

HFC-152a 的同步辐射真空紫外光电离和光解离研究*

黄超群¹⁾ 卫立夏¹⁾ 杨 斌¹⁾ 杨 锐¹⁾ 王思胜¹⁾ 单晓斌¹⁾ 齐 飞¹⁾
张允武¹⁾ 盛六四^{1)†} 郝立庆²⁾ 周士康²⁾ 王振亚²⁾

1) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

(2005 年 4 月 22 日收到, 2005 年 5 月 30 日收到修改稿)

利用同步辐射真空紫外光, 研究了 HFC-152a(CH_3CHF_2) 的光电离和光解离过程, 通过测量各离子的光电离效率曲线, 得到了该分子的电离能($11.94 \pm 0.04\text{eV}$) 和所有碎片离子的出现势, 运用 GAUSSIAN-03 程序计算了母体和碎片及相应离子的结构、电子态和能量. 结合理论计算的结果, 分析了母体离子可能的光电离解离通道及相关通道的解离能.

关键词: 同步辐射, 光电离, 出现势, HFC-152a

PACC: 2920L, 3280F, 3320N, 3120A

1. 引 言

HFC-152a(CH_3CHF_2) 分子中不含 Cl 原子和 Br 原子, 臭氧耗减指数为零. 与 CFC-12(CF_2Cl_2) 相比, 该分子中的 H 原子容易和平流层中的 OH 反应, 从而降低了其大气寿命, 减少了向平流层的传播, 因此也减轻了对臭氧层的破坏. 所以, 近年来 HFC-152a 作为 CFC-12 的取代物被广泛使用. 然而研究表明, 虽然氢氟类化合物不属于臭氧耗减物质, 但它们是一种温室气体, 仍然会给环境带来危害. 由于大气中的光电离和光解离过程是清除这类物质的途径之一, 因此开展这类化合物的光化学反应机理的研究和进一步探索这些反应产物对环境的影响仍然是必要的. 这方面的理论和实验研究已有许多文献报道^[1-9]. 理论方面的研究主要是运用量化理论计算 HFC-152a 和 $\text{OH}^{\{1,2\}}$, $\text{O}^{\{3\text{P}\}}$ ^[3] 或 $\text{O}^{\{1\text{D}\}}$ ^[4] 反应的速率常数, 而实验研究则一般是利用电子束轰击^[5] 或真空紫外放电灯研究光电离解离通道^[6-9]. 不同的方法所得到的结果不尽相同, 放电灯的光强较低, 而电子轰击电离能量分辨差, 且在分子电离能附近电离截面小, 因此会影响实验的精度. 与电子束轰击电离和放电灯光电离技术相比, 真空紫外同步辐射单光子电离用来研究物质的电离、解离具有明显的优

势^[10,11]. 同步辐射具有高亮度、高准直性和波长连续可调等特性. 能量范围为 6—40eV 的同步辐射真空紫外光对分子电离阈值附近的光电离研究是其他方法无法比拟的. 另外, 超声分子束技术能有效地克服热带效应、离子-分子反应, 因此所得到的结果较为精确. 同步辐射单光子电离和超声分子束技术相结合用于气相分子研究时, 分子在真空紫外光子的作用下, 被激发到很高的电子态, 或者被电离产生电子、离子及中性碎片. 研究这些产物, 可以获得分子的能态、吸收截面、电离效率、能量转移、电离能、解离能及反应通道等光化学性质. 应用这种技术, 开展了一系列研究, 包括对氯乙烯的阈值光电子谱的研究^[12], $M(\text{CO})_x$ [$M = \text{Cr}, \text{Mo}$ 和 W]^[13-15] 等的真空紫外光电离的研究.

本文利用真空紫外同步辐射单光子电离并结合超声分子束技术研究了 HFC-152a 的光电离, 根据光电离质谱(PIMS)和光电离效率(PIE)曲线得到了母体分子的电离能和它的碎片离子的出现势(appearance energy, AE), 结合实验数据讨论了母体分子离子 $\text{CH}_3\text{CHF}_2^+$ 可能的解离通道及部分通道的解离能. 同时运用 GAUSSIAN-03 程序^[16] 中的 G3 方法^[17] 计算了母体分子和离子及其碎片分子和离子的能量, 并给出了它们的对称性和电子态, 从理论上推导出可能的解离通道的解离能, 并与实验数据进

* 国家自然科学基金(批准号 20273064)及中国科学院知识创新项目资助的课题.

† E-mail: lssheng@ustc.edu.cn

行了比较.

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

实验装置的详细介绍见文献[18]. 实验中用 He 气作载气, HFC-152a(上海凌典冷气工程设备公司)纯度为 99.9%, 未进一步纯化处理. 实验过程如下: 利用 MKS 公司的质量流量控制器控制 HFC-152a 与 He 的体积比为 1:10. 载气和样品气混合后通过直径为 $70\mu\text{m}$ 的喷嘴, 形成超声分子束, 再经过直径为 2mm 的漏勺准直后进入电离室, 在电离室中与同步辐射垂直交叉后被电离. 用自制的反射式飞行时间质谱仪收集离子信号, 信号经预放大器(VT120C, EG&G, ORTEC)放大后, 由一个超快数据采集卡 P7888(Fast ComTek, 德国)采集数据. 用一个硅光电二极管(SXUV-100, 美国)监测并记录光强的变化, 并由一台数字皮安计(AM-271A, 日本东亚电波工业株式会社 TOA Electronics Ltd.)记录光强的变化, 以便对 PIE 曲线进行归一化处理. 实验过程中电离室的真空保持在 1×10^{-4} Pa. 实验模式分两种, 即在一定光子能量下电离得到样品的光电离质谱和扫描光子能量得到不同产物离子的 PIE 曲线.

2.2. 计算方法

利用 GAUSSIAN-03 程序的 G3 方法, 计算了母体及各碎片的总能(包括中性和离子态)及它们的电子态、对称性等. 首先在 MP2(Full)/6-31G(d)水平上优化了每一相关粒子的结构, 然后采用 MP4/6-311D(d, p), MP4/6-311+G(d, p), MP4/6-311G(2df, p), 和 MP2/6-311+G(3df, 2p)的水平 and 基组计算了母体分子及中性碎片和相应离子的能量. 在 HF/6-31G(d)水平上进行了零点能的校正. 对于含卤素原子的体系而言, G3 理论计算值和实验值之间的误差不大于 0.15eV [19].

3. 结果与讨论

3.1. HFC-152a 同步辐射光电离质谱及碎片离子的出现势

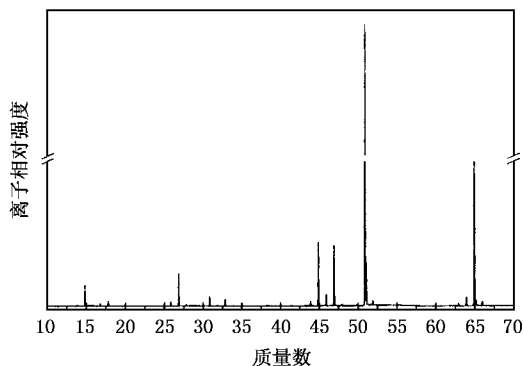


图 1 HFC-152a 的光电离质谱($\lambda = 60\text{nm}$)

离质谱图. $m/e = 66$ 的质谱峰是母体离子峰, 其强度较弱. 其他 $m/e = 65, 64, 51, 47, 46, 45, 33, 31, 27, 26$ 和 15 等的质谱峰是母体离子解离后产生的碎片离子峰. 从图中可观察到 $m/e = 65, 51, 47, 45$ 这几个离子的相对信号强度较大, 由此可知母体离子的解离方式主要是 C—C 键、C—H 键、C—F 键的断裂. 其他离子碎片的产生可能涉及到原子的迁移和重排反应. 质谱中 $m/e = 18$ 和 17 的离子峰是电离室中残余的水分子造成的, 不予考虑. 各质量数对应的离子及相对丰度见表 1.

表 1 碎片离子的出现势和激发波长 60nm 时各碎片离子的相对丰度

质量数	碎片离子	相对丰度/%	出现势		方法
			本工作/eV	参考文献/eV	
15	CH_3^+	1.5	14.52 ± 0.04	$14.25 \pm 0.05^{[6]}$ $18.6^{[5]}$	PI EI
26	C_2H_2^+	<1	14.53 ± 0.04		
27	C_2H_3^+	3.0	15.74 ± 0.04	$15.07 \pm 0.05^{[6]}$ $15.73 \pm 0.05^{[6]}$	PI PI
31	CF^+	<1	15.32 ± 0.04		
33	CH_2F^+	<1	14.68 ± 0.04 17.14 ± 0.04	$14.66 \pm 0.04^{[6]}$	PI
45	CH_2CF^+	6.2	15.38 ± 0.04	$\leq 14.67 \pm 0.06^{[6]}$ $15.52 \pm 0.04^{[6]}$	PI PI
46	CH_2CHF^+	1.2	13.84 ± 0.04	$13.40 \pm 0.05^{[6]}$ $14.8^{[5]}$	PI EI
47	CH_3CHF^+	6.3	14.16 ± 0.04	$13.60 \pm 0.1^{[6]}$ $11.87 \pm 0.06^{[6]}$ $14.90^{[6]}$	PI PI EI
51	CHF_2^+	61.3	13.10 ± 0.04	$12.808 \pm 0.020^{[6]}$ $13.21^{[5]}$	PI PE
64	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$	<1	14.68 ± 0.04	$16.5^{[5]}$	EI
65	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2^+$	20.2	12.30 ± 0.04	$12.203 \pm 0.030^{[6]}$ $12.203 \pm 0.024^{[7]}$ $12.18 \pm 0.03^{[8]}$ $12.33^{[5]}$	PI PI PI EI
66	$\text{CH}_3\text{CHF}_2^+$	<1	11.94 ± 0.04	$11.865 \pm 0.030^{[6]}$ $11.864 \pm 0.029^{[7]}$ $12.68^{[5]}$ $12.80^{[9]}$	PI PI EI PE

图 1 是激发波长为 60.0nm 时 HFC-152a 的光电

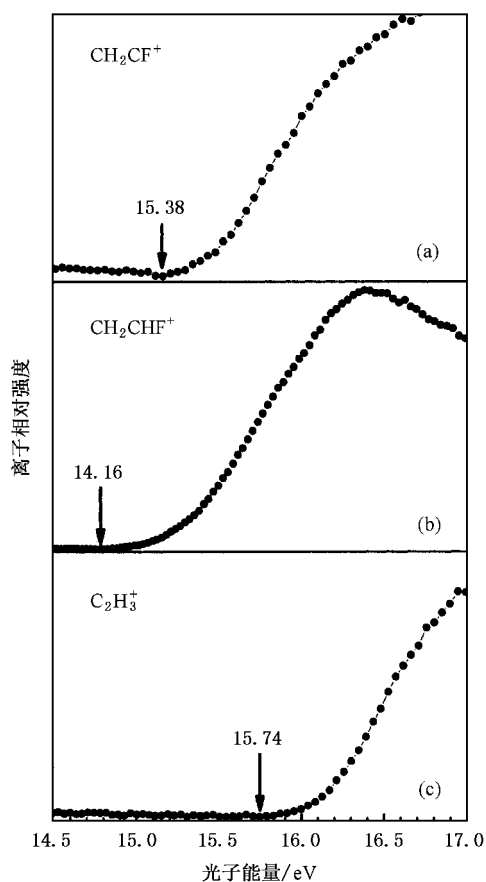


图2 CH_2CF^+ 、 CH_2CHF^+ 和 C_2H_3^+ 的光电离效率曲线

通过连续扫描光子能量,测量每个离子的信号强度随光子能量的变化,可得到母体及解离碎片的光电离效率曲线.图2给出了部分碎片的PIE曲线.运用线性外推法可得到相应离子的出现势,如图2(a)中 CH_2CF^+ 的出现势为15.38eV.所有离子的出现势及误差列于表1.出现势是一个很重要的实验数据,通过出现势和电离能这两个物理量,就可以推导出光电离过程中分子离子的解离通道,从而分析其可能的光电离解离过程.

从表1中可以看出,实验测到的母体分子的电离能为 $11.94 \pm 0.04\text{eV}$,与文献[6,7]用光电离质谱测定的数据符合得相当好.文献[5]中利用电子轰击电离的方法测得的母体分子的电离能为12.68eV,这是因为电子轰击电离能量分辨较差,以及在电离阈值附近电离截面较小等影响而导致实验结果偏大.需要指出的是文献[6,7]中给出的电离能($11.865 \pm 0.030\text{eV}$ 和 $11.864 \pm 0.029\text{eV}$)的可信度值得怀疑.由于实验中所用的是1m的单色仪,一般而言这种单色仪难以达到0.001eV的分辨率,因此这两个数据仅作为参考.其他碎片离子的出现势与文献值也基本符合.

运用线性外推法估算离子出现势的时候,没有考虑动能位移(kinetic shift)、内能(internal energy)和反向活化势垒(reverse activation barriers),因此实验

表2 HFC-152a 和中性碎片及相应离子的对称性、电子态和G3能量

产物	对称性电子态	$E_0(\text{G3})$	产物	对称性电子态	$E_0(\text{G3})$
CH_3CHF_2	$C_s(^1A')$	-278.145592	CHCF_2	$C_s(^2A')$	-276.236663
$\text{CH}_3\text{CHF}_2^+$	$C_s(^2A'')$	-277.711962	CHCF_2^+	$C_s(^1A')$	-275.851871
CH_3CF_2	$C_1(^2A)$	-277.485382	CH_2CF	$C_s(^2A)$	-176.969540
CH_3CF_2^+	$C_1(^1A)$	-277.198239	CH_2CF^+	$C_s(^1A)$	-176.709263
CH_2CF_2	$C_1(^1A)$	-276.922992	CH_3	$C_{3v}(^2A_1)$	-39.793293
CH_2CF_2^+	$C_1(^2A)$	-276.544587	CH_3^+	$C_{3v}(^1A_1)$	-39.430577
CHF_2	$C_s(^2A')$	-238.201314	CH_2F	$C_s(^2A')$	-138.989665
CHF_2^+	$C_{2v}(^1A_1)$	-237.880723	CH_2F^+	$C_s(^2A')$	-138.657552
C_2H_3	$C_s(^2A')$	-77.83307	CF	$C_{\infty v}(^2\Pi)$	-137.721111
C_2H_3^+	$C_s(^1A')$	-77.513506	CF^+	$C_{\infty v}(^1\Sigma)$	-137.385192
C_2H_2	$C_s(^2A')$	-77.275965	HF	$C_{\infty v}(^1\Sigma)$	-100.401106
C_2H_2^+	$C_s(^1A')$	-76.856705	HF^+	$C_{\infty v}(^2\Pi)$	-99.811488
F_2	$D_{\infty h}(^1\Sigma_g)$	-199.426185	F	(^2P)	-99.684205
CH_2CHF	$C_s(^1A')$	-177.712565	F^+	(^3P)	-98.946575
CH_2CHF^+	$C_s(^2A')$	-177.331525	H_2	$D_{\infty h}(^1\Sigma_g)$	-1.16737
H	(^2S)	-0.501003			

测得的电离能或出现势,对应于垂直电离能或出现势,是能量的上限.同样在计算母体离子解离通道的解离能时也忽略了上述因素的影响.在很多类似的研究中,如在对 $\text{CH}_3\text{NH}_2^{[18]}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{[20]}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4^{[21]}$ 进行同步辐射真空紫外光电离研究时,这些影响因素都被忽略,其数据也认为是可信的.

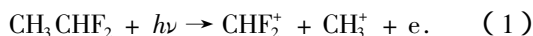
3.2. 计算结果

运用 GAUSSIAN-03 程序计算了母体分子、碎片分子及相应离子的对称性、电子态和能量,并将结果列于表 2.

3.3. 光电离解离通道

3.3.1. CHF_2^+ 离子

碎片离子 CHF_2^+ 的质量数为 51,从表 1 和图 1 可以看出, $m/e = 51$ 的质谱峰信号强度最大,激发波长为 60.0nm 时, CHF_2^+ 的相对丰度高达 61.3%. 因此 C—C 键断裂是 HFC-152a 最主要的解离方式. 母体分子吸收一个光子的能量后被电离再发生解离,形成 CHF_2^+ 和 CH_3 . 由此如下解离通道是可能的:



实验中得到的 CHF_2^+ 的出现势为 $13.10 \pm 0.04\text{eV}$,与文献值 $13.21\text{eV}^{[5]}$ 很符合. 由母体分子的电离能为 $11.94 \pm 0.04\text{eV}$,根据公式 $D(\text{Expt}) = AE(\text{CHF}_2^+) - IE(\text{CH}_3\text{CHF}_2)$ 可算出该解离通道的解离能为 1.16eV . 在利用上面的公式计算实验解离能时,忽略了动能位移、内能和反向活化势垒等因素的影响,因此所得到的数值对应于实验解离能的上限. 另外对于解离反应(1),也可以利用理论计算的结果计算其解离能,即



因此

$$D'_0(\text{CH}_3 - \text{CHF}_2^+) = E_0(\text{CHF}_2^+) + E_0(\text{CH}_3) - E_0(\text{CH}_3\text{CHF}_2^+),$$

其中 E_0 是 G3 方法计算得到的总能. 计算得到的解离能为 $D'_0(\text{CH}_3 - \text{CHF}_2^+) = 1.03\text{eV}$. 实验值和理论计算值之间的差别在误差范围之内. 这也证明了这个解离通道的合理性. 由于在质谱中 CHF_2^+ 的离子信号最强,因此该解离过程最容易发生.

3.3.2. $\text{CH}_2\text{CHF}_2^+$ 离子

$\text{CH}_2\text{CHF}_2^+$ 是母体离子 C—H 键断裂形成的,母体离子吸收光子能量后导致 C—H 的断裂形成

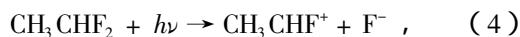
$\text{CH}_2\text{CHF}_2^+$. 可能的解离通道为



通过扫描光子能量得到 $\text{CH}_2\text{CHF}_2^+$ 的出现势为 $12.30 \pm 0.04\text{eV}$. 这和文献值 $12.203 \pm 0.030\text{eV}^{[6]}$, $12.18 \pm 0.03\text{eV}^{[8]}$, $12.33\text{eV}^{[5]}$ 符合得相当好. 通过计算可得到实验解离能 $D(\text{Expt}) = 0.36\text{eV}$,理论计算解离能为 0.30eV ,两者之间完全符合. 这说明该通道是合理的.

3.3.3. CH_3CHF^+ 离子

C—F 键的断裂形成的解离产物为 CH_3CHF^+ 和 F. 实验得到 CH_3CHF^+ 的出现势为 $14.16 \pm 0.06\text{eV}$,这和文献值^[6]存在一定的偏差. Heimis 等人^[6]在测量 CH_3CHF^+ 的出现势时,在 PIE 曲线上观察到两个台阶,他们认为在光电离过程中 CH_3CHF^+ 有两个出现势,分别为 $11.87 \pm 0.06\text{eV}$ 和 $13.6 \pm 0.1\text{eV}$. 前者对应的解离通道为



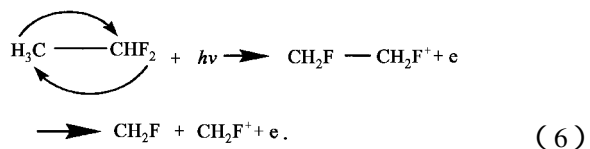
而后者对应的解离通道为



从表 1 可知我们的实验出现势大于上述值而小于电子轰击电离得到的数据. 考虑到同步辐射真空紫外光对分子电离阈值附近的光电离研究更具精确性,因此认为解离通道 5 是最可几通道. 由该通道得到的实验解离能 $D(\text{Expt})$ 为 2.22eV ,理论计算解离能为 1.37eV . 如此大的偏差可能是由于 F 原子的离解不只是简单的 C—F 键断裂,其断裂过程可能需要经过一系列的过渡态,真实离解能与过渡态能垒的高度有关. 进一步理论计算正在进行中.

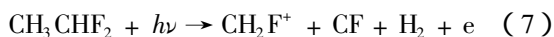
3.3.4. CH_2F^+ 离子

母体分子的结构为非对称结构,单纯的 C—C 键断裂不可能形成 CH_2F^+ 离子. 另外由于样品气进入电离室时是超声膨胀,所以可以排除光电离过程中的碰撞反应. 考虑以上因素可认为形成 CH_2F^+ 过程中存在重排反应,即在光电离过程中发生了氢原子和氟原子的迁移,如下式所示:



在 HFC-134a 的光电离研究中,也存在类似的解离方式^[22,23]. 解离通道(6)得到的实验解离能和理

论计算解离能分别为 2.74eV 和 1.76eV. 另外 CH_2F^+ 还可能通过通道



产生, 对应的实验解离能和理论计算解离能分别为 5.20eV 和 4.52eV. 在 CH_2F^+ 的 PIE 曲线上也观察到两个台阶, 对应的出现势分别为 $14.68 \pm 0.04 \text{ eV}$ 和 $17.14 \pm 0.04 \text{ eV}$, $14.68 \pm 0.04 \text{ eV}$ 这个数据和文献 [6] 给出的 $14.66 \pm 0.04 \text{ eV}$ 一致. 解离通道(6)和(7)涉及到原子的迁移和重排, 在光电离解离过程中可能

有位垒和过渡态存在, 因此实验解离能和理论计算解离能之间的差别较大, 我们将进一步对反应位垒和过渡态进行计算. 类似的情况也存在 CF^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ 和 CH_2CF^+ 等碎片离子的形成过程中. 另外从表 1 中可看出, 这些离子碎片相对丰度大都比较低, 在解离过程中需要克服一定的能垒, 而各通道之间的竞争往往也使得它们所需的解离能增大. 表 3 列出了产生部分碎片离子可能的解离通道及每个通道的实验解离能和理论计算解离能.

表 3 HFC-152a 可能的解离通道及各通道的实验解离能和理论计算解离能

解离通道	中性产物	ΔD (实验值) / eV	ΔD (计算值) / eV
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CHF}_2 + \text{e}$	CHF_2	2.58	2.18
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHF}_2^+ + \text{e}$	CH_3	1.16	1.03
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{CHF}_2^+ + \text{H} + \text{e}$	H	0.36	0.30
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CHF}^+ + \text{F} + \text{e}$	F	2.22	1.37
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{F} + \text{CH}_2\text{F}^+ + \text{e}$	CH_2F	2.74	1.76
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{F}^+ + \text{CF} + \text{H}_2 + \text{e}$	$\text{CF} + \text{H}_2$	5.20	4.52

4. 结 论

利用同步辐射真空紫外单光子电离技术和超声分子束技术, 开展了 HFC-152a 光电离和光解离研究, 实验上测得母体分子的电离能、碎片离子的出现势以及产生这些碎片离子的解离能. 利用 GAUSSIAN-03

从头算分子轨道理论从理论上得到 HFC-152a 分子及其光电离解离过程中产生的中性碎片和相应离子的能量. 结合实验数据和理论计算的结果, 推测了 HFC-152a 分子离子可能的解离通道, 通过比较实验解离能和理论计算解离能, 在一定程度上检验我们所推测的解离通道的合理性.

- [1] Wilson E M, Jr, Jacoby A M, Kukta S J, Gilbert L E, DeMore W B 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9357
- [2] Kozlov S N, Orkin V L, Kurylo M 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 2239
- [3] Zhang Q Z, Zhang R Q, Gu Y S 2004 *J Phys. Chem. A* **108** 1064
- [4] Kono M, Matsumi Y 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 65
- [5] Lifshitz C, Long F A 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 3731
- [6] Heinis T, Bar R, Borlin K, Jungen M 1985 *Chem. Phys* **94** 235
- [7] Heinis T, Bar R, Borlin K, Jungen M 1984 *Chem. Phys. Lett.* **105** 327
- [8] Williamson A D, LeBreton P R, Beauchamp J L 1976 *J. Am. Chem. Soc.* **98** 2705
- [9] Sauvageau P, Doucet J, Gilbert R, Sandorfy C 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 391
- [10] Ng C Y 2000 *International Journal of Mass Spectrometry* **200** 357
- [11] Zhang Y W 1995 *Physics* **24** 682 (in Chinese) [张允武 1995 物理 **24** 682]
- [12] Sheng L S, Qi F, Gao H, Yu S Q, Zhang Y W 1997 **42** *Chinese Science Bulletin* **42** 2278 (in Chinese) [盛六四、齐飞、高辉、俞书勤、张允武 1997 科学通报 **42** 2278]
- [13] Qi F, Yang X, Yang S H, Gao H, Sheng L S, Zhang Y W, Yu S Q 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4911
- [14] Qi F, Yang S H, Sheng L S, Ye W Q, Gao H, Zhang Y W, Yu S Q 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 7194
- [15] Qi F, Yang S H, Sheng L S, Gao H, Zhang Y W, Yu S Q 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 10391
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X., Knox E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Vot G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A,

- Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A 2003 GAUSSIAN-03 Revision A 11 Gaussian Inc. Pittsburgh, PA
- [17] Curittiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, Rassolov V, Pople J A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7764
- [18] Hu Z F, Wang Z Y, Kong X L, Zhang X Y, Li H Y, Zhou S K, Wang J, Wu G H, Sheng L S, Zhang Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 235(in Chinese) [胡正发、王振亚、孔祥蕾、张先、李海洋、周士康、王娟、武国华、盛六四、张允武 2002 物理学报 **51** 235]
- [19] Chiang S Y, Fang Y S, Sankaren K, Lee Y P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3270
- [20] Liu F Y, Sheng L S, Qi F, Gao H, Li C X, Zhang Y W, Yu S Q, Lau K C, Li W K 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 8179
- [21] Shiromaru H, Achiba, K K, Lee Y T 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 17
- [22] Zhou W D, Seccombe D P, Tuckett R P 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4623
- [23] Huang C Q, Yang B, Yang R, Wei L X, Wang S S, Shan X B, Qi F, Zhang Y W, Sheng L S, Hao L Q, Zhou S K, Wang Z Y 2005 *Chem. J. Chinese Universities* **26** 2314(in Chinese) [黄超群、杨斌、杨锐、卫立夏、王思胜、单晓斌、齐飞、张允武、盛六四、郝立庆、周士康、王振亚 2005 高等学校化学学报 **26** 2314]

Photoionization and dissociative photoionization study of HFC-152a using synchrotron radiation *

Huang Chao-Qun¹⁾ Wei Li-Xia¹⁾ Yang Bin¹⁾ Yang Rui¹⁾ Wang Si-Sheng¹⁾ Shan Xiao-Bin¹⁾ Qi Fei¹⁾
Zhang Yun-Wu¹⁾ Sheng Liu-Si^{1)†} Hao Li-Qing²⁾ Zhou Shi-Kang²⁾ Wang Zhen-Ya²⁾

¹⁾ National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

²⁾ Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

(Received 22 April 2005 ; revised manuscript received 30 May 2005)

Abstract

Photoionization and dissociative photoionization of HFC-152a have been studied using synchrotron radiation and a reflectron time-of-flight mass spectrometry (RTOF-MS). The ionization energy of parent molecule ($11.94 \pm 0.04\text{eV}$) and appearance potentials of various fragment ions have been determined by measuring their photoionization efficiency curves. Energies, symmetry point groups and ground electronic states of neutrals and cations of parent and its fragments have been calculated using GAUSSIAN-03 program with the G3 method. According to the theoretical and experimental results, some dissociation channels and their dissociation energies of $\text{CH}_3\text{CHF}_2^+$ have been analyzed.

Keywords : synchrotron radiation, photoionization, appearance potential, HFC-152a

PACC : 2920L, 3280F, 3320N, 3120A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20273064) and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.

† E-mail : lssheng@ustc.edu.cn