

强红外激光场中氟里昂₁₂₃分子内的 V-V 能量转移

杨立书 刘宗才 鲁士平 荀克用 汪正民

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031

1989 年 12 月 13 日收到

用无明显拖尾的 TEACO₂ 激光强脉冲“超激发”氟里昂₁₂₃分子(CF₃CHCl₂ 和 CF₃CDCl₂), 使其形成很高激发态. 在一定条件下, 在离解过程中, 这种分子主要表现为具有较高键能的 C—C 键被打断, 其主要产物是 C₂F₆ 和丙二烯及其取代物. 而具有最低键能的 C—Cl 键的开裂却很少. 离解产物的相对产量与激光能流密度的关系曲线指出, 氟里昂₁₂₃分子内的 V-V 能量转移具有非随机化行为.

PACC: 34.0E. 8220R

一、引 言

作者在文献[1]中, 用多频强红外场研究了氟里昂₁₁₃ (CF₃·CCl₃ 和 CF₂Cl·CFCl₂) 的 V-V 能量转移. 实验结果表明, 在一定条件下, 分子内的 V-V 能量转移是非随机化的. 氟里昂₁₂₃分子与氟里昂₁₁₃很相似, 它具有 C₂ 对称, 各个振动模之间的耦合强度存在一定的差异, 致使振动能量在各个振动模之间的转移有可能存在某种定向性, 这样可使某一具有较高键能的振动模沉积更多的能量. 另外, 氟里昂₁₂₃分子的 C—C 键(其键能约为 90kcal/mol) 与 C—Cl 键(约为 80kcal/mol) 的键能比较接近, 离解时, 这两个振动模容易产生通道竞争, 更增加了振动能量沉积在具有较高键能的振动模上的机会. 由于 CF₃CDCl₂ 分子在 944cm⁻¹(C—D 键)处有一宽而强的吸收带, 在无明显拖尾的 TEACO₂ 激光强脉冲的“超激发”下, 能使 CF₃CDCl₂ 分子形成很高激发态, 这种高激发态分子在离解过程中可以改变离解途径和支化比率^[2], 进而增强通道竞争效应. 在我们的实验中, 在高激光能流密度下, 大量被打断的是具有较高键能的 C—C 键, 主要产物是 C₂F₆ 和具有不同取代的丙二烯. 在低能流下, 主要打断了具有最低键能的 C—Cl 键, 离解产物则是三氟乙烯(C₂F₃H 和 C₂F₃D). 根据实验结果, 我们提出了“超激发”氟里昂₁₂₃分子的反应机理. 由离解产物的相对产量与激光能流密度的关系曲线表明, 在高激光能流下, 氟里昂₁₂₃分子内的 V-V 能量转移具有非随机化行为.

二、实 验

实验用氟里昂₁₂₃分子是自制的. 经色谱和红外光谱分析, CF₃CHCl₂ 的纯度为 99%,

而 CF_3CDCl_2 分子, 由于氟化不够彻底, 纯度只有 89%。它们的红外吸收谱分别示于图 1。在 CO_2 激光输出波长范围内, CF_3CHCl_2 是透明的, 而 CF_3CDCl_2 则在 944cm^{-1} 和 986cm^{-1} 处有两个宽而强的吸收带。然而它们在 1200cm^{-1} 附近有比较接近的吸收带, 这些吸收带有利于分子间的 V-V 能量转移。长为 10 cm, 内径为 2.6 cm 的玻璃吸收池两端用 NaCl 片密封。用几块焦距不同的锗透镜分别把激光束聚焦在吸收池的中部。辐照后的样品进行红外光谱和质谱分析。样品的处理及 TEACO_2 激光器的详细描述见文献[1]。

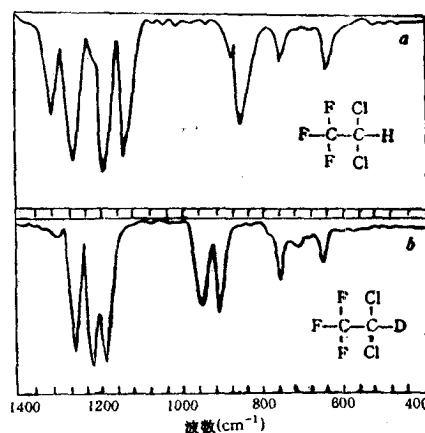


图 1 氟里昂₁₂₃(CF_3CHCl_2 和 CF_3CDCl_2) 的红外吸收谱

三、结果与讨论

用 TEACO_2 激光 10P(20)支链(944cm^{-1})

辐照 CF_3CHCl_2 , 随着脉冲数的增加, 它的密度几乎没有减少, 即使有少量分解也主要是杂质吸收或热带吸收所致。表明它对此波长是透明的。但是, 当辐照它们的混合物(CF_3CHCl_2 为 70%, CF_3CDCl_2 为 30%)时, 不仅 CF_3CDCl_2 分子产生离解, 而 CF_3CHCl_2 分子则以更大的离解速率分解, 表明在分子间的 V-V 能量转移过程中, CF_3CHCl_2 对 CF_3CDCl_2 存在显著的“虹吸”作用^[1], 其结果示于图 2。

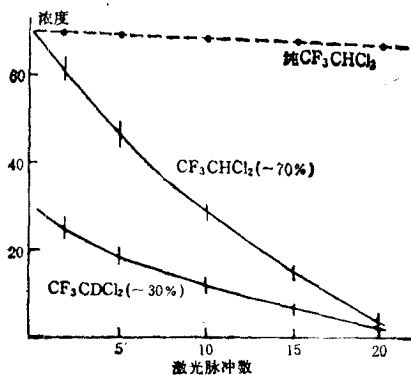


图 2 氟里昂₁₂₃的离解曲线

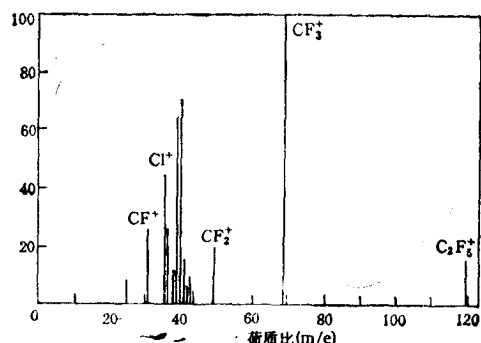


图 3 离解产物的质谱

CF_3CDCl_2 为 30%; CF_3CHCl_2 为 70%;
激光脉冲数为 20 次; 能流密度为 $40\text{J}/\text{cm}^2$; 25—44 峰由丙烯及其取代物产生

CF_3CDCl_2 分子的红外吸收谱的强吸收峰在 944cm^{-1} 处。但是它的红外多光子吸收谱^[3]的吸收峰却分别位于 947cm^{-1} 和 927cm^{-1} , 而在 944cm^{-1} 处不存在明显的吸收峰。所以, 我们用 TEACO_2 激光的 10P(16)支链 (927cm^{-1}) 的强激光脉冲“超激发” CF_3CDCl_2 分子, 其产物质谱示于图 3。从质谱可见, 荷质比 (m/e) 为 119, 69, 50, 31, 且基峰为 69 的物质是 C_2F_3 分子; 荷质比在 25, 36, 38, 39, 40, 41, 42 和 43 处有贡献, 且基峰为 40 的

物质是丙二烯及其取代物。然而,丙二烯和丙炔的质谱很相似,单一地用质谱对这一产物

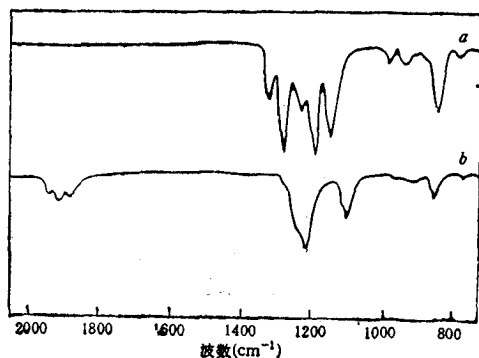


图 4 红外光谱

谱线 a 为氟里昂₁₁₃(CF_3CHCl_2 为 70%; CF_3CDCl_2 为 30%)的红外吸收谱; 谱线 b 为辐照 10 个激光脉冲后的吸收谱(能流密度为 $40\text{J}/\text{cm}^2$)

很难定性。我们可进一步由离解产物的红外光谱来鉴别它的种类。从图 4 可以看出,红外光谱具有明显的特征: 在 20 次光脉冲辐照后反应物的大部份已被离解,且产物的吸收峰较少,表明产物的种类不多。在 $1300-1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现的两个强吸收带表明有六氟乙烷(C_2F_6)存在。在 $1950-1880\text{cm}^{-1}$ 范围内的三个吸收峰是丙二烯及其取代物的骨架 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动产生的吸收峰,而 850cm^{-1} 吸收带则是丙二烯的 CH_2 弯曲振动的贡献,从红外光谱

看不出有丙炔存在。所以,我们用红外光谱和质谱分析得到了一致的结果。

我们认为氟里昂₁₁₃分子在强红外激光“超激发”下,主要产物 C_2F_6 和丙二烯及其取代物的生成是由于 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 分子的 C—C 键开裂所致。这些结果与 Marling^[4]提出的消去 Cl 原子机理的主要生成物三氟乙烯的结果迥然不同。为了分析这两种不同的实验结果,我们可通过研究离解产物的相对产量与激光能流密度之间的关系得到说明。在图 5 中,用 C_2F_5^+ 表示 C—C 键开裂的多少(即生成 C_2F_6 和丙二烯的数目)以及 CF_3CHCl_2 分子对 CF_3CDCl_2 的“虹吸”作用的强弱程度。 $\text{C}_2\text{F}_3\text{D}^+$ 代表 C—Cl 键开裂

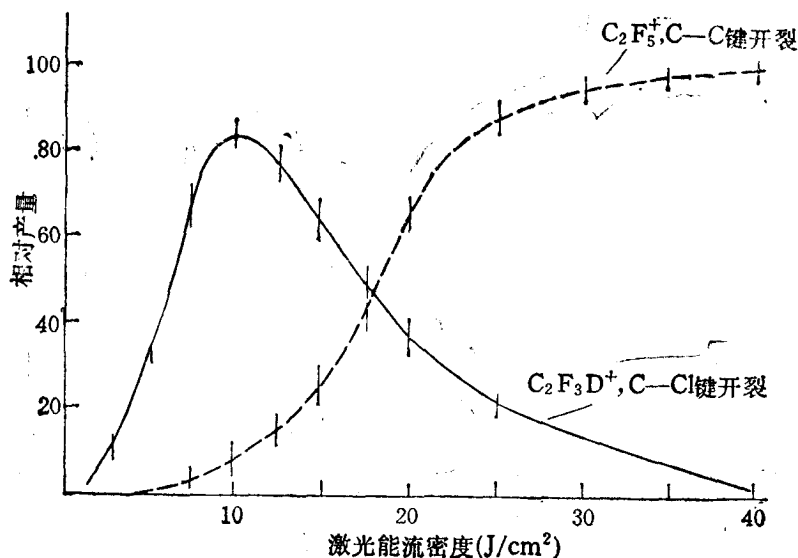
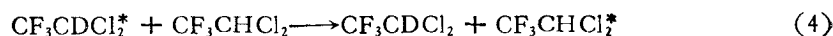
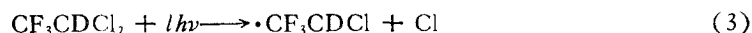
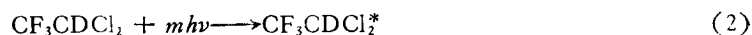
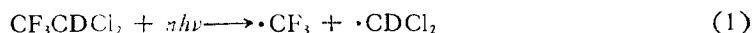


图 5 激光能流密度与离解产物相对产量之间的关系

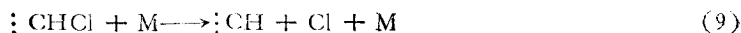
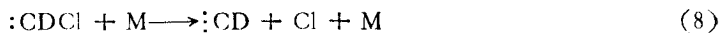
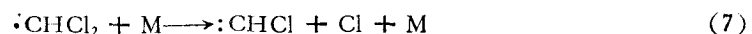
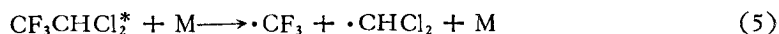
CF_3CDCl_2 为 30%; CF_3CHCl_2 为 70%; 总压力为 4Torr; 激光脉冲数为 10 次 (每次保持相同的脉冲数和压力)

的数目(即生成三氟乙烯的数目)。从图 5 可见,在低能流区,随着激光能流密度的增加, $C_2F_3D^+$ 的产量迅速增高,当能流达到 $10J/cm^2$ 时,三氟乙烯的产量达到极大值,而 C_2F_6 的产量却增加很少。因此,能流密度在 $10J/cm^2$ 左右,氟里昂₁₂₃的离解行为遵从消去 Cl 原子机理,即主要打断了氟里昂₁₂₃分子的具有最低键能的 C—Cl 键,主要的离解产物是三氟乙烯。当能流从 $10J/cm^2$ 增加到 $20J/cm^2$ 的过程中, C_2F_6 的产量急剧增加,而 C_2F_3D 则迅速减小。在这个能量密度范围,起支配行为的不再是 C—Cl 键开裂了,因此氟里昂₁₂₃的离解行为已发生了本质的变化,主要是氟里昂₁₂₃分子的 C—C 键被打断。当能流达到 $40J/cm^2$ 时,从质谱已看不出有三氟乙烯产生了。即是说,在这种条件下几乎没有 C—Cl 键开裂,而被打断的几乎都是氟里昂₁₂₃分子的 C—C 键。显然这时的离解行为与消去 Cl 原子机理完全不同。

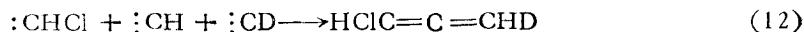
我们认为 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 的混合物在强红外场的“超激发”下,离解的主要步骤是



各激发态分子和自由基经碰撞,或再吸收少量的光子后可继续分解,最后形成稳定产物



由不同碎片离子的不同组合可形成丙二烯及其取代物,例如:



上面各式中的 M 代表激发态分子或碎片离子,而 m 、 n 、 l 、 q 代表不同的光子数。

我们使用的 TEACO₂ 激光脉冲无明显拖尾,相对说来是减小了脉冲宽度,这对分子的激发更为有效。对某些分子,如氟里昂₁₁₃和氟里昂₁₂₃,由于它们对 CO₂ 激光脉冲有很强吸收,特别是氟里昂₁₂₃分子的吸收截面则更大。因此,在强红外场的超激发下,容易形成高激发态分子,这种高激发态能增强振动能量向高反应通道弛豫。所以,在反应时间间隔内,氟里昂₁₂₃分子的 C—D 模强烈地吸收 CO₂ 激光能量后,在各振动模间转移时, C—C 模上沉积的能量多于 C—Cl 模上沉积的能量,于是在离解时,具有较高键能的 C—C 键的开裂是主要的。这种 V-V 能量转移的非随机化行为不仅与激光能流密度有极其密切的关系,而且与某些特定分子本身结构及分子间的碰撞效应也有关。我们认为用超短脉冲激光作用于大分子体系可以获得更多关于分子内的 V-V 能量转移的新信息。

- [1] 杨立书等, 物理学报, **36**(1987), 259.
- [2] W. C. Danen, *Opt. Eng.*, **19** (1980), 21.
- [3] 汪正民、杨立书、刘宗才、吴传秀, 物理学报, **37**(1988), 670.
- [4] J. B. Marling *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979), 439.

INTRAMOLECULAR V V ENERGY TRANSFER OF FREON₁₂₃ IN INTENSE IR LASER FIELD

YANG LI-SHU LIU ZONG-CAI LU SHI-PING XUN KE-YONG WANG ZHENG-MIN

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei, 230031

(Received 13 December 1989)

ABSTRACT

Freon₁₂₃ (CF₃CHCl₂ and CF₃CDCl₂) molecules are superexcited by the intense IR laser pulse without tail from the TEA CO₂ laser, reaching very high excited state. In the dissociation processes, it is shown that the C—C bonds having higher energy in Freon₁₂₃ were mostly broken under certain experimental conditions, but only a few C—Cl bonds having lowest energy ruptured. The main products were C₂F₆, and H₂C=C=CH₂ and its substitution derivatives. It is indicated by the relationship between the relative yields of productions and laser energy flux that intramolecular V—V energy transfer of Freon₁₂₃ is nonrandomizational.

PACC: 3450E; 8220R