

氟利昂 F1110 的光解离质谱和光谱研究

李 静¹, 刘玉柱^{1,2}, 林 华¹, 葛英健¹, 何君博¹, 秦朝朝³

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, 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材料科学学院, 河南 新乡 453007

摘要 利用飞行时间质谱技术得到了氟利昂 F1110(C_2Cl_4)在 400 nm 飞秒脉冲激光作用下的飞行时间质谱图,发现了 $C_2Cl_4^+$ 、 $C_2Cl_3^+$ 和 $C_2Cl_2^+$ 这三种主要的碎片离子。利用密度泛函理论在 B3LYP/6-311G++(d,p)基组水平上进一步计算和分析了 $C_2Cl_4^+$ 在光解离过程中解离通道的能量变化,得出 $C_2Cl_4^+$ 在光解离过程中需要吸收能量,说明 $C_2Cl_4^+$ 在大气层中比较稳定。与已有实验得到的 C_2Cl_4 在 800 nm 飞秒脉冲激光作用下的质谱图进行比较,并通过计算碎片峰中各主要离子的比例以及氯同位素的丰度比发现, C_2Cl_4 在红外光辐射下更易发生解离。采用同样的基组对 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 中的 C—Cl 键进行势能面扫描,得到其鞍点,发现当 C_2Cl_4 解离生成 $C_2Cl_4^+$ 时,C—Cl 键的活性变高,更易断键解离。计算和分析了 $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱和拉曼光谱,利用从头算 CIS 方法得到了 $C_2Cl_4^+$ 的紫外可见吸收光谱。

关键词 光谱学; 氟利昂; 光解离; 飞行时间质谱

中图分类号 O433.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.083003

Study on Photodissociation Mass Spectrum and Spectrum of Freon 1110

Li Jing¹, Liu Yuzhu^{1, 2}, Lin Hua¹, Ge Yingjian¹, He Junbo¹, Qin Chaochao³

¹Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean,

Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China;

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

³School of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China

Abstract Time-of-flight mass spectrum of freon 1110 (C_2Cl_4) under action of 400 nm femtosecond laser pulse is obtained by time-of-flight mass spectrometry technology. Three major fragment ions, $C_2Cl_4^+$, $C_2Cl_3^+$ and $C_2Cl_2^+$ are discovered in the mass spectrum. Based on the density functional theory, the energy changes in dissociation channels of $C_2Cl_4^+$ during photodissociation process are further calculated and analyzed at the basis set of B3LYP/6-311G++(d,p). The results show that $C_2Cl_4^+$ needs to absorb energy during photodissociation process, which indicates that $C_2Cl_4^+$ is more stable in the ozone layer. Besides, compared with the mass spectrum of C_2Cl_4 obtained with 800 nm femtosecond pulse laser which has been experienced by other researchers, and through calculating the proportion of each peak to total peak area and the chlorine isotope abundance ratio of major ions in the mass spectra, it is found that C_2Cl_4 is more likely to dissociate under infrared light radiation. Moreover, the potential energy surfaces of C_2Cl_4 and $C_2Cl_4^+$ about C—Cl bond are scanned via the same basis set, and the saddle points are obtained. It is

收稿日期: 2017-03-22; **收到修改稿日期:** 2017-04-11

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项目(201610300042)

作者简介: 李 静(1994—),女,本科生,主要从事大气环境与光学方面的研究。E-mail: 2540223650@qq.com

导师简介: 刘玉柱(1984—),男,博士,教授,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)

found that the activity of C—Cl bond of $C_2Cl_4^+$ becomes higher and the C—Cl bond is easier to break than that in C_2Cl_4 . Infrared spectrum and Raman spectrum of $C_2Cl_4^+$ are calculated and analyzed, and UV-VIS spectrum is obtained with CIS method.

Key words spectroscopy; freon; photo dissociation; time-of-flight mass spectrum

OCIS codes 300.6340; 320.7120

1 引言

臭氧层能够吸收紫外线辐射,对保护人类健康和生存环境起着重要作用。1974年,美国加利福尼亚大学的 Rowland 教授和 Molina 博士发表了氟利昂破坏大气平流层臭氧机理的论文^[1],并指出卤代烷化合物是臭氧空洞形成的主要原因。含氯的卤代烷化合物中的氯原子能对臭氧的衰减产生链式催化作用,对臭氧层的破坏力极大。如今,臭氧层破坏已成为人类面临的三大大气环境问题之一^[2],而氟利昂即为破坏臭氧层的主要元凶之一。氟利昂在大气中的寿命由光解反应发生的速率决定。因此,为了保护人类赖以生存的大气臭氧层,包括氟利昂在内的卤代烷化合物的光解动力学得到了国内外学者的极大重视^[3-12]。

随着纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的发展^[13-15],利用激光诱导技术研究氟利昂 F1110 的光解动力学具有重要意义。在最近几十年里,很多学者研究了氟利昂 F1110 的光电离动力学和纳秒脉冲作用下的光解动力学^[16-18]。文献[19]将飞行时间质谱技术和离子速度成像技术相结合,研究了 F1110 在 800 nm 飞秒脉冲激光作用下的光解动力学。本文通过实验得到了氟利昂 F1110(C_2Cl_4)在 400 nm 飞秒激光诱导下的飞行时间质谱图,并结合理论分析得到了 F1110 在可见光和红外光作用下解离产生碎片的比例以及氯元素的丰度比,发现 F1110 分子在可见光作用下较稳定,不易解离;此外还利用 Gaussian09 软件对 F1110 分子及其离子($C_2Cl_4^+$)进行势能面扫描,并对 $C_2Cl_4^+$ 的光谱进行了研究。本文的工作有利于更深入地理解氟利昂对臭氧层的破坏机理,为破坏氟利昂与臭氧反应条件提供依据,对保护大气臭氧层和治理氟利昂污染具有重要意义。

2 实验和理论计算

通过实验得到了 C_2Cl_4 在 400 nm 脉冲激光作用下的飞行时间质谱图,实验中使用了输出波长为 400 nm 的可见光,由钛宝石飞秒激光器输出基频光,脉冲宽度约为 100 fs,激光单脉冲能量为 50 mJ,功率密度约为 $0.5 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,整个系统通过 Labview 编程控制数据的读取。文献[19]在实验中使用的是由钛宝石飞秒激光器输出的 800 nm 的红外基频光,得到了 C_2Cl_4 在 800 nm 脉冲光作用下的飞行时间质谱图。实验样品氟利昂 F1110 购于 Sigma 试剂公司,其纯度为 99%,使用时未进行纯化处理。

为了深入分析 $C_2Cl_4^+$ 的光解离通道,利用 Gaussian09 软件,通过密度泛函理论在 B3LYP/6-311G++(d,p)基组水平上对 C_2Cl_4 光解离过程产生的主要碎片离子的结构进行优化,得到其稳定结构的能量,并通过 Scan/Relaxed(Redundant Coord)对 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 的 C—Cl 键进行势能面扫描。在同样的基组水平上计算 $C_2Cl_4^+$ 的振动频率,得到了 $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱和拉曼光谱。利用从头算 CIS 方法得到了 $C_2Cl_4^+$ 的紫外可见吸收光谱。

3 实验结果与讨论

3.1 C_2Cl_4 的飞行时间质谱图

将飞秒脉冲多光子电离技术和飞行时间质谱探测技术相结合,得到了 400 nm 脉冲光作用下 C_2Cl_4 的飞行时间质谱图,如图 1 所示。此外,图 1 中还给出了 C_2Cl_4 在 800 nm 脉冲光作用下的飞行时间质谱图^[19]。在强光辐射作用下, C_2Cl_4 吸收光子后,先电离而后发生解离。从图中可知,在可见光作用下, $C_2Cl_4^+$ 主要解离产生了 2 个碎片峰,碎片离子为 $C_2Cl_2^+$ 和 $C_2Cl_3^+$,此外还发现有大量的母体离子 $C_2Cl_4^+$ 。可见光与红外脉冲光作用下 $C_2Cl_4^+$ 的解离程度不同。通过在 B3LYP/6-311G++(d,p)基组上对各碎片离子进行优化得到其稳定结构的能量,进而可得到 $C_2Cl_4^+$ 解离过程的能量变化,如表 1 所示。

如表 1 所示, $C_2Cl_4^+$ 中的 C—Cl 键断裂时需要吸收能量发生解离,产生 $C_2Cl_3^+$ 和 $C_2Cl_2^+$ 。粒子的能量越低,该母体离子就越稳定,越不易发生解离,故而在质谱图上可以发现大量未解离的离子态 $C_2Cl_4^+$ 。 $C_2Cl_4^+$

中的 2 个 C—Cl 键断裂时解离形成 $C_2Cl_2^+$, 需要吸收更多的能量, 故而质谱图上的碎片峰信号较弱。通过优化计算发现, 当 $C_2Cl_4^+$ 中的 C—Cl 键断裂形成 $C_2Cl_3^+$ 时, 与该碳原子连接的 C—Cl 键的键长由 0.1680 nm 变为 0.1569 nm, 键的活性变低, 更加稳定, 不易断裂。而与另外一个碳原子连接的 C—Cl 键的键长则变为 0.1707 nm, 活性变高, 更易发生断裂解离。

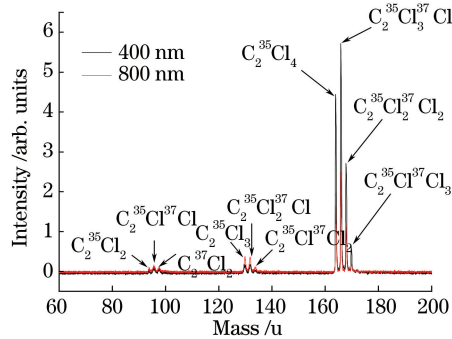


图 1 400 nm 和 800 nm 脉冲光作用下 C_2Cl_4 的飞行时间质谱图

Fig. 1 Time-of-flight mass spectra of C_2Cl_4 under pulsed light with wavelengths of 400 nm and 800 nm

表 1 $C_2Cl_4^+$ 解离过程的能量变化

Table 1 Energy changes during dissociation process of $C_2Cl_4^+$

Major dissociation channel	Broken bond	Energy difference /eV
$C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_3^+ + Cl$	C—Cl	3.25
	C—Cl (different carbons)	5.36
$C_2Cl_4^+ \rightarrow C_2Cl_2^+ + 2Cl$	C—Cl (same carbon)	7.63

3.2 可见光与红外光辐射下的质谱图

在飞秒激光脉冲的作用下, C_2Cl_4 吸收光子发生电离后再解离。在 400 nm 和 800 nm 飞秒脉冲光作用下的飞行时间质谱图^[19]中可以发现大量的母体离子 $C_2Cl_4^+$, 说明 $C_2Cl_4^+$ 在大气层中较稳定, 只有一部分发生了解离, 且光解离的速率较慢。为了更加深入地分析可见光与红外光辐射下光解离速率的不同, 通过积分计算出了 3 种碎片离子的峰面积, 得到了多光子电离下 C_2Cl_4 发生解离产生各碎片离子与总碎片离子的面积比, 并求出了每个碎片峰的氯同位素的丰度比, 如表 2 所示。

表 2 C_2Cl_4 多光子解离产生主要离子与总碎片离子的面积比以及氯同位素的丰度比

Table 2 Proportion of each peak to total peak area and the chlorine isotope abundance ratio of major ions in the mass spectra

Major ion	Proportion / %		Isotope abundance ratio	
	400 nm	800 nm	400 nm	800 nm
$C_2Cl_2^+$	3.97	10.59	0.63	0.79
$C_2Cl_3^+$	5.79	21.31	3.00	2.98
$C_2Cl_4^+$	90.24	68.10	3.05	3.11

从表 2 可发现, 在可见光辐射下, $C_2Cl_4^+$ 更加稳定, 不易发生解离, 只有 9.76% 的母体离子发生了解离。在 800 nm 脉冲光的作用下, C_2Cl_4 电离生成的 $C_2Cl_4^+$ 中有 31.90% 发生了解离, 说明 C_2Cl_4 中的 C—Cl 键在红外光下的活性较高, 更易断键发生解离。在所得的碎片离子中, $C_2Cl_3^+$ 碎片峰的信号相对较强, 氯同位素的丰度比接近大自然中氯同位素的丰度比 3.13 (在大自然中, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的原子分数分别为 75.77% 和 24.23%), 对应于母体离子中的一个 C—Cl 键的断裂。检测到的 $C_2Cl_2^+$ 信号较弱, 对应于 $C_2Cl_4^+$ 中的两个 C—Cl 键发生断裂。计算得到的 $C_2Cl_2^+$ 中氯同位素的丰度比都比较低, 与大自然中氯同位素的丰度比 3.13 相差很大, 这可能是因为在强光解离过程中, C— ^{37}Cl 键比 C— ^{35}Cl 键的活性高, 故而不稳定, 容易发生解离。

3.3 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 的势能面扫描

在 Gaussian09 中的 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上对 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 中的 C—Cl 键进行单点能扫描, 初始值为 8×10^{-11} m, 步长为 1×10^{-11} m, 得到一系列不同结构的单点能, 势能曲线如图 2 所示。在势能曲线中, 扫描的单点能最低的点为鞍点, 此时的结构相对较稳定, 鞍点对研究化学反应机理和动力学具有

重要意义。对于 C_2Cl_4 ，当 C—Cl 的键长为 0.16 nm 时，能量最小，为 -1916.9692 Hartree ($1 \text{ Hartree} = 4.3597482 \times 10^{-18} \text{ J}$)。对于 $C_2Cl_4^+$ ，当 C—Cl 的键长为 0.17 nm 时，能量最小，为 -1916.7500 Hartree。从图中也可以看出，对 C—Cl 键进行扫描时， $C_2Cl_4^+$ 的能量比 C_2Cl_4 的能量高，故而 C—Cl 键的活性较高，更容易发生断键解离。因此，在大气层中的光辐射下， C_2Cl_4 吸收光子电离形成 $C_2Cl_4^+$ 时，更易断键解离形成氯自由基，与臭氧发生链式催化作用，破坏大气层中的臭氧层。

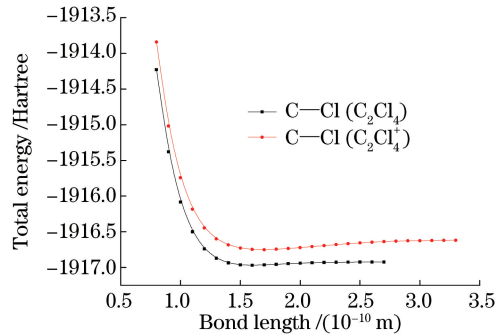


图 2 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 中 C—Cl 键的势能面扫描曲线

Fig. 2 Potential energy surface scan curves of C—Cl bonds of C_2Cl_4 and $C_2Cl_4^+$

3.4 $C_2Cl_4^+$ 的光谱

C_2Cl_4 吸收光子先发生电离形成 $C_2Cl_4^+$ ，之后再解离，因此研究 $C_2Cl_4^+$ 的光谱对分析 C_2Cl_4 的光解离具有重要意义。利用 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组计算离子的振动频率，得到了 $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱和拉曼光谱。另外，采用从头算 CIS 方法计算得到了紫外可见吸收光谱。

3.4.1 红外光谱

如图 3 所示， $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱中有 3 个特征峰，其中有 2 个较强的峰，振动频率分别为 816.63 cm^{-1} 和 985.13 cm^{-1} ，其对应的振动方式如图所示（黄色箭头表示跃迁偶极矩的单位向量，蓝色箭头表示位移矢量），都与 C—Cl 键的振动有关。 $C_2Cl_4^+$ 中碳碳双键的活性较低，比较稳定，几乎不发生断键解离，在质谱图中也未发现碳碳双键断裂产生的碎片峰。在图 3 中，振动强度最大的峰对应的频率为 985.13 cm^{-1} ，对应的振动为 4 个 C—Cl 键的伸缩振动。

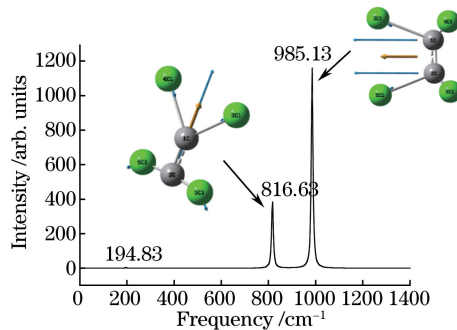


图 3 $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱

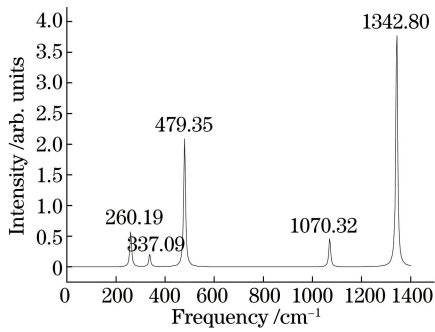
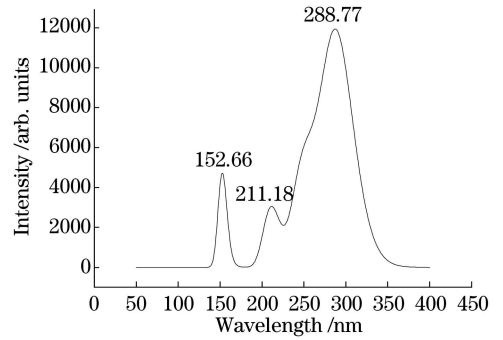
Fig. 3 Infrared spectrum of $C_2Cl_4^+$

3.4.2 拉曼光谱

拉曼光谱是一种散射光谱，可以通过散射光谱来对分子的振动和转动信息进行分析，利用同样的方法得到了 $C_2Cl_4^+$ 的拉曼光谱，如图 4 所示。可以看出， $C_2Cl_4^+$ 的拉曼光谱有 5 个特征峰，其中较强的峰对应的振动频率为 479.35 cm^{-1} 和 1342.80 cm^{-1} ，其他振动的拉曼活性较弱。

3.4.3 紫外可见吸收光谱

采用 Gaussian09 软件，利用从头算 CIS 方法计算 $C_2Cl_4^+$ 的前 25 个激发态的能量得到了紫外可见吸收光谱，如图 5 所示，其对应的特征峰的波长为 152.66, 211.18, 288.77 nm。由图可知， $C_2Cl_4^+$ 的紫外可见吸收光谱均在紫外光区中，在可见光区无吸收。

图 4 $C_2Cl_4^+$ 的拉曼光谱Fig. 4 Raman spectrum of $C_2Cl_4^+$ 图 5 $C_2Cl_4^+$ 的紫外可见吸收光谱Fig. 5 UV-VIS absorption spectrum of $C_2Cl_4^+$

4 结 论

利用飞行时间质谱技术得到了 C_2Cl_4 在 400 nm 飞秒脉冲激光作用下的飞行时间质谱图,进而得到了 C_2Cl_4 的光解离通道以及能量的变化。与 800 nm 飞秒脉冲激光作用下的飞行时间质谱图进行比较后可知,无论是在可见光作用下,还是在红外光作用下,质谱图中母体离子所得峰最强,说明 $C_2Cl_4^+$ 相对较稳定。但与红外光辐射相比,在可见光辐射作用下,只有 9.76% 的母体离子发生了解离, $C_2Cl_4^+$ 更加稳定。 $C_2Cl_4^+$ 和 $C_2Cl_3^+$ 的氯同位素丰度比接近于大自然中氯同位素的丰度比,而检测的 $C_2Cl_2^+$ 碎片峰中氯同位素的丰度比较低,这可能是因为在 $C_2Cl_4^+$ 的光解离过程中, C— ^{37}Cl 键比 C— ^{35}Cl 键的活性更高,故而不稳定,容易发生解离。

为了进一步分析 C_2Cl_4 的光解离过程,在 Gaussian09 软件的 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上对 C_2Cl_4 和 $C_2Cl_4^+$ 中的 C—Cl 键进行势能面扫描,结果发现 $C_2Cl_4^+$ 的 C—Cl 键活性更高,更易解离。另外,在同样的基组水平上计算了 $C_2Cl_4^+$ 的振动频率,对 $C_2Cl_4^+$ 的红外光谱和拉曼光谱进行研究后发现,红外光谱中的较强峰均与 C—Cl 键的振动有关。利用从头算 CIS 方法计算了 $C_2Cl_4^+$ 的前 25 个激发态的能量,得到了 $C_2Cl_4^+$ 的紫外可见吸收光谱,结果发现紫外可见吸收光谱只在紫外光区有吸收,在可见光区无吸收。

参 考 文 献

- [1] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. *Nature*, 1974, 249(5460): 810-812.
- [2] Huang Xingwei, Zhou Congzhi, Liu Nan. Discussion on the problems of air environmental security and the approach to solve them [J]. *Environmental Science and Management*, 2009, 34(3): 188-191.
黄幸卫, 周从直, 刘楠. 浅议当前的大气环境安全问题及其解决途径 [J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(3): 188-191.
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] He Zhongfu, Liu Yuzhu, Li Linghao, *et al.* Study on photodissociation and spectroscopy of freon 113 [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(9): 093002.
何仲福, 刘玉柱, 李凌昊, 等. 氟利昂 F-113 光解离和光谱研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(9): 093002.
- [6] Chen L L, Tian S X, Xu X F, *et al.* Vacuum ultraviolet negative photoion spectroscopy of dichlorodifluoromethane [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 305(1): 20-25.
- [7] Harvey J, Tuckett R P, Bodi A. Ahalomethane thermochemical network from iPEPICO experiments and quantum chemical calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(39): 9696-9705.
- [8] 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.
- [9] Zuiderweg A, Kaiser J, Laube J C, *et al.* Stable carbon isotope fractionation in the UV photolysis of CFC-11 and CFC-12[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2012, 12(10): 4379-4385.
- [10] Lokhman V N, Ryabov E A, Ogurok D D. The formation and characterization of freon 22 cluster beams[J]. Technical and Physics Letters, 2004, 30(4): 345-347.
- [11] Schiermeier Q. Chemists poke holes in ozone theory[J]. Nature, 2007, 449(7161): 382-383.
- [12] Shiryayeva E S, Tyurin D A, Feldman V I. Mechanisms of radiation-induced degradation of CFCl_3 and CF_2Cl_2 in noble-gas matrixes: an evidence for "hot" ionic channels in the solid phase[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(40): 7847-7858.
- [13] Chen Na, Liu Yaoxiang, Du Shengzhe, *et al.* Research progress in applications of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(5): 050003.
陈 娜, 刘尧香, 杜盛喆, 等. 纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(5): 050003.
- [14] Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0315002.
徐钦英, 张永斌, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0315002.
- [15] Cai Zhilong, Yang Qiusong, Wang Yang. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0615001.
蔡志龙, 杨秋松, 王 阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0615001.
- [16] Ma Jing, Ding Lei, Gu Xuejun, *et al.* Photoionization studies of C_2Cl_4 using synchrotron radiation[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(1): 137-141.
马 靖, 丁 蕾, 顾学军, 等. 四氯乙烯的同步辐射光电离研究[J]. 物理学报, 2006, 55(1): 137-141.
- [17] Herath N, Hause M L, Suits A G. The photodissociation dynamics of tetrachloroethylene[J]. Journal of Chemical Physics, 2011, 134(16): 164301.
- [18] Saha A, Upadhyaya H P, Kumar A, *et al.* Resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight (REMPI-TOF) study of tetrachloroethylene photodissociation at 235 nm: role of bound $\pi\text{-}\sigma_{\text{C}-\text{Cl}}^*$ state[J]. Chemical Physics, 2014, 428: 127-136.
- [19] Liu Yuzhu, Xiao Shaorong, Wang Junfeng, *et al.* Multi-photon dissociation dynamics of freon 1110 induced by femtosecond laser pulse[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(11): 113301.
刘玉柱, 肖韶荣, 王俊锋, 等. 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研究[J]. 物理学报, 2016, 65(11): 113301.