

氟利昂 F-113 光解离和光谱研究

何仲福¹ 刘玉柱^{1,2} 李凌昊¹ 王亚丽¹ 罗礼海¹ 秦朝朝³

¹南京信息工程大学物理与光电工程学院, 江苏 南京 210044

²江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044

³河南师范大学物理与电子工程学院, 河南 新乡 453007

摘要 已有实验得到了氟利昂 F-113($C_2F_3Cl_3$)在 800 nm 飞秒激光脉冲作用下的飞行时间质谱图。计算了质谱图中各峰所占比例,分析了检测到的离子碎片,发现了 $C_2F_3Cl_3^+$ 解离的三个主要通道。计算了各通道发生解离的能量差值和质谱图中主要离子中氯同位素的丰度比,所测丰度比接近大自然中氯同位素的丰度比 3.13。利用程序 Gaussian 09 在 B3LYP/6-311G++(d,p)基组水平上优化得到了 $C_2F_3Cl_3$ 光解离过程中主要离子的稳定构型,计算其频率及能量,获得了红外光谱和各构型的单点能。对 B3LYP/6-31G++(d,p)基组水平上得到的 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 稳定构型进行势能面扫描,发现 $C_2F_3Cl_3^+$ 中的 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键活性强于 C—Cl(1-5)和 C—F(1-7,1-8,2-6)键,易断键解离,在质谱图中形成最强或较强的峰,该结果与实验得到的飞行时间质谱图相吻合。

关键词 光谱学; 氟利昂; 光解离; 臭氧空洞; 飞行时间质谱

中图分类号 O433.3 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.093002

Study on Photodissociation and Spectroscopy of Freon 113

He Zhongfu¹ Liu Yuzhu^{1,2} Li Linghao¹ Wang Yali¹ Luo Lihai¹ Qin Chaochao³

¹School of Physics and Opto-Electronics Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

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

³School of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China

Abstract The time-of-flight mass spectrum of freon F-113 ($C_2F_3Cl_3$) has been obtained by other researchers' experiment under action of a 800 nm sapphire femtosecond laser, and three major dissociation channels of $C_2F_3Cl_3^+$ are discovered by calculating the proportion of each peak in the mass spectrum and analyzing the detected fragment ions. The energy difference of each dissociation channel is calculated and the chlorine isotope abundance ratio of major ions in the mass spectrum approaches the natural abundance ratio of 3.13. Stable configurations of major ions in the $C_2F_3Cl_3$ light dissociation process are obtained by the optimization at B3LYP/6-311G++(d,p) basis set level of Gaussian 09. The infrared spectrum and single point energy of each configuration are obtained through calculation of frequency and energy. The potential energy surface scan on stable configurations of $C_2F_3Cl_3$ and $C_2F_3Cl_3^+$ obtained by the optimization at B3LYP/6-31G++(d,p) basis set level of Gaussian 09 shows that the activity of C—C(1-2) and C—Cl(2-3) bonds is stronger than that of C—Cl(1-5) and C—F(1-7,1-8,2-6) bonds in $C_2F_3Cl_3^+$. C—C(1-2) and C—Cl(2-3) bonds are easy to break and dissociate, which is in coincidence with the strongest or stronger peaks in the mass spectrum obtained by the experiment.

Key words spectroscopy; freon; photodissociation; ozone depletion; time-of-flight mass spectrum

收稿日期: 2016-05-13; 收到修改稿日期: 2016-05-22; 网络出版日期: 2016-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(11304157,11504175,11404411)、江苏省六大人才高峰高层次人才项目(2015-JNHB-011)、南京信息工程大学大学生实践创新训练计划(201610300042)

作者简介: 何仲福(1994—),男,本科生,主要从事大气与环境光学方面的研究。E-mail: 1799168230@qq.com

导师简介: 刘玉柱(1984—),男,博士,讲师,主要从事大气环境光学和激光光谱方面的研究。

E-mail: yuzhu.liu@gmail.com(通信联系人)

OCIS codes 300.6340; 320.7120

1 引言

大气探测技术的发展使得大气环境污染及其监测受到越来越多的关注,臭氧空洞已经成为最严重的环境问题之一^[1-8]。臭氧层能够吸收大部分来自太阳的有害辐射,保护地球生物,对人类生存及家园至关重要。自1985年发现臭氧空洞以来,臭氧层变得越来越稀薄,包含氟利昂在内的多种卤代化合物是破坏臭氧层最主要的元凶之一^[9-10]。在一定强烈太阳光的辐射下,卤代化合物会发生解离,产生游离态的氯原子,并与臭氧发生连锁化学反应($\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$, $\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Cl} + 2\text{O}_2$),不断破坏臭氧分子。大气中氟利昂的寿命由光解反应速率决定,因此对这类化合物进行光解动力学研究对大气层保护具有重要意义。随着越来越多相关新型激光器件及激光光谱技术的涌现,卤代化合物(尤其氟利昂化合物)的光解动力学研究受到了极大关注^[11-19]。

文献[20]对氟利昂 F-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) 在飞秒激光作用下的多光子电离解离动力学进行了研究。本文通过理论模拟深入研究了实验所得 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 飞行时间质谱图,得到了质谱图中主要离子的稳定构型、红外光谱等数据,考虑了氯的同位素效应,计算了主要离子所占产物比例及其氯同位素的丰度比。对比分析了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 的稳定构型,得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 的电离势,对其构型中的 C—C、C—Cl、C—F 键进行了势能面柔性扫描,得出 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 中的 C—C(1-2)、C—Cl(2-3) 键活性高、不稳定、易解离,在质谱图中形成最强或次强峰,而 C—F 键活性低、稳定,几乎不会发生解离。

2 实验和理论方法

文献[20]通过实验得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 飞行时间质谱图。实验使用了输出波长为 800 nm 的红外基频光钛宝石飞秒激光器,脉冲宽度约为 100 fs,激光单脉冲能量值为 50 mJ,功率密度约为 $0.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。通过 LabVIEW 编程控制实验系统数据的读取,实验样品(氟利昂 F-113)来自阿拉丁试剂公司,纯度为 99%,使用时未作进一步纯化^[20]。

深入探讨和分析了实验得到的 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 飞行时间质谱图^[20]。在程序 Gaussian 09 中的 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上优化得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 光解离过程中主要离子的稳定构型,并计算了其能量和频率,得到了单点能及红外光谱等主要数据^[21]。在 Gaussian 09 中的 B3LYP/6-31G++(d,p) 基组水平上优化得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 的稳定构型,并通过 Scan/Relaxed (Redundant Coord) 对构型中的 C—C、C—Cl 和 C—F 键分别进行势能面柔性扫描。

3 实验结果和讨论

3.1 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 飞行时间质谱图

如图 1 所示,解离产生的主要离子为 CFCl_2^+ 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 和 CF_2Cl^+ 。从图 1 可得到 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 受紫外可见光辐射后发生解离的三个主要通道。通过积分计算质谱图中各个峰的面积,得到质谱图中主要离子所占比

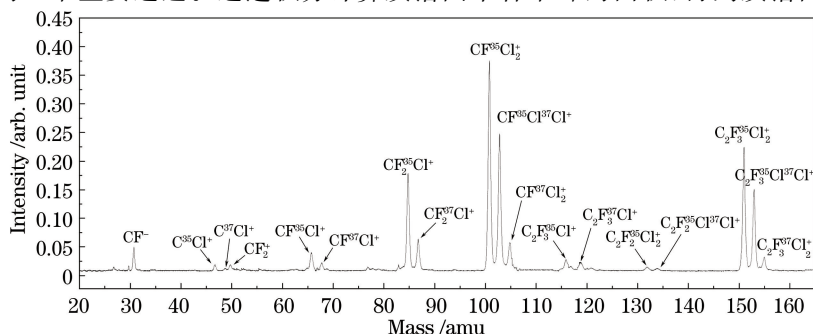


图 1 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 飞行时间质谱图

Fig. 1 Time-of-flight mass spectrum of $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$

例及其氯同位素的丰度比。所测丰度比接近于大自然中氯同位素(^{35}Cl 75.77%、 ^{37}Cl 24.23%)的丰度比 3.13, 如表 1 所示。由表 1 可知, 在质谱图中 CFCl_2^+ 中氯同位素的丰度比最大, 对应的峰最强, 由 C—C(1-2) 键断裂产生; $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ 中氯同位素的丰度比为次大, 对应的峰为次强, 由 C—Cl(2-3) 键断裂产生。表 1 中的主要离子为质谱图中离子产物的绝大部分, 均由 C—C(1-2) 和 C—Cl(2-3) 键断裂产生, 即在 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 中这两个键活性较高、不稳定、易解离。

表 1 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 解离产生的主要离子及氯同位素的丰度比

Table 1 Main ions from $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ dissociation and abundance ratio of chlorine isotope in the ions

Number	Major ion	Peak area	Proportion / %	Isotopic species	Area occupied by isotope	Isotope abundance ratio
1	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+$	0.288	24.96	^{35}Cl	0.352	3.03
				^{37}Cl	0.116	
2	CFCl_2^+	0.473	40.97	^{35}Cl	0.576	3.04
				^{37}Cl	0.189	
3	CF_2Cl^+	0.191	16.55	^{35}Cl	0.142	2.93
				^{37}Cl	0.049	

如表 2 所示, 通过分析质谱图得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 发生解离的三个主要通道。计算 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 解离过程中的各离子能量, 得到了各通道发生解离释放或吸收的能量。解离通道主要由 C—Cl(2-3) 和 C—C(1-2) 键断裂构成。在 Gaussian View 软件中观察采用 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组优化得到的 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 稳定构型, 可知其发生解离时断裂的 C—Cl(2-3) 和 C—C(1-2) 键较长(后者非常长), 活性高, 易断键解离, 在质谱图中产生最强或次强峰; C—F 键较短, 活性低, 几乎不会发生断键解离。

表 2 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 解离的主要通道

Table 2 Major dissociation channels for $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$

Number	Major dissociation channel	Broken bond	Energy difference / eV
1	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}$	C—Cl	-8.74
2	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CFCl}_2^+ + \text{CF}_2\text{Cl}$	C—C	-0.05
3	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2$	C—C	0.31

3.2 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 电离前后的分子构型

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 受紫外可见光辐射后吸收光子发生电离后再解离。在 Gaussian 09 中 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上优化得到了 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 的稳定构型, 如图 2 所示。图 2 中 E 和 E' 分别表示 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 在基态和离子态时的单点能, 根据单点能换算得到 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 的电离势为 11.67 eV, 与文献[22]中的实验值 11.99 eV 非常接近。从图 2 可看出 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 电离前后构型的区别, 稳定构型的键长、键角和二面角均发生了明显变化。计算发现, 基态中的 C—Cl(2-3) 键电离之后变化较大, 在基态时 C—Cl(2-3) 键长为 0.178 nm, 离子态时键长为 0.294 nm, 键长非常长、较脆弱、不稳定、易解离。但两个构型中 C—F 键长变化较小, 表明 C—F 键活性较低、稳定、不易解离。

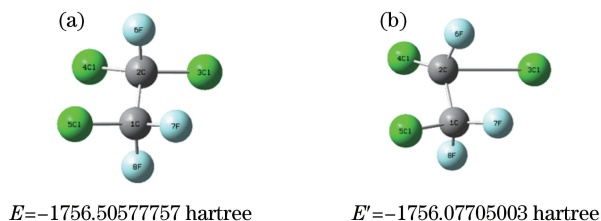
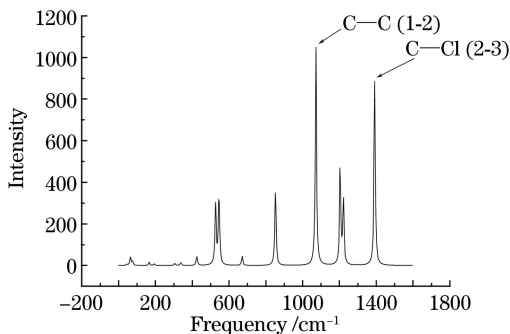


图 2 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 分子(a)基态和(b)离子态的稳定构型(1 hartree=27.21 eV)

Fig. 2 Stable geometric structures of $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ molecule at (a) ground state and (b) ionic state

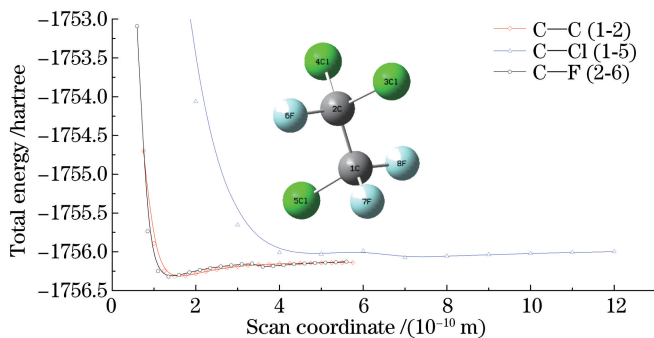
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 是三个主要解离通道发生解离的反应物, 在 Gaussian 09 中 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上计算频率, 得到 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3^+$ 的红外光谱图, 如图 3 所示。红外光谱中有两个较强峰, 分别与 C—C(1-2) 和 C—Cl(2-3) 键引起的振动相关, 频率分别为 1072.29 cm^{-1} 和 1391.43 cm^{-1} 。

图 3 $C_2F_3Cl_3^+$ 的红外光谱图Fig. 3 Infrared spectrum of $C_2F_3Cl_3^+$

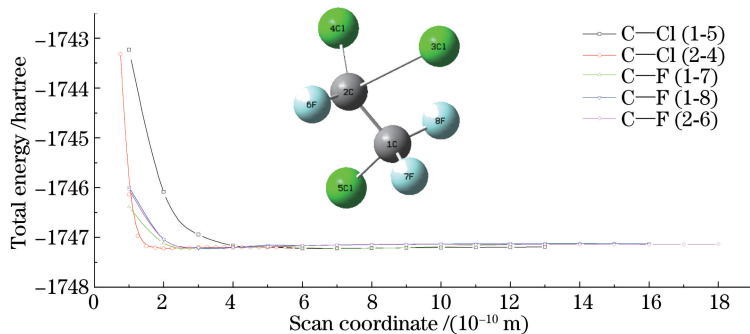
3.3 势能面扫描及分析

势能面扫描研究一个区域内的势能面,由一系列不同结构上的单点能计算组成。势能面扫描时,先选择要设置的分子结构变量,再设置需要变化结构的范围和步长。Gaussian 09 中势能面扫描分为柔性扫描和刚性扫描。柔性扫描先对指定的变化坐标按要求赋值,再对其他分子坐标进行优化,使之满足一个最小值(相当于在化学反应中趋向鞍点的最低脊线)。在化学反应过程中,鞍点对研究化学产物及其反应机理非常重要。一般地,在研究化学反应机理及动力学时常采用势能面柔性扫描。势能面柔性扫描通常需要对分子构型进行优化,计算代价高昂,耗费机时。刚性扫描则只改变指定坐标,其他分子坐标都不随之变化。

Gaussian 09 中初始构型优化采用的基组精度越高,势能面柔性扫描越耗时。在 Gaussian 09 中 B3LYP/6-31G++(d,p) 基组水平上优化得到了 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 的稳定构型,两者结构变化明显。 $C_2F_3Cl_3$ 中 C—Cl(2-3)键在 $C_2F_3Cl_3^+$ 中变得非常长,超出了 Gaussian 09 中对 C 和 Cl 原子各自定义的最大成键半径的和。在原子坐标器中,分别对 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 稳定构型中要扫描的 C—C、C—F 和 C—Cl 键进行编辑,将键长的扫描初始值设为 7.5×10^{-11} m,并在冗余坐标编辑器中将步长设为 2.5×10^{-11} m,步数约为 12~20 步。设置参数后进行势能面柔性扫描,结果如图 4 和图 5 所示。

图 4 $C_2F_3Cl_3$ 中 C—Cl、C—F 和 C—C 键的势能面扫描曲线Fig. 4 Potential energy surface scan curves of the C—Cl, C—F and C—C bonds in $C_2F_3Cl_3$

在势能面柔性扫描过程中,每扫描一个点就会得到一个优化的稳定构型。势能面扫描曲线中最低点的稳定构型对研究化学反应机理具有重要意义。对 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 势能面扫描曲线中最低点的几何构型进行对比分析,得知在 $C_2F_3Cl_3^+$ 中断裂的 C—C(1-2)和 C—Cl(2-3)键活性较高、不稳定、易解离。在 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 势能面扫描曲线中,可观察到 C—Cl(1-5)键的势能面扫描曲线通常位于 C—F 键之上。对 $C_2F_3Cl_3^+$ 中的 C—C(1-2)和 C—Cl(2-3)键进行了多次势能面柔性扫描并尝试了多种方法,但总是扫描失败无法得到结果。原因在于 C—C(1-2)和 C—Cl(2-3)键的活性较高,进行势能面柔性扫描时易断键解离,无法在某些势能面扫描点得到优化的稳定构型,导致扫描失败。可知 $C_2F_3Cl_3^+$ 中 C—C(1-2)和 C—Cl(2-3)键的活性高于 C—Cl(1-5)和 C—F(1-7,1-8,2-6)键。讨论并分析了 $C_2F_3Cl_3$ 的飞行时间质谱图中各种离子峰的分布并结合在 Gaussian 09 中 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上优化得到的 $C_2F_3Cl_3^+$ 稳定构型,得知

图5 $C_2F_3Cl_3^+$ 中 C—F、C—Cl 键的势能面扫描曲线Fig. 5 Potential energy surface scan curves of the C—F and C—Cl bonds in $C_2F_3Cl_3^+$

C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键断裂引起的产物峰为最强或次强,而 C—Cl(1-5,2-4)键断裂引起的产物峰为最弱或次弱,C—F(1-7,1-8,2-6)键几乎不会发生断裂。分析表明, $C_2F_3Cl_3^+$ 中 C—C(1-2)和 C—Cl(2-3)键的活性高于 C—Cl(1-5)和 C—F(1-7,1-8,2-6)键,与势能面柔性扫描分析较吻合,证明了势能面柔性扫描的准确性。

$C_2F_3Cl_3$ 受紫外可见光辐射之后转化为 $C_2F_3Cl_3^+$,而 $C_2F_3Cl_3^+$ 中的 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键活性较高、不稳定、易解离,在大气层中形成相应的产物并释放自由的氯原子,氯原子与大气中的臭氧发生连续化学反应,从而不断破坏臭氧层。

4 结 论

通过分析 $C_2F_3Cl_3$ 的飞行时间质谱图及检测到的碎片离子,得到了 $C_2F_3Cl_3^+$ 发生解离的三个主要通道。通过计算各离子峰的面积得到了主要离子所占的比例及其氯同位素的丰度比,所测丰度比接近大自然中氯同位素的丰度比 3.13。由三个主要解离通道产生的离子比例较大,主要与 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键活性较高有关。同理可知,离子比例较低则与 C—Cl(1-5)和 C—F(1-7,1-8,2-6)键活性较低有关。

在 Gaussian 09 中 B3LYP/6-311G++(d,p)基组水平上优化得到了 $C_2F_3Cl_3$ 解离过程中主要离子的稳定构型,并计算了其单点能和频率,得到了红外光谱和单点能数据。 $C_2F_3Cl_3^+$ 红外光谱图中的两个较强峰与 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键引起的振动相关。

对 $C_2F_3Cl_3$ 和 $C_2F_3Cl_3^+$ 中的 C—C、C—Cl 和 C—F 键分别进行了势能面柔性扫描。分析表明, $C_2F_3Cl_3^+$ 中 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键的活性高于 C—Cl(1-5)和 C—F(1-7,1-8,2-6)键,由 C—C(1-2)、C—Cl(2-3)键断裂引起的产物峰在质谱图中为最强或较强;C—Cl(1-5)键断裂引起的产物峰为最弱或较弱,与实验得到的飞行时间质谱图中的离子峰分布较为吻合。

参 考 文 献

- 1 Sinreich R, Merten A, Molina L, *et al.* Parameterizing radiative transfer to convert MAX-DOAS dSCDs into near-surface box-averaged mixing ratios[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(6): 1521-1532.
- 2 Wu Fengcheng, Li Ang, Xie Pinhua, *et al.* Detection and distribution of tropospheric NO_2 vertical column density based on mobile multi-axis differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(11): 114211.
吴丰成, 李 昂, 谢品华, 等. 车载多轴差分吸收光谱探测对流层 NO_2 分布研究[J]. *物理学报*, 2015, 64(11): 114211.
- 3 Farman J C, Gardiner B G, Shanklin J D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction [J]. *Nature*, 1985, 315(6016): 207-210.
- 4 Shen J, Tan H, Wang J, *et al.* A novel routing protocol providing good transmission reliability in underwater sensor networks[J]. *Journal of Internet Technology*, 2015, 16(1): 171-178.
- 5 Hendrick F, Müller J F, Clémer K, *et al.* Four years of ground-based MAX-DOAS observations of HONO and NO_2 in the Beijing area[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(2): 765-781.
- 6 Gong Chunwen, Li Xuebin, Li Jianyu, *et al.* New method of aerosol extinction coefficient measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0101001.

- 宫纯文, 李学彬, 李建玉, 等. 大气气溶胶消光系数测量新方法[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0101001.
- 7 Guan Sai, Yang Guotao, Cheng Xuewu, *et al.* New methods of signal-induced noise deduction for Rayleigh scattering lidar in temperature measurement[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0713001.
关 塞, 杨国韬, 程学武, 等. 瑞利散射激光雷达强光感生噪声修正的新方法及大气温度探测[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0713001.
- 8 Wang Wei, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. Continuous field measurements of stable isotopes in atmospheric water vapor by FTIR spectrometry[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0130003.
王 薇, 刘文清, 张天舒. 利用傅里叶变换红外光谱技术连续测量环境大气中水汽的稳定同位素[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0130003.
- 9 Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone[J]. Nature, 1974, 249(28): 810-812.
- 10 Won D S, Kim M S, Choe J C, *et al.* Anisotropic photodissociation of CH_3Cl^+ [J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115(12): 5454-5460.
- 11 Butler J H, Battle M, Bender M L, *et al.* A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air[J]. Nature, 1999, 399(6738): 749-755.
- 12 Bengaard H S, Nørskov J K, Sehested J, *et al.* Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(2): 365-384.
- 13 Liu Yuzhu, Xiao Shaorong, Zhang Chengyi, *et al.* Calibration of velocity map imaging system and photodissociation dynamics of 1,4- $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrCl}$ [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(19): 193301.
刘玉柱, 肖韶荣, 张成义, 等. 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[J]. 物理学报, 2012, 61(19): 193301.
- 14 Lokhman V N, Ryabov E A, Ogurok D D. The formation and characterization of freon 22 cluster beams[J]. Technical Physics Letters, 2004, 30(4): 345-347.
- 15 Hobe M, Salawitch R J, Canty T, *et al.* Understanding the kinetics of the ClO dimer cycle[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(12): 3055-3069.
- 16 Pope F D, Hansen J C, Bayes K D, *et al.* Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOC[O]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111(20): 4322-4332.
- 17 von Hobe M. Revisiting ozone depletion[J]. Science, 2007, 318(5858): 1878-1879.
- 18 Liu Yuzhu. Study on ultrafast photophysical and photochemical dynamics of VOCs molecules via femtosecond photoelectron imaging[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(10): 103201.
刘玉柱. 利用飞秒光电子成像技术研究 VOCs 分子的超快光物理光化学动力学[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(10): 103201.
- 19 Jiang Meng, Feng Qiaoling, Wei Yufeng, *et al.* Recent advance in miniaturization of photo-acoustic spectroscopy gas sensor[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(2): 020006.
姜 萌, 冯巧玲, 魏宇峰, 等. 小型化光声光谱气体传感器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(2): 020006.
- 20 Liu Yuzhu, Chen Yunyun, Zheng Gaige, *et al.* Multiphoton ionization and dissociation dynamics of freon-113 induced by femtosecond laser pulse[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 65(5): 053302.
刘玉柱, 陈云云, 郑改革, 等. 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[J]. 物理学报, 2015, 65(5): 053302.
- 21 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 03, revision D.01[CP]. Wallingford: Gaussian Inc., 2004.
- 22 Watanabe K, Nakayama T, Mottl J. Ionization potentials of some molecules[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1962, 2(4): 369-382.