

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

刘玉柱 陈云云 郑改革 金峰 Gregor Knopp

Multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 induced by femtosecond laser pulse

Liu Yu-Zhu Chen Yun-Yun Zheng Gai-Ge Jin Feng Gregor Knopp

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 053302 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.053302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[H₂⁺ 在强激光场中的解离及其量子调控的理论研究](#)

[Theoretical study of the dissociation of H₂⁺ and the quantum control of dynamic process by an intense laser field](#)

物理学报.2014, 63(19): 198202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198202>

[氯化氢共振多光子电离光谱: F¹Δ₂ 态的光谱微扰分析](#)

[Resonance enhanced multiphoton ionization spectra of HCl: analysis of F¹Δ₂ spectral perturbation](#)

物理学报.2013, 62(16): 163302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.163302>

[离子速度成像系统校准及 14-氯溴丁烷的紫外光解动力学](#)

[Calibration of velocity map imaging system and photodissociation dynamics of 1 4-C₄H₈BrCl](#)

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 F113 分子在飞秒激光作用下的多光子电离解离动力学*

刘玉柱^{1)2)†} 陈云云¹⁾²⁾ 郑改革¹⁾²⁾ 金峰³⁾ Gregor Knopp⁴⁾

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)(C. Eugene Bennett Department of Chemistry, West Virginia University, Morgantown, WV 26506, USA)

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

(2015年11月5日收到; 2015年12月10日收到修改稿)

大气臭氧层因吸收太阳紫外光, 是人类必不可少的保护伞. 氟利昂在太阳光辐射下解离生成破坏臭氧的游离态氯原子, 是破坏大气臭氧层的主要元凶之一. 本文利用飞行时间质谱技术和离子速度成像技术研究了氟利昂 F113(三氟三氯乙烷)分子在 800 nm 飞秒光作用下的多光子电离解离动力学. 利用飞行时间质谱探测技术, 得到了三氟三氯乙烷在该波长飞秒激光作用下发生多光子电离解离产生的碎片质谱. 通过荷质比对碎片质谱进行了详细的标定和分析. 在质谱上未发现母体离子, 所有观察到的离子都是由于激光脉冲作用下产生的碎片. 三个最主要的碎片离子是 CFCl_2^+ , CF_2Cl^+ , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$. 通过飞行时间质谱标定, 发现并归属了多个解离通道. 三个主要的解离机理分别为: 1) C—Cl 键断裂直接生产氯自由基的通道 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$; 2) C—C 键断裂 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CFCl}_2^+ + \text{CF}_2\text{Cl}$; 3) C—C 键断裂 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2$. 利用离子速度成像技术对这三个主要通道产生的碎片离子进行成像, 得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 离子的速度影像. 由 C—Cl 键断裂产生的碎片离子 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 的速度分布由两个高斯分布曲线拟合, 而由 C—C 键断裂产生的碎片离子 CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 可以用一个高斯曲线拟合. 通过影像分析得到了解离碎片的平动能分布和角向分布各向异性参数等详尽的动力学信息. 结合高精度密度泛函理论计算对解离动力学进行了进一步的分析 and 讨论. 深入认识氟利昂的解离动力学可为进一步控制破坏臭氧层提供理论参考和实验依据.

关键词: 氟利昂, 光解离, 飞行时间质谱, 臭氧空洞

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

DOI: 10.7498/aps.65.053302

1 引言

环境问题及其污染监测技术的发展越来越受到国内外学者的关注^[1-9]. 大气臭氧空洞是大气环境的主要问题之一, 也是三大洲际性、全球性环境问题之一. 大气臭氧圈的平衡对地球上的生命至关重要, 它吸收有害的太阳光辐射, 对于保护人类健康以及生存环境起着非常重要的作用, 是人类必不可少的保护伞. 然而, 自从 1985 年正式发现臭氧

空洞以来^[10], 臭氧层越来越稀薄. 研究揭示了臭氧破坏机理是源于大气中的化学反应, 是工农业化学污染物排入大气造成的结果, 而含氟利昂在内的多种氯代化合物是最主要的元凶之一^[11]. 卤代化合物在一定的气象条件下, 在强烈太阳光辐射作用下会发生解离, 解离释放出游离态氯原子. 游离态氯原子同臭氧会发生连锁反应 ($\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$, $\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$), 进而不断破坏臭氧分子.

氟利昂在大气中的寿命取决于光解反应发生

* 国家自然科学基金(批准号: 11304157)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

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, 包含氟利昂在内的氯代化合物光解动力学受到了前所未有的重视^[12-28], 然而基于飞秒激光诱导氟利昂光解离的研究报道很少.

我们采用飞行时间质谱技术结合离子速度成像技术, 首次研究了典型的氟利昂 F113 在飞秒激光诱导下的多光子电离解离动力学, 利用飞行时间质谱探测技术结合离子速度成像技术, 得到了解离通道、解离碎片的平动能分布和角向分布各向异性参数等详尽的解离动力学信息.

2 实验

离子速度成像实验装置的基本原理与 Eppink 等^[29,30] 的类似. 装置主要包括真空腔体、脉冲超声分子束、飞行时间质谱仪、离子速度影像探测装置、数据探测和采集系统以及飞秒激光系统等几个部分, 装置的测试和校准通过重复碘甲烷的光电离解离来完成, 方法与前期报道一样^[21]. 真空腔体包括束源室和电离室两个部分. 实验样品以 1.0×10^5 Pa 的 He 为载气由脉冲阀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, 与飞秒激光作用. 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. 飞行时间质谱信号由 MCP 直接读取然后输入到示波器^[31], 而离子速度影像是通过电荷耦合相机读取. 整个系统的控制数据读取通过 Labview 编程实现. 实验中使用的红外光波长为 800 nm, 为由钛宝石飞秒激光器输出基频光, 脉冲宽度 (pulse width) 约为 100 fs.

实验样品氟利昂 F113 从阿拉丁试剂公司购买, 纯度为 99%, 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^[32] 量子化学计算软件中进行, 先通过密度泛函理论在

B3LYP/6-311G++(d, p) 水平上对其基态和离子态进行优化及简正振动频率计算, 然后在 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 解离产生的碎片飞行时间质谱

实验中采用飞秒多光子电离技术结合飞行时间质谱探测技术相结合的方法得到氟利昂 F113 分子在约 800 nm 基频光作用下的解离碎片谱. 实验结果如图 1 所示, 图 1(a) 给出了质量数为 0—90 amu ($1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$) 的质谱, 而图 1(b) 给出了质量数为 90—200 amu 的质谱. 从图 1 可以发现氟利昂 F113 分子在飞秒光作用下的多光子电离解离出现多个碎片峰, 质谱图上的 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 可以非常清晰地分辨出来, 这进一步说明了测量的高精密性. 根据质量数, 我们对这些碎片峰进行了细致的标识. 另外 F113 的基态稳定构型也在图 1(a) 中给出, 该稳定构型是通过密度泛函理论 B3LYP/6-311G++(d, p) 基组下优化计算得到.

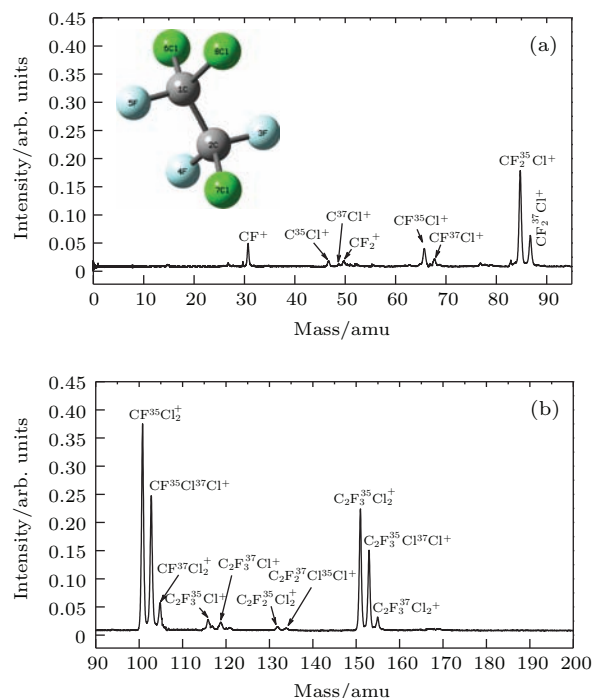


图 1 (网刊彩色) 氟利昂 F113 在 800 nm 飞秒激光作用下的光电离解离飞行时间质谱图

Fig. 1. (color online) Time of flight mass spectrum of photodissociation and photoionization of Freon 113 induced by femtosecond laser pulse at 800 nm.

标识后发现该质谱图具有以下重要的特征. 第一, 质谱图中未发现母体离子, 这说明 F113 分子在吸收光子被电离后是不稳定的, 非常易于解离, 实验发现它们在被探测器探测到之前就全部发生解离; 第二, 质谱图上最强的三个峰分别对应的碎片离子是 CFCl_2^+ , CF_2Cl^+ , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, 这说明产生这三种碎片对应的三个通道是 F113 分子最主要的解离通道, 前面两个离子 CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 对应的都是 C—C 键的断裂, 而第三个离子 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 对应的是 C—Cl 键的断裂; 第三, 质谱图上发现少量的 CCl^+ 峰, 这是发生 C—F 键断裂的重要标志, 如图 1(a) 中的分子构型所示, 无论哪个 C 原子上都连接有 F 原子, 如果能观察到 CCl^+ 离子, 就说明有 C—F 键断裂; C—F 键是稳定的化学键, 一般在分子吸收光子后很难断裂, 而 CCl^+ 峰的出现表明 F113 分子在吸收光子后的确发生了 C—F 键的断裂, 但 CCl^+ 信号峰非常微弱, 说明该键断裂比例非常小; 第四, 质谱图上观察到 CF_2Cl_2^+ 离子, 这是由于 F113 分子断裂了一个 C—Cl 键和一个 C—F 键后产生的, 可能是由于 C—Cl 键和 C—F 键的逐步解离或协同解离造成, 如果是协同解离, 有可能引起消去反应直接产生 ClF ; 第五, 质谱图上还发现了像 CF^+ , CF_2^+ , CFCl^+ 等碎片离子, 从分子构型来看, 这类碎片的产生一般都是二次及二次以上解离产生的.

4.2 碎片离子速度成像

实验中采用离子速度成像技术结合质量门技术对不同碎片离子进行速度成像, 得到不同离子的速度影像. 在图 1 的质谱中可以发现, 最主要的三个碎片离子分别是 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ , 本文主要关注这三个最主要的碎片离子对应的解离通道. 从分子构型可见, 这三个碎片对应的三个解离通道分别为: 1) C—Cl 键断裂直接生产氯自由基的通道 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$, 对应的碎片为 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$; 2) C—C 键断裂 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CFCl}_2^+ + \text{CF}_2\text{Cl}$, 对应的碎片离子为 CFCl_2^+ ; 3) C—C 键断裂 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2$, 对应的碎片离子为 CF_2Cl^+ . 这三组碎片离子的速度影像如图 2 所示.

由图 2 可见, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 在激光偏振方向的离子分布明显强于其垂直方向, 即各向异性更强. 而另外两个碎片 CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 的角向分布更趋于

各向同性. 一般而言, 各向异性越强代表其更有可能源于排斥势能面上的直接解离. 该碎片离子 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 对应通道 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$) 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—Cl 键的断裂而生成 Cl 自由基, 进而对臭氧分子进行破坏, 该通道解离得到的碎片各向异性很强, 说明其可能源于排斥势能面上的直接解离. 具体角度分布量化信息将在下文中通过碎片的角分布及其拟合结果给出.

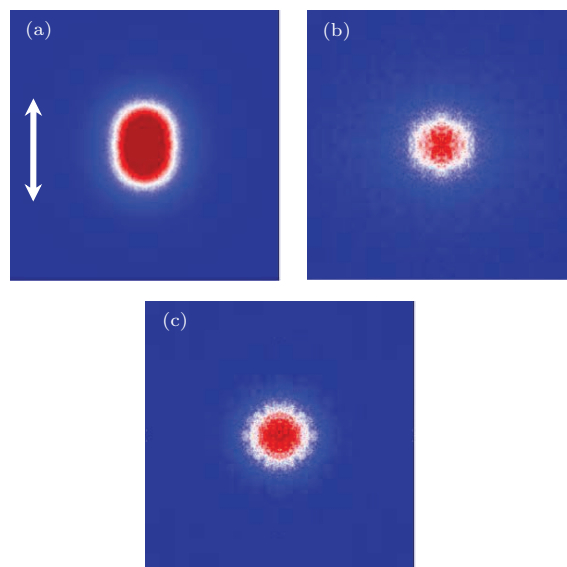


图 2 (网刊彩色) 氟利昂 113 吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的三个主要碎片离子 (a) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, (b) CFCl_2^+ 和 (c) CF_2Cl^+ 的离子速度影像图 (图中箭头表示激光偏振方向)

Fig. 2. (color online) Velocity map images of (a) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, (b) CFCl_2^+ , and (c) CF_2Cl^+ fragments from the photodissociation of Freon 113 at 800 nm (the arrow indicates the polarization direction of the laser pulses).

对图 2 中的三个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, 如图 3 所示. 图中圆圈代表原始数据, 原始数据通过正态分布的高斯曲线拟合, 拟合结果在图中由实线表示. 由图 3 可见, 拟合结果符合得比较好, 仅仅在低速部分, 拟合结果与数据点有些出入, 这主要是因为影像整体的本底噪声不均匀造成的. 由拟合结果可见, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 离子由两个高斯曲线很好地拟合, 而 CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 离子由一个高斯函数来拟合. 这说明 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 离子产生对应的 C—Cl 键断裂有两个解离通道; 而 CFCl_2^+ 和 CF_2Cl^+ 离子分别对应的 C—C 键断裂解离通道是单一的.

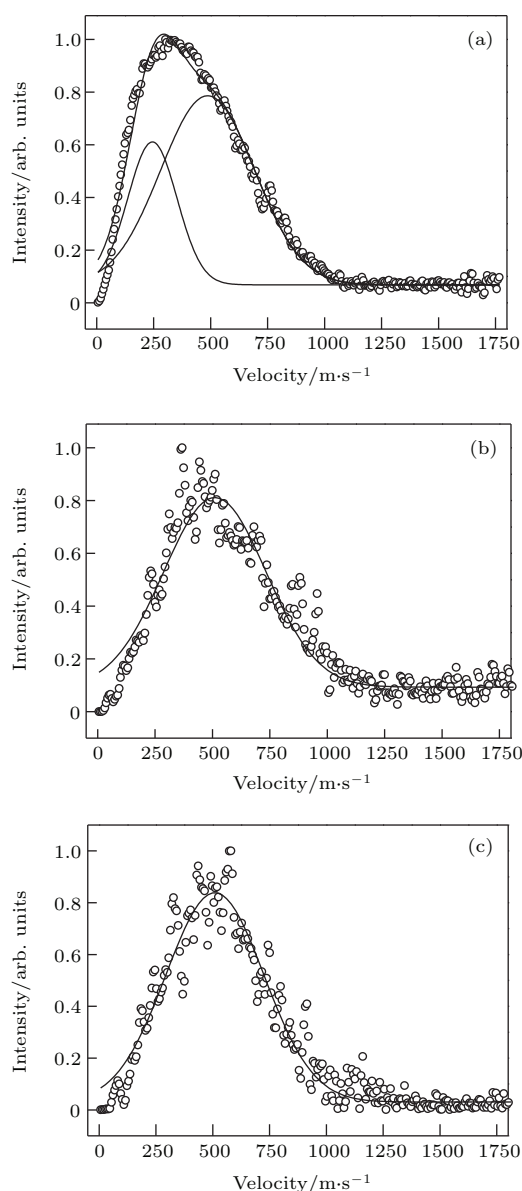


图3 氟利昂 113 吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的三个主要碎片离子 (a) $C_2F_3Cl_2^+$, (b) $CFCl_2^+$ 和 (c) $CF_2Cl_2^+$ 的离子速度分布 (图中圆圈代表原始数据, 实线代表拟合结果)

Fig. 3. The velocity distributions of (a) $C_2F_3Cl_2^+$, (b) $CFCl_2^+$, and (c) $CF_2Cl_2^+$ fragments from the photodissociation of Freon 113 at 800 nm. The circles represent the experimental results and the solid lines show the best fits.

得到碎片离子的速度分布之后, 质心的平动能 E_t 就可以用下面的公式获得, 即 AB 解离后生成碎片 A 和 B, 根据动量守恒定理 $m_A V_A = m_B V_B$, 通过测量任意碎片 A 或者 B 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 , 可以计算整个 AB 分子解离后的平动能为

$$E_t = \frac{1}{2}(m_A + m_B) \frac{m_A}{m_B} v^2.$$

因此通过以上三个碎片的速度分布的拟合, 可

以得到这三个不同过程对应的解离通道的平动能. 解离产物的速度峰值由图 3 中的拟合得到, 通过以上计算可以得到各个解离通道的平动能的峰值, 如表 1 所列.

在平流层中, 太阳光强度非常高, 与本文的高强度脉冲光具有相似性. 尽管太阳光是自然光, 有各个振动方向的成分, 不同于本文实验所采用的脉冲线偏振光, 但实验得到的光解离产生碎片的平动能分布具有普适性, 即仅从氟利昂吸收的光子能量角度来说, 解离通道和碎片平动能分布是有共性的. 另外本文中使用的是飞秒激光对氟利昂 F113 分子进行诱导光解, 它的纳秒光解尚未见文献报道, 飞秒激光作用下, 单脉冲能量较强, 容易发生多光子电离后解离, 而在纳秒光诱导作用下, 容易引起分子被激发后解离, 即中性分子的解离.

在采用线偏振光实验条件下, 通过离子速度影像, 我们不仅能得到解离产物的平动能分布信息、解离通道等, 影像还为我们提供了解离产物的角度分布信息, 这为我们深入认识解离机理提供了更为丰富的信息. 跃迁偶极矩平行于断裂键 (C—Cl 键或 C—C 键) 方向, 即平行跃迁 (对应 β 值极限值 2), 跃迁偶极矩垂直于 C—Cl (或 C—C) 键方向, 即垂直跃迁 (对应 β 值极限值 -1). 实验得到碎片 $C_2F_3Cl_2^+$ 对应的两个解离通道的各向异性参数 β 值分别约为 0.39 和 0.56, 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, 这体现了解离存在着势能面耦合. 计算可得到平行跃迁 (x_{\parallel}) 和垂直跃迁 (x_{\perp}) 的比例, 如表 1 所列. 计算得到高能量组分的平行跃迁比例为 52%, 稍高于其垂直跃迁比例 (48%); 而低能量组分的平行跃迁比例为 46%, 稍低于其垂直跃迁比例 (54%). 总的来说两个通道的比例都非常接近. 正如前文讨论, 一般各向异性强代表其解离是排斥势能面上的快速解离.

而对于 C—C 键的断裂而产生的离子 $CFCl_2^+$ 和 CF_2Cl^+ 的各向异性参数 β 值分别为 -0.09 和 -0.01, 都非常趋于 0. 考虑到实验数据的拟合误差, 可以认为各向异性参数 β 值都为 0, 即各向同性分布. 这就进一步说明 C—C 键的断裂与激光的偏振方向无关. 这种解离多数由振动引起, 解离速率较慢.

表1 氟利昂 F113 解离生成碎片的速度、平动能以及各向异性等解离动力学参数

Table 1. Velocities, transnational kinetic energy and anisotropy parameter β of the fragment fragments in the photodissociation of Freon 113.

碎片离子	解离中性产物	$V/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	E_t/eV	β	$x_{//}$	x_{\perp}
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$	Cl	249	0.022	0.39	46%	54%
	Cl	490	0.084	0.56	52%	48%
CFCl_2^+	CF_2Cl	517	0.084	-0.09	—	—
CF_2Cl^+	CFCl_2	515	0.071	-0.01	—	—

4.3 密度泛函理论计算

实验测量氟利昂 F113 的电离势为 11.99 eV^[33], 一个 800 nm 光子的能量为 1.55 eV, 因此至少需要吸收 8 个光子才能被电离. 8 个光子能量为 12.40 eV, 也仅仅比电离势高出 0.41 eV, 一般很难引起电离后快速解离, 因此需要更多的光子吸收才能到达离子的高激发态而引起快速解离. 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) 水平上对氟利昂 F113 离子的基态和激发态进行了优化计算, 得到其离子基态和前八个激发态的能级信息及谐振强度, 如表 2 所列. 其中 D_0 代表离子基态, 而 D_i ($i = 1-8$) 代表第 i 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 Freon 113.

离子态	能级高度/eV	谐振强度 f	至少需要光子数	实验值	与实验值差异
D_0	11.24	—	8	11.99	6%
D_1	12.16	0.0023	8	—	—
D_2	12.39	0.0003	8	—	—
D_3	12.63	0.0127	9	—	—
D_4	13.05	0.0042	9	—	—
D_5	13.62	0.0255	9	—	—
D_6	14.32	0.0899	10	—	—
D_7	14.52	0.0028	10	—	—
D_8	15.33	0.0191	10	—	—

从表 2 中计算结果可见, 计算值 D_0 能级与实验值差别非常小, 约为 6%, 这证明了我们计算的高度准确性. 离子激发态信息实验上尚未见文献报道, 我们首次通过理论计算了离子最低的八个电子激发态能级信息, 结果发现第 3, 第 5, 第 6, 第 8 激

发态的谐振强度较大, 而另外 4 个较小, 这反映第 3, 第 5, 第 6, 第 8 激发态的跃迁概率较大, 而另外 4 个跃迁概率较小. 根据表 2 所示计算结果, 在 8 个光子作用下, 分子可以跃迁到 D_0 , D_1 和 D_2 态. 实验未观察到母体离子, 即电离后的分子全部发生解离, 因此分子吸收 8 个光子后到达的 3 个最低态 D_0 , D_1 和 D_2 也都发生了解离. 跃迁到离子激发态 D_1 和 D_2 后可能对应不同势能面发生电子态解离, 而对于离子基态 D_0 是个稳定的束缚态, 一般跃迁到该态而发生的解离都是由振动引起的. 实验质谱中预计观察到母体离子的时间为 14.7 μs , 即光电离作用后到达探测器的时间约为 14.7 μs . 该时间大于或相当于振动解离的时间尺度, 因此母体离子在光电离后产生并在飞往探测器的途中发生慢速振动解离是可能的. 由前面实验结果表明, 氟利昂 F113 吸收多光子发生解离发生的三个主要通道中有两个通道都是因为 C—C 键的断裂引起的. 解离碎片的各向同性的角分布表明 C—C 键可能是由于慢速的振动解离引起的. 通过计算离子基态 D_0 态的简正振动, 发现 C—C 键近似伸缩振动的频率为 1255 cm^{-1} , 振动幅度很大, 该振动易于引起 C—C 键的断裂. 在 9 个光子和 10 个光子作用下, 分子可以跃迁到更高电子态, 高激发能更易于引起排斥势能面的快速排斥解离, 对应实验中观察的 C—Cl 键的断裂.

5 结 论

本文利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 F113 分子在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下的多光子电离解离动力学. 通过测量碎片的飞行时间质谱, 对解离得到的各个碎片进行了详细的标定, 得到了其解离的多个重要特征: 第一, 母体离子在被探测到之前全部解离; 第

二, 质谱图上最强的三个峰分别对应的碎片离子是 CFCl_2^+ , CF_2Cl^+ , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, 分别对应 C—C 键的断裂和 C—Cl 键的断裂; 第三, 产物表明有 C—F 键发生断裂; 第四, 逐步解离或协同解离可能发生; 第五, 二次及二次以上解离发生. 三个主要碎片对应的解离机理分别为: 1) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$; 2) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CFCl}_2^+ + \text{CF}_2\text{Cl}$; 3) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2$. 利用离子速度成像技术测量并结合平动能分布和角分布分析, 发现了机理 1) 对应的 C—Cl 键的断裂有两个通道, 并对应快速解离, 而机理 2) 和 3) 对应的 C—C 键断裂都对应单一通道, 解离结果与激光的偏振无关, 更接近于振动解离. 最后通过密度泛函理论计算了离子基态简正振动和激发态能级信息, 理论结果支持实验结果的讨论.

本文的部分实验工作在瑞士保罗谢尔研究所激光光谱实验室完成, 感谢该室全体同仁在实验期间给予的热心帮助.

参考文献

- [1] Sinreich R, Merten A, Molina L, Volkamer R 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1521
- [2] Liu J, Zou Y, Si F Q, Zhou H J, Dou K, Wang Y, Liu W Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 164209 (in Chinese) [刘进, 邹莹, 司福祺, 周海金, 窦科, 王煜, 刘文清 2015 物理学报 **64** 164209]
- [3] Wu F C, Li A, Xie P H, Chen H, Ling L Y, Xu J, Mou F S, Zhang J, Shen J C, Liu J G, Liu W Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114211 (in Chinese) [吴丰成, 李昂, 谢品华, 陈浩, 凌六一, 徐晋, 牟福生, 张杰, 申进朝, 刘建国, 刘文清 2015 物理学报 **64** 114211]
- [4] Hendick F, Muller J F, Clemer K, Wang P, de Maziere M, Fayt C, Gielen C, Hermans C, Ma J Z, Pinardi G, Stavrou T, Vlemmix T, van Roozendaal M 2014 *Atmos. Chem. Phys.* **14** 765
- [5] Shen J, Tan H, Wang J, Wang J, Lee S 2015 *J. Internet Technol.* **16** 171
- [6] Chang J, Wang T, Zhang C, Ge Y, Tao Z 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 114206
- [7] Zheng J, Yang D, Ma Y, Chen M, Chang J, Li S, Wang M 2015 *Atmosph. Environ.* **119** 167
- [8] Zhu B 2012 *Trans. Atmosph. Sci.* **35** 513 (in Chinese) [朱彬 2012 大气科学学报 **35** 513]
- [9] Xiao S R, Shi L F, Huang B 2015 *Laser & Optoelectronics Progress* **52** 071206 (in Chinese) [肖韶荣, 石刘峰, 黄彪 2015 激光与光电子学进展 **52** 071206]
- [10] Farman J C, Gardiner B G, Shanklin J D 1985 *Nature* **315** 207
- [11] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [12] Wang D S, Kim M S, Choe J C, Ha T K 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5454
- [13] 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
- [14] Chen H Y, Lien C Y, Lin W Y, Lee Y T, Lin J J 2009 *Science* **324** 781
- [15] Hobe M 2007 *Science* **318** 1878
- [16] Schiermeier Q 2007 *Nature* **449** 382
- [17] Pope F D, Hansen J C, Bayes K D, Friedl R R, Sander S P 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 4322
- [18] Hobe M, Salawitch R J, Canty T, Keller-Rudek H, Moortgat G K, Groöf J U, Müller R, Strohm F 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 3055
- [19] Lokhman V N, Ryabov E A, Ogurok D D 2004 *Tech. Phys. Lett.* **30** 345
- [20] Scully S W J, Mackie R A, Browning R, Dunn K F, Latimer C J 2004 *Phys. Rev. A* **70** 042707
- [21] 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]
- [22] Nachbor M D, Giese C F, Gentry W R 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 15400
- [23] Hippler M, Quack M, Bumewes B 1997 *Phys. Chem.* **101** 356
- [24] Wang S K, Tsai W C, Chou L C, Chen J, Wu Y H, He T M, Feng K S, Wen C R 2012 *Surf. Sci.* **606** 1062
- [25] Harvey J, Tuckett R P, Bodi A 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 9696
- [26] Crolin D, Piancastelli M N, Stolte W C, Lindle D W 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 244301
- [27] Chen L L, Tian S X, Xu Y F, Chu G B, Liu F Y, Shan X B, Sheng L S 2011 *Int. J. Mass Spectrom.* **305** 20
- [28] Zuiderweg A, Kaiser J, Laube J C, Rockmann T, Holzinger R 2011 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **11** 33173
- [29] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [30] Parker D H, Eppink A T J B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 2357
- [31] Liu Y Z, Gerber T, Knopp G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 244208 (in Chinese) [刘玉柱, Gerber T, Knopp G 2014 物理学报 **63** 244208]
- [32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al.* 2004 Gaussian 03, Revision D.01, Pittsburgh, PA Gaussian Inc
- [33] Watanabe K, Nakayama T, Mottl J 1962 *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* **2** 369

Multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 induced by femtosecond laser pulse*

Liu Yu-Zhu^{1)2)†} Chen Yun-Yun¹⁾²⁾ Zheng Gai-Ge¹⁾²⁾ Jin Feng³⁾ Gregor Knopp⁴⁾

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) (C. Eugene Bennett Department of Chemistry, West Virginia University, Morgantown WV 26506, USA)

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

(Received 5 November 2015; revised manuscript received 10 December 2015)

Abstract

The ozone layer which absorbs harmful solar UV radiation is an essential umbrella for human. However, a large number of exhausts of Freon released by human activity into the atmosphere pose a great threat to the ozone layer. The UV sunlight radiation induced Freon dissociation produces chlorine radicals, which are found to be the main culprit for destroying the atmospheric ozone. In this paper, multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$) induced by femtosecond laser pulse are studied by time-of-flight mass spectrometry coupled with velocity map imaging technique. Fragment mass spectra of Freon-113 are measured by time-of-flight mass spectrometry. No parent ions are discovered in the time-of-flight mass spectra, and all the detected ions are from the fragmentation induced by the laser pulse. Daughter ions CFCl_2^+ , CF_2Cl^+ , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ are found to be the three major fragmentation ions in the multi-photon ionization and dissociation. Several photodissociation channels are discussed and concluded by further analysis and calibration (via the ratio of mass to charge) of the measured time-of-flight mass spectra. Three main photodissociation mechanisms are found as follows: 1) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$ with breaking C—Cl bond and directly producing the Cl radical; 2) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CFCl}_2^+ + \text{CF}_2\text{Cl}$ with breaking the C—C; 3) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2$ with breaking the C—C bond. Ion images of the three main fragments $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$, CFCl_2^+ and CF_2Cl^+ are measured by the velocity map imaging setup. The speed distributions of these three fragment ions are obtained from the velocity map imaging. The speed distribution of $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ with breaking C—Cl bond can be fitted by two Gaussian distributions while the speed distributions of both CFCl_2^+ and CF_2Cl^+ with breaking the C—C bond can be well fitted by one Gaussian distribution. The different fittings reflect different production channels. The detailed photodissociation dynamics is obtained by analyzing the kinetic energy distribution and angular distribution of the fragment ions. Additionally, density functional theory calculations on high-precision level are also performed on photodissociation dynamics for further analysis and discussion. An in-depth understanding of dissociation dynamics of freon can provide theoretical reference and experimental basis for further controlling the dissociation process that can do destruction to the ozone layer.

Keywords: freon, photodissociation, time-of-flight mass spectra, ozone depletion

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

DOI: 10.7498/aps.65.053302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304157) and the Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province, China (Grant No. 2015-JNHB-011).

† Corresponding author. E-mail: yuzhu.liu@gmail.com