以用一个很窄的单高斯函数曲线进行拟合, 说明 1, 4- 氯溴丁烷吸收一个紫外光子被激发到排斥势能面而发生快速 C—Br 键断裂的直接解离过程. 在  $\sim 234$  nm 附近, 我们也测得了 Cl 原子产物的图像, 其图像呈现弥散分布, 这暗示 Cl 原子产物不是由于 C—Cl 键的直接断裂产生, 而是来自于二次解离过程.

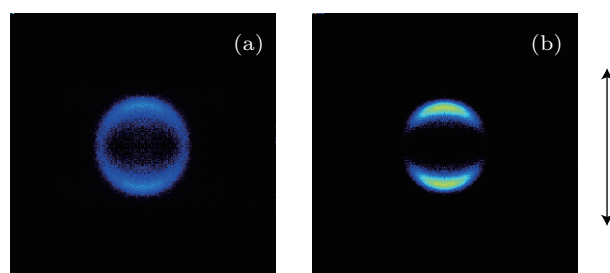


图 3 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 附近解离产生的 Br 和 Br\* 的离子速度成像 (图中箭头表示激光偏振方向) (a) Br (233.62 nm); (b) Br\* (233.95 nm)

对重构的三维分布进行角度积分, 可以得到其速度分布  $P(v)$ , 速度分布可以用以下公式转换成质心体系的平动能分布  $P(E)$ :

$$P(E) = P(v) \frac{dv}{dE}, \quad (3)$$

$$E_T = \frac{1}{2} (m_{\text{Br}} + m_{\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}}) \frac{m_{\text{Br}}}{m_{\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}}} v^2, \quad (4)$$

其中  $E_T$ ,  $m_{\text{Br}}$ ,  $m_{\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}}$  和  $v$  分别代表总的平动能, 溴原子的质量,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$  自由基的质量和溴原子的速度大小.

解离过程中的可资用能由下式来计算:

$$E_{\text{avl}} = h\nu - D_0 + E_{\text{int}}^{\text{p}} = E_T + E_{\text{int}}, \quad (5)$$

$$E_{\text{avl}}^* = E_{\text{avl}} - E_{\text{so}} = E_T^* + E_{\text{int}}^*, \quad (6)$$

$$f_T = \frac{E_T}{E_{\text{avl}}}, \quad (7)$$

其中  $E_{\text{avl}}$  和  $E_{\text{avl}}^*$  分别为基态和激发态溴原子的可资用能,  $h\nu$  是单光子的能量,  $D_0$  为 C—Br 键的解离能, 对于 1, 4- 氯溴丁烷, 其 C—Br 键的解离能用 1, 3- 氯溴丙烷的 C—Br 键的解离能近似, 为  $289 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [25]. 由于在超声分子束中分子的转动和振

动激发都可以被冷却, 母体分子的内能  $E_{\text{int}}^{\text{P}}$  近似为零.  $E_{\text{so}} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  代表溴原子的自旋-轨道耦合的能量 [26]. 利用上面的数值, 可以计算得到  $\text{Br}^*$

和  $\text{Br}$  通道平动能占可资用能的比例  $f_{\text{T}}$  详细的动力学参数如表 1 所示.

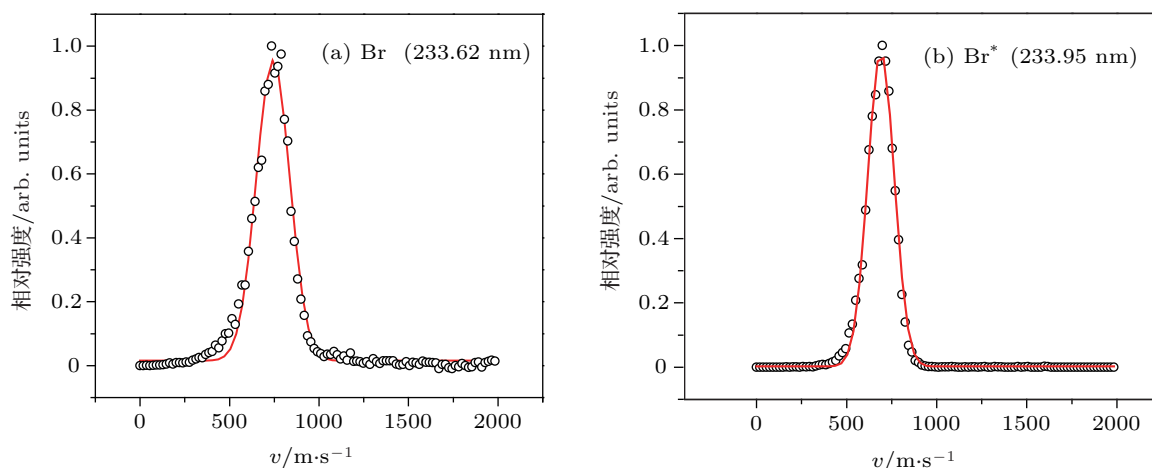


图 4 1,4- $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrCl}$  在  $\sim 234 \text{ nm}$  附近解离产生的  $\text{Br}$  (a) 和  $\text{Br}^*$  (b) 的速率分布图

表 1 1,4-氯溴丁烷在  $\sim 234 \text{ nm}$  紫外光解下能量分布及速度的各项动力学参数

	波长 /nm	$E_{\text{hv}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{av1}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{\text{T}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$f_{\text{T}}$
Br	233.62	512.05	223.05	743.04	41.40	0.19
$\text{Br}^*$	233.95	511.33	178.33	690.57	35.76	0.20

经排斥势能面发生的直接解离反应中的能量分配可以引入冲击模型的两种自由基极限来进行估算, 即硬模型和软模型 [27]. 硬模型理论忽略能量在碎片振动自由度上的分配, 而软模型理论把分配到振动上的能量考虑在内. 根据硬模理论, 绝大多数能量被分配到产物的平动能上, 这与本文的实验结果有很大出入. 用硬模理论来解释 1,4-氯溴丁烷光解的能量分配显然是不合适的. 如果采用软模理论, 考虑到解离中的振动激发, 则  $f_{\text{T}} = 0.23$ , 与本文实验值 (对应  $\text{Br}$  通道是 0.19, 对应  $\text{Br}^*$  通道是 0.20) 比较接近, 说明了 1,4-氯溴丁烷光解可用软模型理论解释. 可见, 1,4-氯溴丁烷紫外光解过程中有相当一部分可资用能被分配到了自由基  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$  的振转自由度上.

以上讨论是基于离子速度成像的速度分布, 通过成像的办法, 不仅可以得到离子的速度分布信息, 也可以同时得到离子的角度分布信息. 从图 3 的影像中可以明显发现激发态溴原子  $\text{Br}^*$  两极分布明显强于基态溴原子  $\text{Br}$ , 这反映了激发态溴原子  $\text{Br}^*$  比基态溴原子  $\text{Br}$  具有更强的各向异性. 对离子速度成像并进行速度积分, 可得到离子的角度分布信

息, 再对此拟合便可获得反映角度分布的各向异性参数  $\beta$  值, 分析得到激发态溴原子  $\text{Br}^*$  和基态溴原子  $\text{Br}$  的各向异性参数  $\beta$  值分别约为 1.81 和 1.04.

表 2 1,4-氯溴丁烷在  $\sim 234 \text{ nm}$  紫外光解产生  $\text{Br}^*$  和  $\text{Br}$  通道的垂直跃迁和平行跃迁比例

波长 /nm	$\beta$	跃迁		
		$x_{\parallel}/\%$	$x_{\perp}/\%$	
$\text{Br}^*$	$\sim 234$	$1.81 \pm 0.05$	94	6
Br	$\sim 234$	$1.04 \pm 0.06$	68	32

作为典型的卤代烷烃分子, 1,4-氯溴丁烷的 A 带是由未成键电子产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁而形成. 在此近似使用 Mulliken 标识 [28], A 带包含了三个相互交叠的电子态, 分别是  $^3Q_0$ ,  $^3Q_1$  和  $^1Q_1$ .  $^3Q_0$  态最终收敛于  $\text{Br}^*$  产物, 跃迁偶极矩平行于 C—Br 键方向, 即平行跃迁 (对应  $\beta$  值极限值 2), 而  $^3Q_1$  和  $^1Q_1$  态最终收敛于  $\text{Br}$ , 跃迁偶极矩垂直于 C—Br 键方向, 即垂直跃迁 (对应  $\beta$  值极限值  $-1$ ). 实验得到  $\text{Br}^*$  和  $\text{Br}$  的各向异性参数  $\beta$  值分别约为 1.81 和 1.04, 介于平行跃迁和垂直跃迁之间, 都不是单纯的平行和垂直跃迁, 这体现了 1,4-氯溴丁烷的 A 带三个电子态之间存在着势能面耦合. 计算可得到

平行跃迁 ( $x_{\parallel}$ ) 和垂直跃迁 ( $x_{\perp}$ ) 的比例, 如表 2 所示.  $\text{Br}^*$  的  $\beta$  值接近平行跃迁的极限值, 平行跃迁比例达到了 94%, 这说明它主要来自于  $^3Q_0$  态.  $\text{Br}$  的  $\beta$  值明显小于  $\text{Br}^*$ , 该通道来自于平行跃迁和垂直跃迁的比例分别为 68% 和 32%.

### 3.3 氯溴双卤代烷烃分子解离能量分布对烷基支链长度的依赖关系

为了得到氯溴双卤代烷烃分子解离能量分布对烷基支链长度的依赖关系, 本文比较了我们所研究的 1, 4- 氯溴丁烷与前人研究过的其他不同支链的氯溴双卤代烷烃 (氯溴甲烷<sup>[11]</sup>, 1, 2- 氯溴乙烷<sup>[14]</sup>, 1, 3- 氯溴丙烷<sup>[15]</sup>) 在  $\sim 234$  nm 紫外光解动力学. 如图 5 所示, 这里给出了不同支链长度的四种同系物在  $\sim 234$  nm 紫外光解下的能量分布. 从图 5 可以明显发现, 随着支链长度的增加, 可资用能分配到平动能的比例  $f_T$  明显减小. 对于  $\text{Br}^*$  和  $\text{Br}$  两个通道的变换趋势是一致的. 对于  $\text{Br}^*$  通道, 随着支链长度增加,  $f_T$  由氯溴甲烷的 0.54 逐渐减小为 1, 4- 氯溴丁烷的 0.20. 对于  $\text{Br}$  通道, 随着支链长度增加,  $f_T$  由氯溴甲烷的 0.51 逐渐减小为 1, 4- 氯溴丁烷的 0.19.

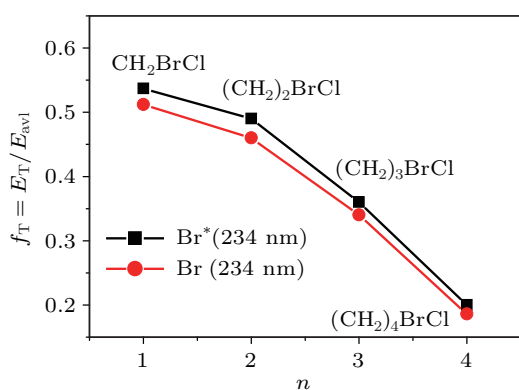


图 5 氯溴双卤代烷烃  $(\text{CH}_2)_n\text{BrCl}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 在  $\sim 234$  nm 紫外光解离平动能所占比例图

由此我们得到了氯溴双卤代烷烃分子解离能量分布对烷基支链长度的依赖关系, 即随着烷基支链长度的增加, 可资用能分配到平动能的比例  $f_T$  呈现减小的趋势. 这种现象首先在碘代烷烃分子的光解中被发现<sup>[29]</sup>. 朱起鹤研究小组在 248 nm 下用旋转脉冲分子束的方法进行碘代烷烃分子光解动力学的研究表明, 随着烷基支链长度增加, 可资用能分配到平动能的比例  $f_T$  由碘甲烷的 0.83 逐渐

减小为碘丙烷的 0.46. 而到碘丁烷时, 它在 266 nm 光解的可资用能分配到平动能的比例  $f_T$  仅剩余约 0.35<sup>[30]</sup>.

随着烷基支链增加, 解离产生碎片的振转自由度增加, 从而导致碎片在解离过程中更多的振转态被激发, 这样碎片的内能便增加. 如 (6) 和 (7) 式所示, 解离的可资用能分配两种途径, 一部分分配做碎片的平动能 ( $E_T$ ), 另一部分分配做碎片的内能 ( $E_{\text{int}}$ ). 随着烷基支链长度的增加, 可资用能分配到内能的比例增加, 分配到平动能的比例 ( $f_T$ ) 便呈现减小的趋势.

## 4 结论

本文选用碘甲烷作为校准分子, 对离子速度成像系统进行测试和校准, 得到碘甲烷分子在 266 nm 解离下产生的 I 原子在不同极板电压下的离子速度影像, 测得我们的离子速度影像装置的放大系数  $N = 1.13$ . 利用该系统研究了 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 下的光解动力学, 分析讨论了解离产生的激发态  $\text{Br}^*$  和基态  $\text{Br}$  的速度和角度分布信息. 实验揭示了 1, 4- 氯溴丁烷  $\sim 234$  nm 光解产生基态和激发态溴原子解离产生通道都是源于 C—Br 键排斥势能面上的快速解离, 而氯原子是通过二次解离产生. 对解离碎片  $\text{Br}^*$  和  $\text{Br}$  离子速度影像的角度分布进行分析, 得到  $\text{Br}^*$  和  $\text{Br}$  的各向异性参数  $\beta$  值分别约为 1.81 和 1.04, 由此计算得到了这两个通道的平行跃迁和垂直跃迁的比例. 另外, 本文还对氯溴甲烷, 1, 2- 氯溴乙烷, 1, 3- 氯溴丙烷和 1, 4- 氯溴丁烷在  $\sim 234$  nm 下的光解动力学进行比较, 分析得到了氯溴双卤代烷烃分子解离能量分布对烷基支链长度的依赖关系, 即随着烷基支链增加, 解离过程中可资用能分布到平动能的部分比例越来越少, 而分配到分子振转自由度上的能量比例越来越高. 这些研究让我们更加深入地认识卤代烷烃分子在紫外光作用下的解离动力学, 为臭氧层的进一步保护提供一定的实验基础和理论依据.

感谢瑞士联邦保罗谢勒研究所高级科学家 Gregor Knopp 博士在本文分析中给予的有用讨论和建议; 本文的实验工作在中科院武汉物理与数学研究所分子光谱实验室完成, 感谢该室全体同仁在实验期间给予的热心帮助.

- [1] Chang J S, Duewer W M 1979 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **30** 443
- [2] Wang D S, Kim M S, Choe J C, Ha T K 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5454
- [3] 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
- [4] Krajnovich D, Butler L J, Lee Y T 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3031
- [5] Butler L J, Hints E J, Shane S F, Lee Y T 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2051
- [6] Tzeng W B, Lee Y R, Lin S M 1994 *Chem. Phys. Lett.* **227** 467
- [7] Stevens J E, Kitchen D C, Waschewsky G C G, Butler L J 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 3179
- [8] Wang G J, Zhang H, Zhu R S, Han K L, He G Z, Lou N Q 1999 *Chem. Phys.* **241** 213
- [9] Xu H F, Liu S L, Ma X X, Dai D X, Xie J C, Sha G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 240 (in Chinese) [徐海峰, 刘世林, 马兴孝, 戴东旭, 解金春, 沙国河 2002 物理学报 **51** 240]
- [10] Rozgonyi T, Gonzalez L 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 11150
- [11] Huang C Q, Wei L X, Yang B, Yang R, Wang S S, Shan X B, Qi F, Zhang Y W, Sheng L S, Hao L Q, Zhou S K, Wang Z Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1083 (in Chinese) [黄超群, 卫立夏, 杨斌, 王思胜, 单晓斌, 齐飞, 张允武, 盛六四, 郝立庆, 周士康, 王振亚 2006 物理学报 **55** 1083]
- [12] Zhou J G, Lau K C, Hassanein E, Xu H F, Tian S X, Jones B, Ng C Y 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 34309
- [13] Li R, Yan B, Zhao S T, Guo Q Q, Lian K Y, Tian C J, Pan S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4130 (in Chinese) [李瑞, 闫冰, 赵书涛, 郭庆群, 连科研, 田传进, 潘宋甫 2008 物理学报 **57** 4130]
- [14] Lee S H, Jung Y J, Jung K H 2000 *Chem. Phys.* **260** 143
- [15] McGivern W S, Li R, Zou P, North S W 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5771
- [16] Lee K S, Paul D, Hong K, Cho Y N, Jung K W, Kim, T K 2009 *Bull. Korean Chem. Soc.* **30** 2962
- [17] Hua L, Shen H, Zhang C, Cao Z, Zhang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 50
- [18] Wei Z, Wang Y, Zheng Q, Zhao Z, Zhang B 2008 *Opt. Commun.* **281** 287
- [19] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [20] Parker D H, Eppink A T J B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 2357
- [21] Liu Y, Tang B, Shen H, Zhang S, Zhang B 2010 *Opt. Express* **18** 5791
- [22] Guo H, Schatz G C 1999 *J. Chem. Phys.* **93** 393
- [23] Jung Y J, Kim Y S, Kang W K, Jung K H 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7187
- [24] Eppink A T J B, Parker D H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 832
- [25] Wentworth W E, George R, Keith H 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 1791
- [26] Jung Y J, Park M S, Kima Y S, Jung K H, Volpp H R 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4005
- [27] Busch G E, Wilson K R 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3638
- [28] Mulliken R S 1940 *J. Chem. Phys.* **8** 382
- [29] Zhu Q H, Cao J R, Wen Y, Zhang J M, Zhong X, Huang Y H, Fang W Q, Wu X J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **144** 486
- [30] Liu Y, Zhang Q, Zhang Y, Zhang R, Wang Y, Zhang B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 830

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

Liu Yu-Zhu<sup>1)2)†</sup> Xiao Shao-Rong<sup>1)</sup> Zhang Cheng-Yi<sup>1)</sup>  
Zheng Gai-Ge<sup>1)</sup> Chen Yun-Yun<sup>1)</sup>

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

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

(Received 19 March 2012; revised manuscript received 1 April 2012)

## Abstract

Depletion of atmospheric ozone layers is more and more serious. Alkyl halides dissociate under the solar UV radiation with the product of free halogen atoms, which greatly damages the ozone layer and is the main culprit for the depletion of ozone layers. In this paper, methyl iodide is chosen as a calibration system of velocity map imaging. Velocity map images of iodine atom I ( $^2P_{3/2}$ ) at different focus voltages are obtained in the dissociation of methyl iodide under an UV radiation of  $\sim 266$  nm by techniques of velocity map imaging and REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization). The magnification factor  $N$  of velocity map imaging system is measured to be 1.13. Photodissociation dynamics of 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl under an UV radiation of  $\sim 234$  nm is investigated on this velocity map imaging system. The speed and angular distributions of the fragments Br( $^2P_{3/2}$ ) and Br\* ( $^2P_{1/2}$ ) atoms in the dissociation are obtained and analyzed. Experimental results suggest that the dissociation of 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl to both Br( $^2P_{3/2}$ ) and Br\* ( $^2P_{1/2}$ ) atoms under an UV radiation of  $\sim 234$  nm happens promptly along the C-Br bond via repulsive surfaces after excitation. The anisotropy coefficient  $\beta$  values are obtained from angular distributions of imaging of the fragments Br ( $^2P_{3/2}$ ) and Br\* ( $^2P_{1/2}$ ) atoms, by which the ratio between perpendicular transition and parallel transition for those two dissociation channels are calculated. In addition, photodissociation mechanisms of CH<sub>2</sub>BrCl, 1, 2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BrCl, 1, 3-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>BrCl and 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl at an UV radiation of  $\sim 234$  nm are compared, and the dependences of dissociation mechanisms of dihalogen alkyl compounds on size of the alkyl radical are obtained.

**Keywords:** 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl, photodissociation, velocity map imaging, system calibration

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

\* Project supported by the Scientific Research Foundation of Technology Support Program of Jiangsu Province (Grant No. BE2010733), and the Nanjing University of Information Science & Technology (Grant No. 20110424).

† E-mail: yuzhu.liu@psi.ch