

利用速度成像技术研究碘乙烷多光子电离解离动力学

颜逸辉 刘玉柱 丁鹏飞 尹文怡

Multiphoton ionization dissociation dynamics of iodoethane studied with velocity map imaging technique

Yan Yi-Hui Liu Yu-Zhu Ding Peng-Fei Yin Wen-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 203301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181468

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181468>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Br₂ 分子在 360–610 nm 的光解离动力学研究](#)

Photodissociation dynamics of Br₂ in wavelength range of 360-610 nm

物理学报.2017, 66(19): 193301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.193301>

[凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究](#)

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy

物理学报.2017, 66(3): 033301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.033301>

[丁酮 3s 里德堡态的超快光解动力学研究](#)

Ultrafast photodissociation dynamics of butanone in 3s Rydberg state

物理学报.2017, 66(2): 023301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023301>

[氟利昂 F114B2 分子在飞秒紫外辐射下的解离动力学](#)

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 114B2 under UV radiation by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(19): 193301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.193301>

[氟利昂 F1110 分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子解离动力学](#)

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 1110 induced by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(11): 113301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113301>

利用速度成像技术研究碘乙烷多光子 电离解离动力学*

颜逸辉¹⁾ 刘玉柱^{1)2)†} 丁鹏飞¹⁾ 尹文怡¹⁾

1) (南京信息工程大学, 江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 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)

(2018年5月1日收到; 2018年8月15日收到修改稿)

卤代烷烃会破坏臭氧层, 而碘乙烷(C_2H_5I)是卤代烷烃中重要代表物质之一. 采用离子速度成像技术、飞秒激光技术和飞行时间质谱技术, 探究了 C_2H_5I 的多光子电离解离动力学. 通过分析 C_2H_5I 在强场作用下多光子电离解离得到的解离通道、碎片的动能、角度分布和各向异性参数等信息来研究碘乙烷离子($C_2H_5I^+$) C—I键裂解机理. 根据飞行时间质谱实验, C_2H_5I 在飞秒激光脉冲作用下发生多光子电离解离得到的碎片有 $C_2H_5^+$, I^+ , CH_2I^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$ 等. 与C—I键相关的碎片为 $C_2H_5^+$ 和 I^+ , 解离机制分别对应于 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$ 和 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$. 同时, 采用离子速度成像技术研究 $C_2H_5I^+$ 的C—I键裂解产生的 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 的速度影像, 得出两者的速度分布和动能分布, 分析结果表明C—I键裂解产生 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 的过程都存在高能通道和低能通道. 进一步分析解离碎片离子的角度分布发现 $C_2H_5^+$ 解离时各向异性参数接近于0, 可能对应于慢速的振动预解离过程. I^+ 在解离时各向异性参数较高, 可能源于排斥势能面上的快速解离过程. 最后采用密度泛函理论计算了 C_2H_5I 分子电离前后构型变化、离子态的能级强度及谐振强度, 对 $C_2H_5I^+$ 的解离机制做了更进一步的分析和讨论.

关键词: 碘乙烷, 光解离, 离子速度成像, 飞行时间质谱

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181468

1 引言

自从Molina和Rowland^[1]发现卤代烷烃会在臭氧层发生连续反应, 不断分解臭氧分子导致臭氧层空洞, 从而对人体和环境造成严重影响之后, 人们对于卤代烷烃的研究越来越深入^[2,3]. 随着激光技术的飞速发展, 激光脉冲时间越来越短, 能量越来越强, 对于物质在超快超强的激光作用下发生光电离解离产生的碎片离子的光解动力学信息的研究^[4,5]也越来越深入. 碘乙烷(C_2H_5I)作为一种典型的卤代烷烃分子, 许多科学家对其C—I键解离机理做了相应的研究, 如Nijamudheen和Datta^[6]利用密度泛函理论研究了亚纳米量级金

团簇上 C_2H_5I 、碘苯和碘乙烯中C—I键的解离机理. Xu等^[7]采用时间分辨光电子成像技术研究了 C_2H_5I 的B激发态和更高的Rydberg态动力学. Tang等^[8]采用速度成像技术研究了 C_2H_5I 中性激发态分子的光解离动力学. 而关于 $C_2H_5I^+$ 的C—I键断裂解离机理报道很少, 研究主要集中在质谱方面^[9].

本文采用离子速度成像技术结合飞行时间质谱技术研究 C_2H_5I 分子在800 nm飞秒激光诱导下发生多光子电离后C—I键的裂解机理, 分析得到 $C_2H_5I^+$ 发生C—I键断裂时多个解离通道、解离碎片的动能分布、角度各向异性参数等详细的动力学信息. 同时采用密度泛函理论计算了 C_2H_5I 分子电离前后构型变化、离子态的能级强度和谐振强度.

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFC0212700)、江苏省教育厅自然科学基金重大项目(批准号: 18KJA140002)和北京大学人工微结构和介观物理国家重点实验室开放课题资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

2 实验

实验装置为离子速度成像仪,是根据Eppink和Parker^[10,11]报道的离子透镜成像原理搭建而成,其主要部件由束源室和电离室两部分构成.束源室使用转速2050 L/s,型号为PFEIFFER Hipace 2300的涡轮分子泵,电离室使用三个67 L/s的型号为PFEIFFER Hipace 80的涡轮分子泵,两者的背景真空度均小于 2.2×10^{-7} Torr (1 Torr \approx 133.322 Pa),进样时束源室和电离室的压强分别增加至 1.2×10^{-5} Torr和 3.8×10^{-7} Torr.束源室是进样管道,包含超声分子束、脉冲阀和撇勺(skimmer);电离室用于样品电离光解离,包含离子透镜、飞行管道、微通道板(microchannel plate, MCP)和磷光屏(phosphor screen, PS)等结构.首先, 1.0×10^5 Pa氦气作为载气,携带 C_2H_5I (Sigma-Aldrich,纯度99.0%)样品进入400 Hz频率工作的脉冲阀,然后通过直径为1 mm的撇勺准直,最后喷入电离室与激光发生作用.

实验使用的飞秒激光系统为Clark-MXR CPA-1000,使用的红外光波长为800 nm,是由钛宝石飞秒激光器输出的基频光,脉冲宽度(pulse width)约为40 fs (1 fs = 10^{-15} s),实验使用的激光单脉冲能量为50 mJ,功率密度约为 0.5×10^{13} W/cm².其产生的激光作用于分子束上,光电离解离产生的带电离子通过离子透镜聚焦在位置敏感探测器上.当带电粒子轰击在微通道板的表面时,会产生大量的二次电子,经过两块微通道板板间电压加速,轰击在第二块微通道板上产生电子的倍增放大.二次倍增后的电子撞击在PS上产生荧光,通过电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)相机(Hamamtsu Orca-03G)读取影像,接由自编的Labview程序进行累加成像^[12].同时在微通道板第一次接收到这些带电离子时,将直接输入示波器记录其飞行时间的信号,得到飞行时间质谱.装置的测试和校准通过重复碘甲烷的光电离解离来完成,方法已在前期报道^[13].

3 结果与讨论

3.1 电离前后的构型变化

采用飞秒激光实现对 C_2H_5I 分子多光子解离是通过飞秒多光子电离后再发生解离的.针对含碘

原子的 C_2H_5I ,采用B3LYP/LanL2DZ基组^[14]对其电离前后的基态和离子态进行优化,得到了基态和离子态的稳定构型,分别如图1(a)和图1(b)所示,其中 E 和 E' 分别为计算得到的基态和离子态的单点能.根据单点能进一步计算得到了 C_2H_5I 分子的电离势为9.54 eV,这与Knoblauch等^[15]利用零动能脉冲场致电离方法得到的实验值 75406 cm^{-1} (对应于9.34 eV)非常接近,说明了分子构型计算的准确性.

对比 C_2H_5I 电离前后的构型(键长、键角和二面角),发生的明显变化主要有以下两点:第一,电离前的C—I键键长为0.2220 nm,发生电离后,C—I键键长变长,变为0.2329 nm,这表明电离后C—I键变得更加不稳定,即更容易发生解离;第二,电离前后的C—C键键长也发生了变化,由电离前的0.1530 nm变为电离后的0.1509 nm,这表明电离后的C—C键更为稳固.而C—H键在电离前后基本未发生变化,同时键角在电离前后也未发生明显变化.

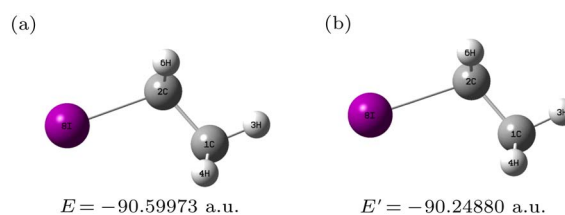


图1 C_2H_5I 分子的基态构型图(a)和离子态构型图(b)
Fig. 1. Configuration plot of ground state (a) and ionic state (b) of C_2H_5I molecule.

3.2 多光子电离后解离产生的飞行时间质谱

实验得到的飞行时间质谱信息显示 C_2H_5I 在800 nm飞秒激光脉冲的辐射下光电离解离得到7个谱峰,如图2所示.通过计算荷质比,得到质量数0—210 amu (1 amu = 1.66×10^{-27} kg)的飞行时间质谱,对图2的谱峰进行标定可以得知: C_2H_5I 经光电离产生质量数为156母体离子 $C_2H_5I^+$;碎片离子所对应最强的三个峰分别为质量数为29的 $C_2H_5^+$,质量数为27的 $C_2H_3^+$ 和质量数为127的 I^+ ;除此以外还有一些微弱的碎片离子信号,例如质量数为141的 CH_2I^+ ,质量数为26的 $C_2H_2^+$ 和质量数为28的 $C_2H_4^+$.

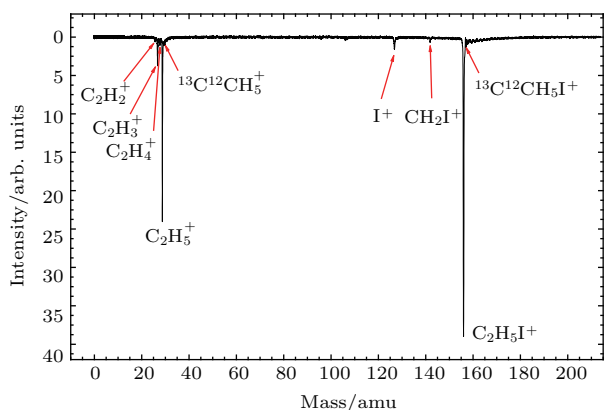


图2 C_2H_5I 在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下的光电离解离飞行时间质谱图 (未标记的 C 元素默认为 ^{12}C)

Fig. 2. Time of flight mass spectrum of photodissociation and photoionization of C_2H_5I induced by femtosecond laser pulse at 800 nm (unmarked C element defaults to ^{12}C).

通过分析质谱图发现 $C_2H_5^+$ 的谱峰信号是除母体离子外最强的信号, 表明 $C_2H_5I^+$ 在飞秒激光脉冲作用下 C—I 键断裂是最主要的解离机制, 该解离机制产生 I 自由基和 $C_2H_5^+$, 其化学式为 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$. 同时对应 $C_2H_5I^+$ 的 C—I 键断裂的还有质谱中观察到的 I^+ , 该解离机制产生 C_2H_5 自由基和 I^+ , 其对应的化学式为 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$. $C_2H_4^+$ 的谱峰强度也很强, 认为是由 $C_2H_5^+$ 发生二次解离 C—H 键断裂而形成, 同样 $C_2H_3^+$ 和 $C_2H_2^+$ 是由 $C_2H_5^+$ 多次断裂 C—H 键逐步解离产生. 质谱图中 $C_2H_3^+$ 的谱峰反而比 $C_2H_4^+$ 的强度高, 说明 $C_2H_4^+$ 的稳定性没有 $C_2H_3^+$ 的稳定性强, 容易失去 H 原子生成 $C_2H_3^+$. 而微量的 CH_2I^+ 是因为 $C_2H_5I^+$ 中 C—C 键断裂产生了 CH_3 自由基和 CH_2I^+ .

3.3 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 的离子速度成像

实验观察到 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 均被认为是由母体先电离后解离产生的, 如果是先解离后电离产生的碎片离子在本实验光强下很难观察到, C_2H_5I 被激发至少需要 3—4 个光子 [8], C_2H_5 (电离势为 8.38 eV [16]) 和 I (电离势为 10.45 eV [17]) 中性碎片的电离分别额外需要 6 以上光子和 7 以上光子. 为了分析 $C_2H_5I^+$ 的 C—I 键裂解动力学信息, 本实验采用离子速度成像对质谱峰中的 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 两个离子进行成像研究.

实验使用 Hamamtsu Orca-03 G CCD 接入自编的 Labview 程序读出二维图像, 并采用 Basex 程

序 [18] 进行三维变换处理, 得到的 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 三维速度影像, 分别如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示, 图中箭头方向为激光偏振方向.

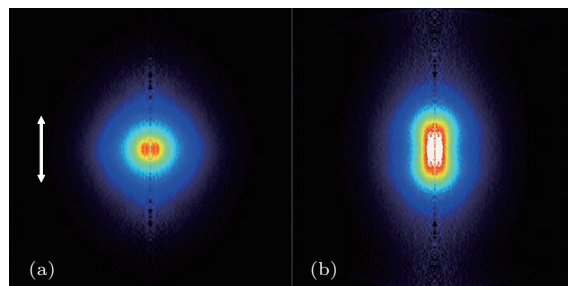


图3 C_2H_5I 分子吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的两个碎片离子的离子速度影像 (a) $C_2H_5^+$; (b) I^+

Fig. 3. Velocity map images of two fragments from photodissociation of C_2H_5I at 800 nm: (a) $C_2H_5^+$; (b) I^+ .

利用这两个离子进行三维重构后得到其速度分布数据分析出 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 关于像素 Pixel 的强度分布. 通过对 Pixel 的标定, 确定 Pixel 数值与速度的比值绘制出这两种离子的速度分布, 如图 4 所示. 图中小圆圈是原始数据, 使用多峰高斯函数进行拟合, 由实线表示拟合结果, 可以看出 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 都能用两个高斯曲线进行拟合,

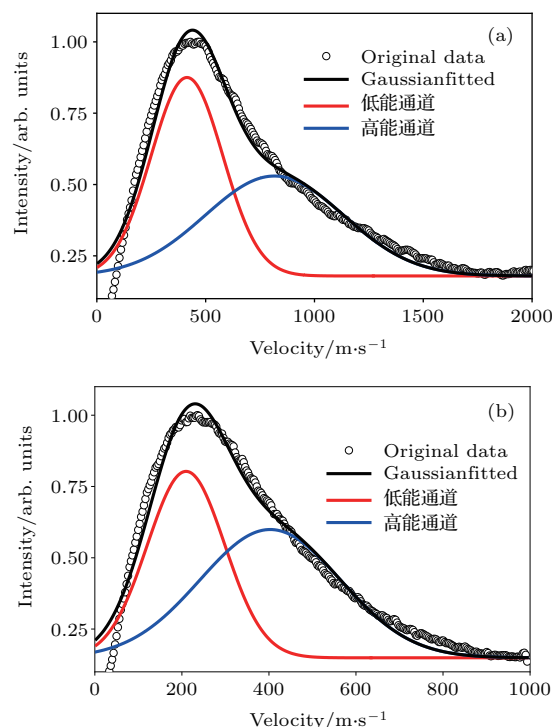


图4 C_2H_5I 吸收 800 nm 多光子后碎裂产生的 (a) $C_2H_5^+$ 和 (b) I^+ 的速度分布

Fig. 4. Velocity distributions of (a) $C_2H_5^+$ and (b) I^+ from photodissociation of C_2H_5I at 800 nm.

匹配度较好, 说明这两种断键机制 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$ 和 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$ 均存在两个解离通道, 根据速度大小分别为低能通道和高能通道. $C_2H_5^+$ 的低能通道和高能通道分别对应的峰值速度为 441.89 m/s 和 931.99 m/s, 如图 4(a) 所示. I^+ 离子的低能通道和高能通道分别对应的峰值速度为 186.95 m/s 和 385.99 m/s, 如图 4(b) 所示.

在得到碎片离子的速度后, 使用动能公式 $E_k = (1/2)mv^2$ 得出碎片离子的动能, 并根据动量守恒定律计算出整个分子的平动能 E_t . $C_2H_5I^+$ 解离后产生碎片离子 $C_2H_5^+$ 和自由基碎片 I, 已知碎片 $C_2H_5^+$ 和 I 自由基的质量, 并且测得的 $C_2H_5^+$ 的速度, 根据动量守恒 $m_A v_A = m_B v_B$, 可以计算出对应的中性碎片 I 速度, 进而可以得出整个分子的平动能 E_t . 同理对于 $C_2H_5I^+$ 解离后产生碎片 I^+ 和自由基碎片 C_2H_5 , 也可以计算整个分子的平动能, 所有结果如表 1 所列. 通过比较数据发现 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$ 解离对应的两个通道的分子平动能, 高能通道是低能通道的 3.9 倍, 而 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$ 解离对应的两个通道的分子平动能, 高能通道是低能通道的 3.7 倍, 能量倍数差异很小, 说明这两种解离过程的高能通道与低能通道差异类似.

表 1 C_2H_5I 解离生成碎片的速度、碎片动能和分子平动能
Table 1. Velocity, kinetic energy and transnational kinetic energy of the fragments in the photodissociation of C_2H_5I .

碎片离子	解离产生自由基	通道	碎片速度 $v/m \cdot s^{-1}$	碎片动能 E_k/eV	分子平动能 E_t/eV
$C_2H_5^+$	I	低能	414.17	0.0259	0.0319
		高能	816.00	0.1007	0.1237
I^+	C_2H_5	低能	209.64	0.0290	0.1557
		高能	402.88	0.1072	0.5751

实验使用的飞秒激光脉冲是线偏振光, 线偏振光解离分子时, 不仅能得到分子的动能信息, 还可以获取解离碎片离子与激光偏振方向的角度分布.

对 Basex 计算后得到的影像不同角度进行积分, 可得到的光解离碎片的角度分布 $I(\theta)$, 用 (1) 式来拟合解离后碎片的角度分布即可得出 $C_2H_5I^+$ 光解离后各个碎片的各向异性参数 β 值 [19]:

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (1)$$

式中 θ 为激光偏振方向和光解后碎片飞行的速度方向之间的夹角; $P_2(\cos \theta)$ 为二阶勒让德多项式; β 为各向异性参数, 取值介于 -1 和 2 之间. 当跃迁偶极矩平行于断裂键的方向时, $\beta = 2$, 即为平行跃迁, 用 $\beta_{//}$ 表示; 当跃迁偶极矩垂直于断裂键的方向时, $\beta = -1$, 即为垂直跃迁, 用 β_{\perp} 表示. 通常情况下, 对于振动能级复杂的分子体系, 一般不存在完全的平行或垂直跃迁, 即 β 一般不在极限值, 而是两种跃迁都有贡献. 为了表示平行跃迁与垂直跃迁在光解中的贡献比例, 本文引入 $\chi_{//}$ 表示平行跃迁的比例, χ_{\perp} 表示垂直跃迁的比例, 可通过 (2) 式和 (3) 式计算得出:

$$\beta = \beta_{//}\chi_{//} + \beta_{\perp}\chi_{\perp}, \quad (2)$$

$$\chi_{//} + \chi_{\perp} = 1. \quad (3)$$

计算结果示于表 2, 从表中可以看出, 对于解离机制为 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$ 的两个通道, $C_2H_5^+$ 在低能通道下解离的各向异性参数较小, 接近于各向同性 (即 $\beta = 0$), 两通道的平行跃迁的占比分别为 30% 和 37%, 垂直跃迁的占比分别为 70% 和 63%. β 值在低能通道下为 -0.09, 与之对应的角度分布图如图 5(a) 所示, 图像接近于圆, 高能通道的 β 值为 0.11. 两个通道的 β 值都接近于 0, 即各向同性, 说明此解离过程与激光的偏振方向关联不大, 可能对应于振动的慢速解离过程, 如振动预解离. 而对于解离机制为 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$ 的两个通道, I^+ 在解离时各向异性参数较高, 与激光偏振方向相关度高, 两通道的平行跃迁的占比分别为 65% 和 61%, 垂直跃迁的占比分别为 35% 和 39%. 对于产生 I^+ 的解离通道, β 值在低能通道下为 0.95, 高能通道下为 0.84, 是更趋于排斥势能面上的解离, 分别如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 图中箭头方向为激光偏振方向.

表 2 $C_2H_5I^+$ 解离生成碎片的各向异性参数
Table 2. Anisotropy parameter of fragments in the photodissociation of $C_2H_5I^+$.

碎片离子	对应中性碎片	通道	β	$\chi_{//}/\%$	$\chi_{\perp}/\%$
$C_2H_5^+$	I	低能	-0.09	30	70
		高能	0.11	37	63
I^+	C_2H_5	低能	0.95	65	35
		高能	0.84	61	39

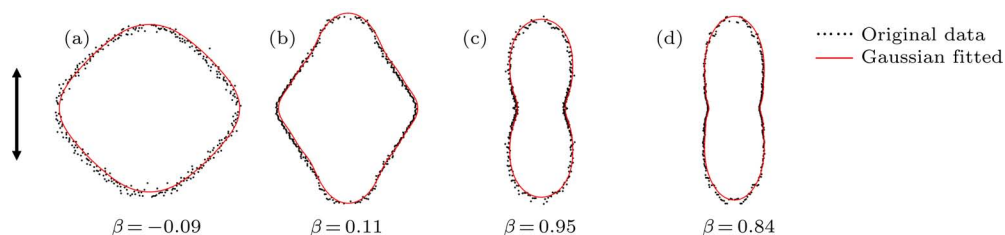


图5 C₂H₅I吸收800 nm多光子后碎裂产生的C₂H₅⁺低能通道(a), C₂H₅⁺高能通道(b), I⁺低能通道(c)以及I⁺高能通道(d)的角度分布

Fig. 5. Angle distributions of C₂H₅⁺ low energy channel (a), C₂H₅⁺ high energy channel (b), I⁺ low energy channel (c) and I⁺ high energy channel (d) from the photodissociation of C₂H₅I⁺ at 800 nm.

3.4 密度泛函理论计算

实验测量C₂H₅I分子的电离势为9.34 eV^[15], 实验所用激光为800 nm, 至少需要7个光子的能量(单光子能量为1.55 eV)才能被电离. 据文献报道^[20], C₂H₃⁺和C₂H₅⁺的出现势分别为11.5 eV(至少需要8光子)和10.3 eV(至少需要7光子), 更多光子的吸收将导致离子进一步发生解离. 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/LanL2DZ和TD-B3LYP/LanL2DZ水平上对C₂H₅I⁺基态和激发态进行了优化计算, 得到其离子基态和前10个激发态的能级信息及谐振强度, 如表3所列. 其中D₀代表离子基态, 而D_{*i*} (*i* = 1—10)代表第1—10个离子激发态.

从表3计算结果可见, 计算值D₀能级与前人报道的实验值9.34 eV^[15]差别非常小, 偏差仅仅约为2%, 这证明了所选基组的高度准确性. 离子激发

表3 计算得到的离子态能级信息

Table 3. Calculated energy level information for ionic states of C₂H₅I.

离子态	能级高度/eV	谐振强度 <i>f</i>	至少需要光子数	实验值	与实验值差异
D ₀	9.54	—	7	9.34	2%
D ₁	9.56	0	7	—	—
D ₂	10.81	0.0004	7	—	—
D ₃	12.01	0.0033	8	—	—
D ₄	13.14	0.0004	9	—	—
D ₅	13.61	0.0006	9	—	—
D ₆	14.13	0	10	—	—
D ₇	14.43	0.0006	10	—	—
D ₈	14.67	0.0012	10	—	—
D ₉	14.98	0.0021	10	—	—
D ₁₀	15.34	0	10	—	—

态信息实验上尚未见文献报道, 本文理论计算了离子最低的10个电子激发态能级信息, 结果发现D₃激发态的谐振强度最大, 而其余为0或者非常接近于0, 这反映了C₂H₅I分子吸收8光子后向第三激发态的跃迁概率很大, 而其余跃迁概率非常小, 在讨论中可以近似忽略.

4 结论

本文使用800 nm飞秒激光对C₂H₅I⁺的C—I键光解离, 并采用飞行时间质谱以及离子速度成像技术得到其光解动力学信息. 通过C₂H₅I在这种强场下多光子解离得到碎片的飞行时间质谱的测量和标定发现C₂H₅I⁺分解为C₂H₅⁺, I⁺, CH₂I⁺, C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₄⁺等离子, 其中C—I键断裂产生C₂H₅⁺和I⁺, 对应机制分别为C₂H₅I⁺ → C₂H₅⁺ + I和C₂H₅I⁺ → C₂H₅ + I⁺. C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₄⁺等离子为乙基的二次解离或逐步解离产生, CH₂I⁺为C—C键断裂产生. 通过C₂H₅I解离后得到的C₂H₅⁺和I⁺的速度影像, 得出两者的速度分布和动能分布, 通过数据拟合可以发现C₂H₅⁺和I⁺的产生时C—I键裂解的解离机制都存在着高能通道和低能通道. 另外, 通过速度成像技术得到解离碎片离子的角度分布, C₂H₅⁺在低能通道下解离的β为-0.09, 在高能通道下解离的β为0.11, 都接近于0, 即各向同性, 可能对应于慢速解离过程. I⁺在解离时β分别为0.95和0.84, 各向异性参数较高, 可能源于快速解离过程. 本文还通过密度泛函理论计算了离子态的能级强度和谐振强度, 计算得到了离子最低的10个电子激发态能级信息.

感谢瑞士联邦保罗谢勒研究所高级科学家Gregor Knopp博士在本文实验和讨论中给予的帮助, 感谢河南师范大学秦朝朝博士提供高斯软件计算平台.

参考文献

- [1] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [2] Anderson J G, Toohey D W, Brune W H 1991 *Science* **251** 39
- [3] Foster K L, Plastringe R A, Bottenheim J W, Shepso P B, Finlayson-Pitts B J, Spicer C W 2001 *Science* **291** 471
- [4] Wu G, Jiang B, Ran Q, Zhang J, Harich S A, Yang X 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2193
- [5] Baklanov A V, Aldener M, Lindgren B, Sassenberg U 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 399
- [6] Nijamudheen A, Datta A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 41
- [7] Xu Y Q, Qiu X J, Abulimiti B, Wang Y M, Tang Y, Zhang B 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 53
- [8] Tang Y, Lee W B, Hu Z F, Zhang B, Lin K C 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 064302
- [9] Schuttig H, Grotemeyer J 2011 *Eur. J. Mass. Spectrom.* **17** 5
- [10] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [11] Parker D H, Eppink A T J B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 2357
- [12] 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]
- [13] 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]
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al 2009 Gaussian 09 Revision E.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [15] Knoiblauch N, Strobel A, Fischer I, Bondybey V E 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 5417
- [16] Lossing F P, Semeluk G P 1970 *Can. J. Chem.* **48** 955
- [17] de Leeuw D M, Mooyman R, de Lange C A 1978 *Chem. Phys. Lett.* **54** 231
- [18] Dribinski V, Ossadtchi A, Mandelshtam V A, Reisler H 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2634
- [19] Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1
- [20] Goss S P, McGilvery D C, Morrison J D, Smith D L 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 1820

Multiphoton ionization dissociation dynamics of iodoethane studied with velocity map imaging technique*

Yan Yi-Hui¹⁾ Liu Yu-Zhu^{1)2)†} Ding Peng-Fei¹⁾ Yin Wen-Yi¹⁾

1) (Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

2) (Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

(Received 1 May 2018; revised manuscript received 15 August 2018)

Abstract

Halogenated alkanes destroy the ozone layer, and iodoethane is one of the important representative halogenated alkanes. Time-of-flight mass spectrometry and velocity map imaging technique are used for investigating the photoionization dissociation dynamics of iodoethane, induced by 800 nm femtosecond laser. The dissociation mechanisms of iodoethane are obtained and discussed by analyzing the velocity distributions and angular distributions of the fragment ions generated in the dissociation. The measurements by time-of-flight mass spectrometry show that iodoethane cations generates $C_2H_5^+$, I^+ , CH_2I^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ and $C_2H_4^+$. The fragments related to C—I bond fragmentation are $C_2H_5^+$ ions and I^+ ions, and the dissociation mechanisms are $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$ and $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5 + I^+$ respectively. Comparison between the configurations before and after ionization shows that the C—I bond length is 0.2220 nm before ionization and turns longer and becomes 0.2329 nm after ionization. This indicates that the C—I bond becomes more unstable after ionization and is more prone to dissociation. Moreover, the velocity map images of $C_2H_5^+$ and I^+ ions are acquired, from which the speed and angular distribution of $C_2H_5^+$ and I^+ are obtained. The analysis of speed distribution of the fragment ions shows that there are two channels, i.e. high energy channel and low energy channel in the dissociation process for producing $C_2H_5^+$ and I^+ ion. The difference between the ratios of the high energy channel and the low energy channel is small, indicating that the high energy channel and the low energy channel of the two dissociation processes are similar. According to the further analysis of the angular distribution of the fragment ions, it is found that the anisotropy parameter of $C_2H_5^+$ is close to 0 (isotropic), the production channel of which may correspond to the slow vibration predissociation process. The anisotropy parameters of I^+ ions are higher, which may be due to the rapid dissociation process on the repulsive potential energy surface. In addition, the density functional theory is used to calculate the configuration change of the iodoethane molecule before and after ionization, the energy level and oscillator strength for the ionic state in order to obtain more insights into the photodissociation dynamics.

Keywords: iodoethane, photodissociation, velocity imaging, time of flight mass spectrometry

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181468

* Project supported by the National Key Research and Development Plan of China (Grant No. 2017YFC0212700), the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province of China (Grant No. 18KJA140002), and the State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics of Pecking University, China.

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