

高电荷态离子碰撞诱导氟甲烷分子三价离子解离*

谭旭¹⁾ 房凡¹⁾ 张煜^{2)†} 孙德昊¹⁾ 吴怡娇¹⁾
殷浩¹⁾ 孟天鸣¹⁾ 屠秉晟¹⁾ 魏宝仁^{1)‡}

1) (复旦大学现代物理研究所, 核物理与离子束应用教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (嘉兴大学机械工程学院, 嘉兴 314001)

(2025年8月15日收到; 2025年9月1日收到修改稿)

研究分子的碎裂机制以及碎片的动能分布, 有助于理解其在等离子体物理、生物组织的辐射损伤和星际化学等方面的重要作用. 本文利用冷靶反冲离子动量谱仪开展了 3 keV/u 的 Ar^{8+} 离子束与氟甲烷气体分子束的碰撞实验, 聚焦 CH_3F^{3+} 离子 C—F 键和 C—H 键断裂后形成 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 这一三体碎裂通道, 测得 3 个碎片离子的三维动量. 借助离子-离子动能谱、Newton 图和 Dalitz 图展示碎片的动能与动量关联, 分析了 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道的解离机制. 研究发现, 该通道存在协同碎裂以及通过中间体 CH_2F^{2+} 顺序碎裂两种解离方式, 其中协同碎裂占主导地位. 此外, 实验上观测到两种不同动力学特征的协同碎裂过程, 表明 CH_3F^{3+} 离子中 H 原子可以具有不同的化学环境. 这可能是由于分子异构化产生不同分子构型或者 Jahn-Teller 效应使得分子产生不同 C—H 键所致.

关键词: 氟甲烷, 电离解离, 三体碎裂, 冷靶反冲离子动量谱仪**PACS:** 34.80.Gs, 34.80.Ht**DOI:** 10.7498/aps.74.20251099**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251099

1 引言

分子碎裂是物理化学中基础反应过程之一. 近年来, 分子或分子离子的碎裂动力学研究受到广泛关注. 该研究有助于揭示分子的结构和解离过程的动力学, 可以为等离子体物理、星际化学和生物组织的辐射损伤等领域提供基本知识^[1-5]. 与高能辐射(如离子、电子和强激光场)相互作用后, 分子被电离, 进一步地可发生解离^[6,7]. 从反应机理角度来看, 电离后的分子碎裂可分为直接解离和间接解离两种途径. 前者直接生成碎片离子, 后者则经历异构化、原子迁移等过程后发生解离^[8]. 分子解离后,

其多余的内能转化为碎片的动能, 即动能释放(kinetic energy release, KER). 根据产生碎片的数目, 分子解离可分为两体、三体或多体解离. 其中, 三体碎裂涉及至少两个化学键的断裂, 存在协同或顺序解离机制. 协同碎裂中两个化学键同时断裂, 而顺序碎裂中两个化学键先后断裂. 实验上通过离子-离子符合测量技术结合 Dalitz 图和 Newton 图, 分析碎片动量关联可以有效区分这两种机制^[9,10]. 理论上则主要依托分子动力学模拟和反应路径等理论计算对碎裂机制进行阐释^[7,11]. 目前, SO_2 , CH_3Cl 和 OCS 等众多小分子三体碎裂已被深入研究^[8,12-15], 揭示了分子丰富多样的解离机制. 特别地, 在 SO_2 , C_2H_2 等分子^[16,17]的研究中还报道

* 国家自然科学基金(批准号: 12374227, 12104185)、国家重点研发计划(批准号: 2022YFA1602504)和嘉兴市青年科技人才专项(批准号: 2024AY40007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zyclay@outlook.com

‡ 通信作者. E-mail: brwei@fudan.edu.cn

了一种涉及分子内异构的三体碎裂机制.

氟甲烷 (CH_3F) 作为一种简单有机氟化物, 在分子光谱学和行星大气化学等领域具有重要研究价值. 其 C—F 键的高极性 (键能约 485 kJ/mol) 和分子不对称性使其在红外和微波波段呈现复杂的光谱特征, 因此氟甲烷是验证量子化学计算方法和光谱模拟技术的理想模型^[18].

迄今为止, 激光、电子和高电荷态离子作用下甲基卤代物分子碎裂的研究已有一些报道, 揭示了分子碎裂中涉及的氢迁移、氢漫游及分子异构化等特殊过程^[19–22]. Ma 等^[23] 通过飞秒激光诱导 CH_3Cl 库仑爆炸实验, 观测到由质子迁移导致的多种碎裂通道, 证实激光波长对迁移路径有调控作用. Kokkonen 等^[24] 则聚焦于 CH_3Cl 分子在 Cl 2p 内壳层激发下的解离与重组动力学, 重点关注 HCl^+ 碎片离子的形成机制. 结合电子-离子符合实验和量子化学计算, 揭示了激发态分子通过共振俄歇衰变诱导的氢迁移过程, 最终形成稳定的 HCl^+ 离子. Masuoka 和 Koyano^[25] 利用同步辐射光源和飞行时间质谱仪, 采用光离子-光离子符合方法, 在 20—110 eV 光子能量范围内 CH_3F 的单双解离光电离过程中, 观测到 CH_3F^{2+} 的十种解离通道, 其中包括 C—H/C—F 键断裂和氢重排反应, 揭示了其与电子态的关联特性. 这些研究为理解甲基卤代物分子解离提供了重要参考.

本文利用冷靶反冲离子动量谱仪 (cold target recoil ion momentum spectroscopy, COLTRIMS) 开展了 3 keV/u 的 Ar^{8+} 离子束与氟甲烷分子的碰撞实验, 重点研究氟甲烷三价离子断裂 C—H 键和 C—F 键的三体碎裂机制, 助力揭示高电荷态离子作用下氟甲烷的碎裂动力学, 为甲基卤代物分子相关研究提供实验数据, 丰富对分子碎裂机制的认识.

2 实验方法

本实验在复旦大学 150 kV 高电荷态离子碰撞平台上完成. 该装置可开展高电荷态离子与原子分子作用中的电荷交换过程及分子碎裂过程研究, 详细介绍可参考文献^[26]. 碰撞平台由电子回旋共振 (electron cyclotron resonance, ECR) 离子源、冷靶反冲离子动量谱仪以及束流输运系统组成. ECR 离子源为 14.5 GHz 全永磁离子源, 产生的离子束

经过 90° 二极磁铁筛选得到 3 keV/u Ar^{8+} 离子束. 离子束经过 45° 磁铁偏转后进行限束和准直, 束径约为 1 mm 的离子束进入 COLTRIMS 碰撞腔室. 将 1 bar (1 bar = 10^5 Pa) 高纯氟甲烷气体通过喷嘴注入碰撞腔室, 形成的超声速气体束与离子束垂直交叉碰撞.

碰撞产生的反冲离子由 100 V/cm 的均匀电场引出和加速, 最终投射到位置灵敏探测器上. 该引出场可完全收集动能小于等于 10.0 eV 的单电荷离子, 本实验中 H^+ 的最高初动能约为 9.6 eV, 因此可以实现离子的完全收集. 位置灵敏探测器由微通道板和延迟线阳极组成, 具有良好的时间和位置分辨以及多击响应的优点, 安装在飞行时间谱仪的末端, 记录离子到达探测器上的时间以及二维位置信息. 散射离子由散射端探测器收集, 不同价态的散射离子被平行板静电分析器电场分开. 通过测得的反冲离子飞行时间和位置信息, 可以反推得到产物离子的初始三维动量, 进而获得通道的动能释放. 本实验中, 使用的多重符合测量技术可以探测、存储每个反应事件中多个离子的信息. 通过分析离子之间的动量关联和能量关联, 解析分子的碎裂机制. 另外, 在相同的实验条件下, 已利用 N_2^{2+} 的库仑爆炸过程对谱仪的动量测量进行了标定. 为了排除电子学采集系统的随机符合事件, 将质心系下 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道中 3 个碎片离子各个方向的动量之和限制在 ± 15 a.u. 之间.

3 结果与讨论

Ar^{8+} 离子与氟甲烷分子碰撞产生的 CH_3F^{3+} 可通过多种碎裂通道 (两体、三体或更多体通道) 进行解离. 利用碎片离子的飞行时间符合谱, 可以识别出具体通道. 图 1 为 CH_3F^{3+} 碎裂后的三离子飞行时间符合谱, 横坐标为第 1 个和第 2 个离子的飞行时间之和 ($\text{TOF}_1 + \text{TOF}_2$), 纵坐标为第 3 个离子的飞行时间 (TOF_3), 横纵坐标对应的离子已在图中标出. 依据此符合谱可挑选出 CH_3F^{3+} 发生完全库仑爆炸的事件 (碎片为 3 个离子, 所有碎片皆可被探测). 图 1 中黑色圆圈标识的符合岛即对应于本文所关注的 CH_3F^{3+} 的三体完全库仑爆炸通道 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$. 左侧两个符合岛对应 CH_3F^{3+} 其他多体碎裂通道, 产物中包含中性碎片.

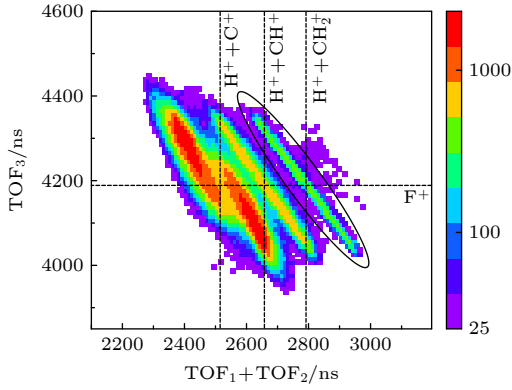
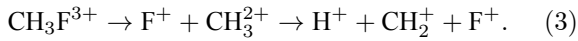
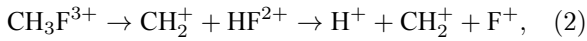
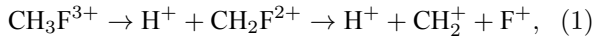
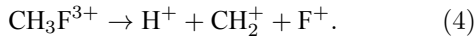

 图 1 CH_3F^{3+} 离子解离的三离子 TOF 符合谱

Fig. 1. Coincidence TOF map of CH_3F^{3+} dissociation involving three ionic fragments.

三体碎裂过程一般较为复杂,同一通道可能涉及多种碎裂路径,而不同碎裂路径影响碎片离子的能量分配.根据分子化学键断裂的顺序和方式,产物碎片可能来自于两个键同时断裂的协同碎裂过程,也可能来自包含中间体的顺序解离过程.对本研究关注的通道,顺序碎裂意味着 C—H 键和 C—F 键依次断裂,根据第一步出射离子和中间体离子的类型,又分为以下 3 种途径:



协同碎裂过程中两键同时断裂:



Newton 图是分析三体解离运动学信息的有效工具,可以清楚地呈现出分子离子三体碎裂通道中各碎片产物动量间的角度关系.为了揭示 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道的解离机制,首先作出该通道的 Newton 图,如图 2 所示.图中将第 1 个碎片离子的归一化动量矢量 \mathbf{P}_{H^+} 作为参考固定在 X 轴正方向上,并用沿 X 轴正方向长度为一个单位的箭头表示.将 CH_2^+ 离子的动量矢量 $\mathbf{P}_{\text{CH}_2^+}$ 分布在 X 轴上半部分, F^+ 离子的动量矢量 \mathbf{P}_{F^+} 分布在 X 轴下半部分. CH_2^+ 和 F^+ 离子的坐标 $(x_{\text{C}}, y_{\text{C}})$ 与 $(x_{\text{F}}, y_{\text{F}})$ 代表其分别平行和垂直于 \mathbf{P}_{H^+} 的约化动量.可以得到:

$$\begin{aligned} x_{\text{C}} &= -\frac{\mathbf{P}_{\text{H}^+} \cdot \mathbf{P}_{\text{C}^+}}{|\mathbf{P}_{\text{H}^+}|}, & y_{\text{C}} &= \sqrt{|\mathbf{P}_{\text{C}^+}|^2 - x_{\text{C}}^2}, \\ x_{\text{F}} &= -\frac{\mathbf{P}_{\text{H}^+} \cdot \mathbf{P}_{\text{F}^+}}{|\mathbf{P}_{\text{H}^+}|}, & y_{\text{F}} &= \sqrt{|\mathbf{P}_{\text{F}^+}|^2 - x_{\text{F}}^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

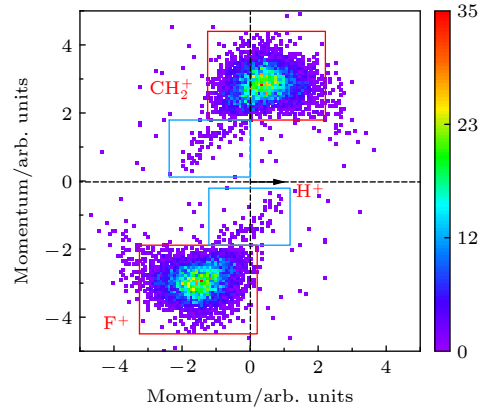

 图 2 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道的 Newton 图

Fig. 2. Newton diagrams of $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ channel.

图 2 中, X 轴的上方和下方存在事件分布较为集中的区域(红色框内所示),该区域内计数较高的事件对应的碎片离子动量范围分布较窄,符合协同碎裂过程的特征,因此将这部分事件归于协同碎裂^[27].此类事件中, H^+ 动量较小,而 CH_2^+ 和 F^+ 以近似相等的动量出射,出射方向夹角约为 163.7° .协同碎裂过程中化学键同时断裂时,碎片产物的出射角度在碎裂过程中一般不发生改变,因而能够反映碎裂前母离子的几何结构信息.在 CH_2^+ 和 F^+ 动量分布中还存在一个计数较少的区域(蓝色框内所示),呈圆弧状结构,这是顺序解离的典型特征,对应于产生中间体 CH_2F^{2+} 的顺序解离过程,即途径 (1).氟甲烷三价分子离子在第 1 步中形成 H^+ 和中间体 CH_2F^{2+} ,两者动量大小相同.第 2 步中, CH_2F^{2+} 一边旋转一边碎裂成 CH_2^+ 和 F^+ ,因此使得两碎片在 Newton 图中的动量分布呈现为圆弧状. CH_2^+ 和 F^+ 的动量来源于两部分,第 2 步库仑爆炸获得的动量以及从中间体中继承的动量.第 2 步碎裂中两碎片离子质量相近且动量相互关联,因此从中间体中传递到 CH_2^+ 和 F^+ 的动量差异小,导致上下两个圆弧的圆心距离较近(两圆心横坐标接近 -0.5).由于 CH_2F^{2+} 中间体的寿命相对其转动周期较短,因而旋转角度有限,造成 CH_2^+ 和 F^+ 的动量在 Newton 图中的分布并非一个完整的半圆环.

Newton 图初步表明 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道以协同碎裂方式解离为主,同时存在产生中间体 CH_2F^{2+} 的顺序碎裂过程,两种碎裂方式的计数比例大约为 37:1.但在 Newton 图中协同碎裂区域分布较大,可能包含不同的结构.为了更细致地研究碎片之间的关联以及对应的解离机制,进一步绘制了所

有事件中 H^+ , CH_2^+ , F^+ 三个离子的动能关联谱.

图 3 为 CH_2^+ 离子和 F^+ 离子的动能关联谱. 可以看出, 两离子的动能关联谱分布在 3 个区域中. 左下方计数较少的事件 (A 区域, 黑色框), 碎片动能 (KE) 小于 5 eV, 经数据分析确认这部分和牛顿图中圆弧状结构来自同一事件. 而牛顿图中计数密集区域对应的事件在碎片动能关联谱中分成了两部分. 绝大部分事件集中分布在 KE 为 6—8 eV 范围内 (C 区域, 蓝色框), 另有一部分事件分布在 KE 为 5 eV 左右 (B 区域, 红色框). 对于顺序碎裂途径 (1), 第 2 步碎裂过程中 CH_2^+ 和 F^+ 动量大小相等、方向相反, 因此, CH_2^+ 和 F^+ 离子的最终动量呈负相关, CH_2^+ 动量增大则 F^+ 动量减小, 动能关系亦是如此. 这与 A 区域分布特征十分吻合. B 和 C 区域内事件分布较为集中, 两个离子动能呈正相关, 与协同碎裂过程中碎片离子因库仑排斥作用动量或动能同时增大的特点相符, 因此它们都属于协同碎裂过程. 虽然同为协同碎裂过程, 但碎片却具有不同的动力学特征. 为了深入理解这一现象, 揭示 B, C 两区域对应事件的完整动力学特征, 接下来分别绘制 A, B, C 区域对应事件的 Dalitz 图和 KER 分布.

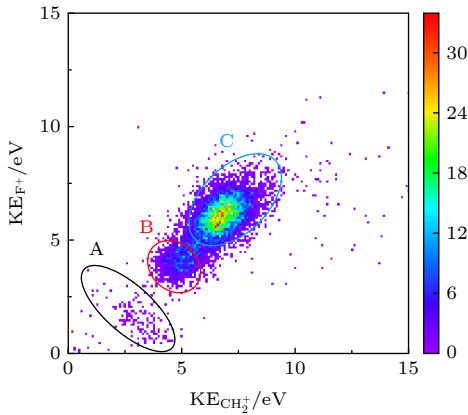


图 3 CH_2^+ 离子和 F^+ 离子的动能关联谱

Fig. 3. Kinetic energy correlation spectra of CH_2^+ ions and F^+ ions.

Dalitz 图是一个二维的相空间密度图, 在粒子物理领域被广泛地用于可视化三粒子的衰变信息 [28–31]. 根据动量守恒和质量守恒定律, 3 个碎片产物的动量关联及相对大小关系能够通过 Dalitz 图清晰地展现出来. 图 4(a)—(c) 分别展示了图 3 中 A, B, C 三个区域对应事件的 Dalitz 图. 将坐标 (X, Y) 设置为产物碎片约化动能 ε_i 的函数,

$\sum_i \varepsilon_i = 1$, 其中 $i = 1, 2, 3$ 代表同一碎裂事件中的第 i 个产物. ε_i, X, Y 分别定义为

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \frac{p_i^2}{\sum_i p_i^2}, \\ X &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = \frac{p_2^2 - p_1^2}{\sqrt{3} \sum_i p_i^2}, \\ Y &= \varepsilon_3 - \frac{1}{3} = \frac{p_3^2}{\sum_i p_i^2} - \frac{1}{3}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 p_i 表示第 i 个碎片离子的动量. 通过 (6) 式可以将 3 个碎片离子的动量关联信息展示在二维平面上. 在碎裂过程中, 动量守恒定律要求所有数据点必须位于正切于等边三角形的一个单位圆内. 内切圆内每一个数据点到三角形三边的距离分别为 3 个碎片产物的约化动能 ε_i , 代表碎片离子的相对动量大小.

如图 4(a) 所示, 图 3 中 A 区域事件的 Dalitz 图呈现出斜条状的分布, 几乎与三角形的 H^+ 边平行, 说明 H^+ 的相对动量大小不受另外两个碎片离子的影响, 这是顺序碎裂的典型特征. Dalitz 图中未观察到平行于 CH_2^+ 和 F^+ 边的事件分布, 表明 CH_3F^{3+} 离子的顺序碎裂过程只存在产生 CH_2F^{2+} 中间体的途径 (1), 不存在产生 HF^{2+} 中间体的途径 (2) 和 CH_3^{2+} 中间体的途径 (3). 途径 (2) 涉及 C—H 键、C—F 键的断裂以及新的化学键形成, 需要 H, F 原子结合产生 HF^{2+} . 与仅有化学键直接断裂的途径 (1) 相比, 途径 (2) 可能更难发生. 此外, 改变 C—H 或 C—F 键长, 利用 CASSCF/cc-pVTZ 方法对 CH_3F^{3+} 基态势能曲线进行刚性扫描发现, CH_3F^{3+} 解离为 $H^+ + CH_2F^{2+}$ 具有近乎排斥态的势能曲线, 而解离为 $F^+ + CH_3^{2+}$ 的势能曲线中则存在势垒. 这表明途径 (1) 中 C—H 键先断裂很可能比途径 (3) 中 C—F 键先断裂更为容易. 如图 4(b), (c) 所示, 图 3 中 B 和 C 区域的 Dalitz 图事件分布非常集中. 虽然两部分事件都对应于协同碎裂过程, 但 Dalitz 图中碎片离子的动量关联有所差别, 即 B 区域的事件分布相对偏左下, C 区域的事件分布相对偏右上. 这意味着 B 区域所对应的协同碎裂过程中将更多的动量分配到了 H^+ 上, 而在 C 区域的协同碎裂过程中 CH_2^+ 和 F^+ 获得了较大动量.

B, C 区域对应事件的动力学特征差异也体现在它们的 KER 分布上. 图 5 为图 3 中 A, B, C 三个区域对应通道的 KER 分布以及所有事件总的

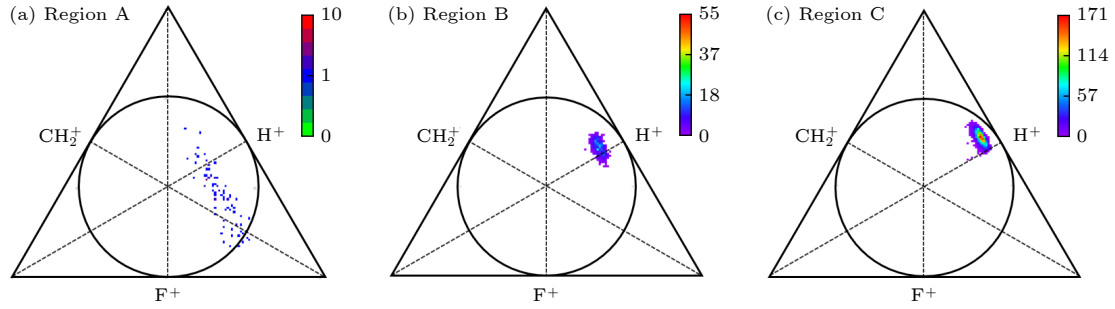


图 4 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道的 Dalitz 图, 其中 (a), (b), (c) 分别为图 3 中 A, B 和 C 区域中的碎裂事件

Fig. 4. Dalitz diagrams of $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ channel, (a), (b), (c) corresponding to fragmentation events in regions A, B, and C of Fig. 3, respectively.

KER 分布. C 区域对总 KER 分布贡献最大, 3 个区域事件计数的占比分别约为 1.7%, 20.3% 和 78.0%. 总 KER 分布范围为 15—30 eV, 峰值在 22.3 eV 左右. A, B, C 区域的 KER 分布峰值呈现依次增大的趋势, 分别为 18.4, 20.0 和 22.4 eV. 为了更细致地对 B, C 两区域的动力学差异进行定量分析, 填充了在 HF^{2+} 质心参考系下 (假设 CH_3F^{3+} 先解离为 HF^{2+} 和 CH_2^+), H^+ 和 F^+ 的动能之和 $\text{KER}_{\text{HF}^{2+}}$ 与 CH_2^+ 和 H^+ 之间夹角 $\theta_{\text{CH}_2^+, \text{H}^+}$ 的关联谱. 如图 6 所示, B, C 两区域分别对应图中红色和蓝色圈内事件, $\text{KER}_{\text{HF}^{2+}}$ 峰值分别为 3.4 eV, 4.8 eV, $\theta_{\text{CH}_2^+, \text{H}^+}$ 峰值分别在 90° 和 70° 左右. 这表明相比于 B 区域事件, C 区域事件中 H^+ 更靠近 CH_2^+ 离子, 相应的 KER 也更大. 根据 B, C 区域所对应事件的 Dalitz 图、KER 分布以及碎片关联角分布的明显差别, 可以判断它们是两种不同的协同碎裂过程. 协同碎裂过程中分子母离子化学键同时断裂, 解离所需时间较短, 约为几十至几百飞秒. 对于上

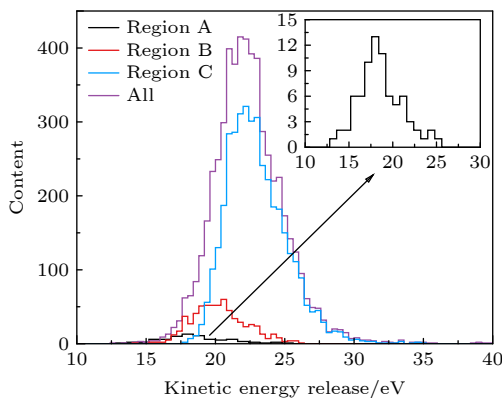


图 5 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 通道所有事件以及图 3 中不同区域事件的 KER 谱

Fig. 5. KER spectra for all events of $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ channel and events in different regions of Fig. 3.

述在一个通道中同时存在两种协同碎裂过程的情况, 可以做出以下推测: 由于 Jahn-Teller 效应使得分子产生不同 C—H 键或者分子异构化产生不同分子构型, 母离子 CH_3F^{3+} 中的 H 原子具有不同的化学环境.

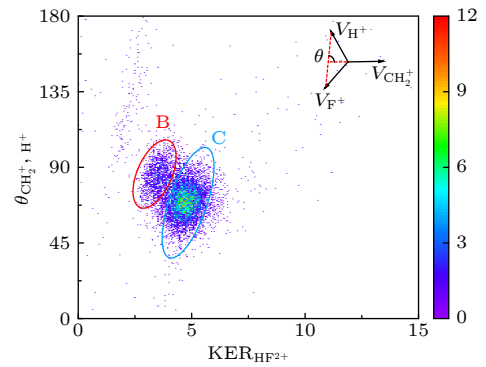


图 6 $\text{KER}_{\text{HF}^{2+}}$ 和 $\theta_{\text{CH}_2^+, \text{H}^+}$ 的关联谱

Fig. 6. Correlation spectrum of $\text{KER}_{\text{HF}^{2+}}$ and $\theta_{\text{CH}_2^+, \text{H}^+}$.

Jahn-Teller 效应存在于多种分子和离子中 [10,32–34], 是一种具有简并电子态的分子或离子发生几何结构畸变的电子效应 [35,36]. 这种简并使分子原本的对称构型不稳定, 产生特定且强烈的电子-振动 (声子) 相互作用, 在某些情况下引起结构相变, 从而消除简并、降低分子的对称性和能量 [37–40]. 利用密度泛函方法在 B3LYP 泛函和 aug-cc-pVTZ 基组的计算水平下对氟甲烷分子以及氟甲烷二价离子结构进行优化发现, 氟甲烷分子中 3 个 H 原子全同, 3 个 C—H 键处于相同环境, 键长均为 1.089 Å. 然而被电离后的分子二价离子却出现了两种类型的 C—H 键, 具有不同的键长和键角等结构参数, C—H 键长分别为 1.133 Å, 1.502 Å. 类似的情况也发生在 $\text{CH}_3\text{Cl}^{2+}$ 离子的结构优化中 [10]. 根据以上理论计算结果猜测, 氟甲烷分子与 Ar^{8+} 离子碰撞

后被电离形成的 CH_3F^{3+} 离子可能由于 Jahn-Teller 效应导致其对称性降低, 使得分子离子中存在至少两种 C—H 键, 具有不同的键长、键角. 当 CH_3F^{3+} 离子中 C—F 键和具有不同结构参数的 C—H 键同时断裂时, 则会导致不同的动能释放以及不同的碎片动量关联, 由此形成两种不同的协同碎裂过程.

此外, 分子异构化也可以改变分子的结构. 目前已有大量研究表明分子可以通过超快的氢原子迁移等机制形成不同构型的异构体^[41–44], 从而产生具有不同化学环境的 H 原子. Duflo 等^[45] 和 Das 等^[19] 的理论计算表明 $\text{CH}_3\text{Cl}^{2+}$ 具有多种异构体, 某些异构体中 H 原子甚至可以迁移到 Cl 原子一侧. Matsubara^[46] 利用量子化学计算和分子动力学模拟方法研究了强激光场作用下甲基卤化物 (CH_3X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 的电离解离和氢原子迁移机制, 证实了氟甲烷二价阳离子可以产生由于氢原子迁移导致的异构体. 由此可推测, 本工作中观察到的 CH_3F^{3+} 离子两种不同的协同碎裂过程, 可能是 Ar^{8+} 离子与氟甲烷分子碰撞产生了不同的 CH_3F^{3+} 离子异构体解离产生的.

CH_3F^{3+} 离子两种协同碎裂过程的事件计数存在较大区别, 比例约为 1:4. 图 3 中 C 区域的事件更多, 说明其对应的协同碎裂过程更容易发生、B 区域对应的协同碎裂过程更难发生. 这可能与 Jahn-Teller 效应使得分子产生的 C—H 键具有不同键能或者 CH_3F^{3+} 离子不同异构体产生的难易程度有关. 对 CH_3F^{3+} 离子开展针对性的量化计算, 有助于进一步解析两种协同碎裂过程的产生机制. 本工作揭示了两种协同碎裂过程的动力学参数和特征, 可为理论计算提供重要参考.

4 结 论

本工作基于冷靶反冲离子动量谱仪, 开展 Ar^{8+} 离子束和氟甲烷分子的碰撞实验, 研究了 CH_3F^{3+} 碎裂成 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$ 这一三体碎裂通道. 利用 Newton 图、动能关联谱和 Dalitz 图清晰地展现出碎片离子之间不同的动能关联或动量关联特征, 从而获悉 CH_3F^{3+} 的三体解离机制.

研究表明, 该通道大部分事件源于协同碎裂过程, 少部分事件来自顺序碎裂过程. 在顺序碎裂过程中, 首先出射 H^+ , 形成 H^+ 和中间体 CH_2F^{2+} , 然后中间体进一步碎裂成 CH_2^+ 和 F^+ . 实验上并未观

察到 CH_3F^{3+} 通过生成 HF^{2+} , CH_3^{2+} 中间体从而顺序解离产生 $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{F}^+$. 研究还发现协同碎裂过程分为两种类型, 相应的碎片离子具有不同的动力学特征, 表明 CH_3F^{3+} 可具有不同的 C—H 键. 这可能源于 Jahn-Teller 效应导致 CH_3F^{3+} 分子构型具有两种 C—H 键, 或者碰撞产生的 CH_3F^{3+} 具有不同的分子异构体 (如氢迁移导致的氟甲烷三价离子异构体). 本工作说明了 Jahn-Teller 效应或分子异构化等特殊过程在分子解离动力学中的重要作用, 为甲基卤代物分子的碎裂机制研究提供新的参考. 后续可针对两种协同碎裂开展进一步的理论研究, 厘清产生机制.

参考文献

- [1] Thissen R, Witasse O, Dutuit O, Wedlund C S, Gronoff G, Liliensten J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18264
- [2] Reiter D, Janev R K 2010 *Contrib. Plasma Phys.* **50** 986
- [3] Wheatley A K, Juno J A, Wang J J, Selva K J, Reynaldi A, Tan H X, Lee W S, Wragg K M, Kelly H G, Esterbauer R, Davis S K, Kent H E, Mordant F L, Schlub T E, Gordon D L, Khoury D S, Subbarao K, Cromer D, Gordon T P, Chung A W, Davenport M P, Kent S J 2021 *Nat. Commun.* **12** 1162
- [4] Ren X G, Wang E L, Skitnevskaya A D, Trofimov A B, Gokhberg K, Dorn A 2018 *Nat. Phys.* **14** 1062
- [5] Price S D, Roithová J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18251
- [6] Matsika S, Spanner M, Kotur M, Weinacht T C 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 12796
- [7] Ren B H, Ma P F, Zhang Y, Wei L, Han J, Xia Z H, Wang J R, Meng T M, Yu W D, Zou Y M, Yang C L, Wei B R 2022 *Phys. Rev. A* **106** 012805
- [8] Lin K, Hu X Q, Pan S Z, Chen F, Ji Q Y, Zhang W B, Li H X, Qiang J J, Sun F H, Gong X C, Li H, Lu P F, Wang J G, Wu Y, Wu J 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3129
- [9] Zhang Z Q, Yan S C, Tao C Y, Yu X, Zhang S F, Ma X W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 063401 (in Chinese) [张紫琪, 闫顺成, 陶琛玉, 余璇, 张少锋, 马新文 2025 物理学报 **74** 063401]
- [10] Das R, Bhojani A K, Madhusudhan P, Nimma V, Bhardwaj P, Singh D K, Kushawaha R K 2025 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **58** 045603
- [11] Wang E L, Shan X, Chen L, Pfeifer T, Chen X J, Ren X G, Dorn A 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 2785
- [12] Zhang Y, Jiang T, Wei L, Luo D, Wang X, Yu W, Hutton R, Zou Y, Wei B 2018 *Phys. Rev. A* **97** 022703
- [13] Wei B, Zhang Y, Wang X, Lu D, Lu G C, Zhang B H, Tang Y J, Hutton R, Zou Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 124303
- [14] Wang B, Han J, Zhu X L, Wei L, Ren B H, Zhang Y, Yu W D, Yan S C, Ma X W, Zou Y M, Chen L, Wei B R 2021 *Phys. Rev. A* **103** 042810
- [15] Rajput J, Severt T, Berry B, Jochim B, Feizollah P, Kaderiya B, Zohrabi M, Ablikim U, Ziaee F, Raju K P, Rolles D, Rudenko A, Carnes K D, Esry B D, Ben-Itzhak I 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 103001
- [16] Burger C, Kling N G, Siemering R, Alnaser A S, Bergues B, Azzeer A M, Moshhammer R, de Vivie-Riedle R, Kübel M,

- Kling M F 2016 *Faraday Discuss.* **194** 495
- [17] Hishikawa A, Matsuda A, Takahashi E J, Fushitani M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084302
- [18] Müller H S P, Schlöder F, Stutzki J, Winnewisser G 2005 *J. Mol. Struct.* **742** 215
- [19] Das R, Pandey D K, Soumyashree S, Madhusudhan P, Nimma V, Bhardwaj P, Muhammed S K M, Singh D K, Kushawaha R K 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 18306
- [20] Townsend D, Lahankar S A, Lee S K, Chambreau S D, Suits A G, Zhang X, Rheinecker J, Harding L B, Bowman J M 2004 *Science* **306** 1158
- [21] Nakai K, Kato T, Kono H, Yamanouchi K 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 181103
- [22] Castrovilli M C, Trabattoni A, Bolognesi P, O'Keeffe P, Avaldi L, Nisoli M, Calegari F, Cireasa R 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 6012
- [23] Ma P, Wang C C, Li X K, Yu X T, Tian X, Hu W H, Yu J Q, Luo S Z, Ding D J 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 244305
- [24] Kokkonen E, Vapa M, Bučar K, Jänkälä K, Cao W, Žitnik M, Huttula M 2016 *Phys. Rev. A* **94** 033409
- [25] Masuoka T, Koyano I 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 909
- [26] Ma P F, Wang J R, Zhang Z X, Meng T M, Xia Z H, Ren B H, Wei L, Yao K, Xiao J, Zou Y M, Tu B S, Wei B R 2023 *Nucl. Sci. Tech.* **34** 156
- [27] Neumann N, Hant D, Schmidt L Ph H, Titze J, Jahnke T, Czasch A, Schöffler M S, Kreidi K, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Dörner R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 103201
- [28] Walsh N, Sankari A, Laksman J, Andersson T, Oghbaie S, Afaneh F, Månsson E P, Gisselbrecht M, Sorensen S L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 18944
- [29] Zhou J Q, Li Y T, Wang Y Y, Jia S K, Xue X R, Yang T, Zhang Z, Dorn A, Ren X G 2021 *Phys. Rev. A* **104** 032807
- [30] Ma C, Xu S Y, Zhao D M, Guo D L, Yan S C, Feng W T, Zhu X L, Ma X W 2020 *Phys. Rev. A* **101** 052701
- [31] Yan S, Zhu X L, Zhang P, Ma X, Feng W T, Gao Y, Xu S, Zhao Q S, Zhang S F, Guo D L, Zhao D M, Zhang R T, Huang Z K, Wang H B, Zhang X J 2016 *Phys. Rev. A* **94** 032708
- [32] Pearson R G 1975 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **72** 2104
- [33] Bersuker I B 2001 *Chem. Rev.* **101** 1067
- [34] Bersuker I B 2021 *Chem. Rev.* **121** 1463
- [35] Wörner H J, Merkt F 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6404
- [36] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **161** 220
- [37] Matselyukh D, Svoboda V, Wörner H J 2025 *Nat. Commun.* **16** 6540
- [38] Wang J G, Dong B W, Zhang M, Deng Y K, Jian X P, Li Z, Liu Y Q 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 10443
- [39] Kugel' K I, Khomskii D I 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 231
- [40] O'Brien M C, Chancey C C 1993 *Am. J. Phys.* **61** 688
- [41] Zhou J Q, Wu L, Belina M, Skitnevskaya A D, Jia S K, Xue X R, Hao X T, Zeng Q R, Ma Q B, Zhao Y T, Li X K, He L H, Luo S Z, Zhang D D, Wang C C, Trofimov A B, Slavíček P, Ding D J, Ren X G 2025 *Nat. Commun.* **16** 5838
- [42] Zhao X N, Zhang X Y, Liu H, Ma P, Li X K, Wang C C, Luo S Z, Ding D J 2025 *Phys. Rev. A* **111** 053106
- [43] Zhou J Q, Belina M, Jia S K, Xue X R, Hao X T, Ren X G, Slavíček P 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10603
- [44] Yuan H, Gao Y, Yang B, Gu S F, Lin H, Guo D L, Liu J L, Zhang S F, Ma X W, Xu S Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 193002
- [45] Dufflot D, Robbe J M, Flament J P 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10571
- [46] Matsubara T 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 4801

Dissociation of fluoromethane trication induced by highly charged ion collisions*

TAN Xu¹⁾ FANG Fan¹⁾ ZHANG Yu^{2)†} SUN Dehao¹⁾ WU Yijiao¹⁾
 YIN Hao¹⁾ MENG Tianming¹⁾ TU Bingsheng¹⁾ WEI Baoren^{1)‡}

¹⁾ (*Key Laboratory of Nuclear Physics and Ion Beam Application of the Ministry of Education, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

²⁾ (*College of Mechanical Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China*)

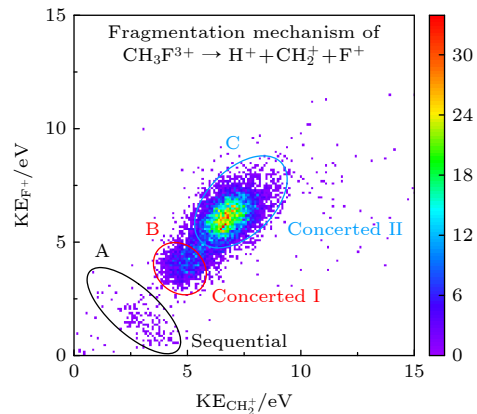
(Received 15 August 2025; revised manuscript received 1 September 2025)

Abstract

Investigating molecular fragmentation mechanisms and the kinetic energy distributions of fragments can offer crucial insights into their roles in plasma physics, radiation-induced damage in biological tissues, and interstellar chemistry. In this study, we conduct the experiments on collision between 3 keV/u Ar⁸⁺ ions and CH₃F molecules by using a cold target recoil ion momentum spectrometer (COLTRIMS).

We focus on the three-body fragmentation channel H⁺+CH₂⁺+F⁺ resulting from C—F and C—H bond cleavage in CH₃F³⁺ ions, and measure the three-dimensional momentum vectors of all fragment ions. The fragmentation mechanism involved is analyzed using ion-ion kinetic energy correlation spectra, Newton diagrams, Dalitz plots, and other correlation spectra.

Our results reveal two different dissociation mechanisms for the H⁺+CH₂⁺+F⁺ channel, i.e. concerted fragmentation and sequential fragmentation, with the former one being dominant. In the sequential fragmentation process, H⁺ and the intermediate CH₂F²⁺ are firstly formed, followed by further fragmentation of the intermediates into CH₂⁺ and F⁺. No sequential pathways involving HF²⁺ or CH₃⁺ intermediates are identified. Furthermore, we observe two types of concerted fragmentation processes with different dynamical characteristics, suggesting that hydrogen atoms in CH₃F³⁺ may occupy different chemical environments. This phenomenon can originate from either molecular isomerization producing different structural geometries or the Jahn-Teller effect leading to inequivalent C—H bonds. This study reveals the three-body dissociation dynamics of CH₃F³⁺ induced by highly charged ion collisions, highlighting the significant role of the Jahn-Teller effect or molecular isomerization in the ionic dissociation of polyatomic molecules.



Keywords: fluoromethane, dissociative ionization, three-body fragmentation, cold target recoil ion momentum spectrometer

PACS: 34.80.Gs, 34.80.Ht

DOI: 10.7498/aps.74.20251099

CSTR: 32037.14.aps.74.20251099

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374227, 12104185), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602504), and the Young Sci-Tech Talent Special Program of Jiaying, China (Grant No. 2024AY40007).

† Corresponding author. E-mail: zyclay@outlook.com

‡ Corresponding author. E-mail: brwei@fudan.edu.cn



高电荷态离子碰撞诱导氟甲烷分子三价离子解离

谭旭 房凡 张煜 孙德昊 吴怡娇 殷浩 孟天鸣 屠秉晟 魏宝仁

Dissociation of fluoromethane trication induced by highly charged ion collisions

TAN Xu FANG Fan ZHANG Yu SUN Dehao WU Yijiao YIN Hao MENG Tianming TU Bingsheng
WEI Baoren

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 213401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251099

CSTR: 32037.14.aps.74.20251099

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251099>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二价乙烷分子离子三体碎裂的解离机制研究

Dissociation mechanism of ethane dication via three-body fragmentation

物理学报. 2025, 74(6): 063401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250008>

高电荷态 Ar^{8+} 离子与He原子碰撞中双电子俘获量子态选择截面实验研究

Experimental measurement of state selective double electron capture in collision between 1.420 keV/u Ar^{8+} with He

物理学报. 2024, 73(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241290>

50-keV/u Ne^{8+} 离子碰撞导致的三体解离机制

Three-body fragmentation dynamics of C_3H_4 induced by 50-keV/u Ne^{8+} ion impact

物理学报. 2022, 71(9): 093401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212202>

强飞秒激光场下二氧化碳二聚体四价离子的多体解离动力学

Dynamics of many-body fragmentation of carbon dioxide dimer tetravalent ions produced by intense femtosecond laser fields

物理学报. 2023, 72(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230699>

极紫外光源及高荷态离子诱导下甲烷的脱氢通道碎裂机制

Fragmentation mechanism of methane dehydrogenation channel induced by extreme ultraviolet and high charge ions

物理学报. 2024, 73(4): 044101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231377>

基于HIAF开展高电荷态重离子双电子复合谱精密测量的模拟研究

Simulation study of precision spectroscopy of dielectronic recombination for highly charged heavy ions at HIAF

物理学报. 2025, 74(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241589>