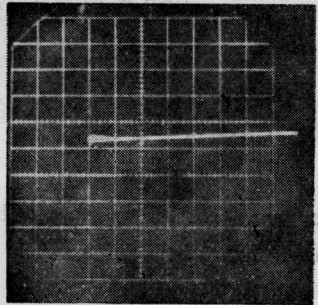


(a)



(b)

图2 Ne的 $1S_0-2P_2$ (5882 Å)光电流信号照片
(a) 共振时跃迁的光电流信号; (b) 失调时的背景噪声引起的扫描基线

这个测量结果与国外文献报导的结果较一致。

最后我们必须说明一点, 本实验仅仅是初步结果, 还待进一步深入做实验和相应的理论工作, 才有可能对光电光谱学有更深入的认识。

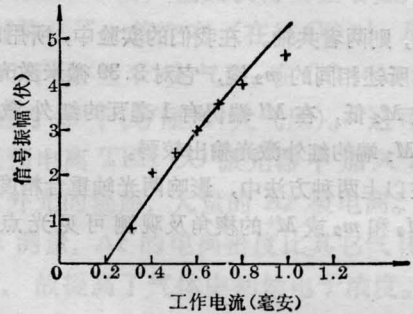


图3 在相同功率激光激发下, 放电管工作电流与信号振幅的关系

(中国科学院安徽光机所 季汉庭
蔡继业 丁佩贤 汪晨熙 王金城
苟克用 钱 军 赵亚革 廖常焕
路轶群 1980年11月14日收稿)

CO₂ 激光辐照三氯化硼-溴丙烷体系

Abstract: 1-bromopropane has no adsorption band in the frequency range corresponding to the p-branch of $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ transition of CO₂ molecular, so that multiphoton dissociation does not occur. However, as a certain quantity of boron trichloride is added, 1-bromopropane will dissociate easily.

在 BCl₃ 样品中, 常常混有 COCl₂ 杂质。用通常的化学方法很难提纯。近年来, J. A. Merritt 等^[1]巧妙地用 CO₂ 激光辐照这些样品, 仅照射几秒钟, 由于 BCl₃ 的红外敏化作用, COCl₂ 杂质就迅速被分解。这是利用激光提纯化学试剂的一个很成功的例子。

我们研究了 CO₂ 激光辐照 BCl₃-C₃H₇Br 体系。正溴丙烷在 CO₂ 分子 $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ 跃迁的 P 支频率范围内, 没有吸收带, 不发生多光子解离。但是, 当加入一定量的 BCl₃ 以后, C₃H₇Br 很容易裂解。我们对这一现象进行了初步探讨。

一、实验装置与化学试剂

1. 激光器 紫外预电离的 TEA CO₂ 激光器, 其主要输出频率为 $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ 跃迁的 P(18) 支和 P(20) 支。主峰半宽度约为 100 毫微秒, 重复频率为 2 赫芝。根据实验要求, 调节所需的能量在 0.1 至 1.2 焦耳之间。

2. 测试仪器

(1) Specord IR 75 型分光光度计 (分辨率为 1 厘米⁻¹) 测激光辐照前、后样品的红外光谱。

(2) 用 AEI MS 50 质谱仪 (分辨率约 3000) 测激光辐照前、后样品的质谱。

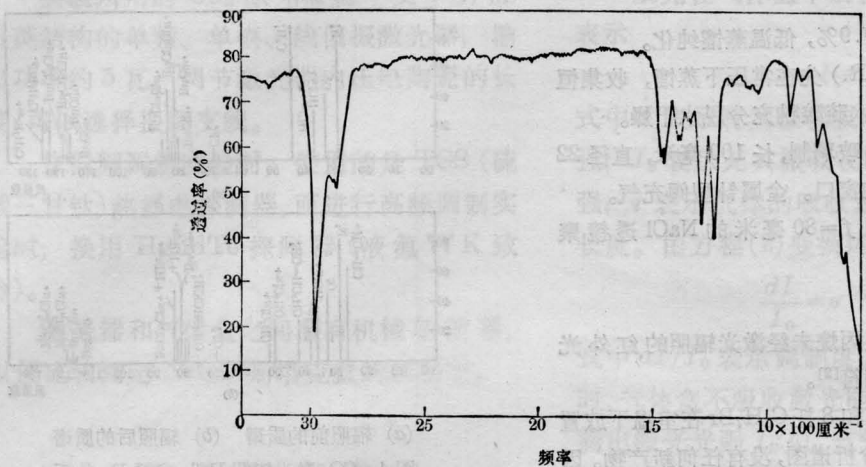


图1 10托正溴丙烷的红外光谱

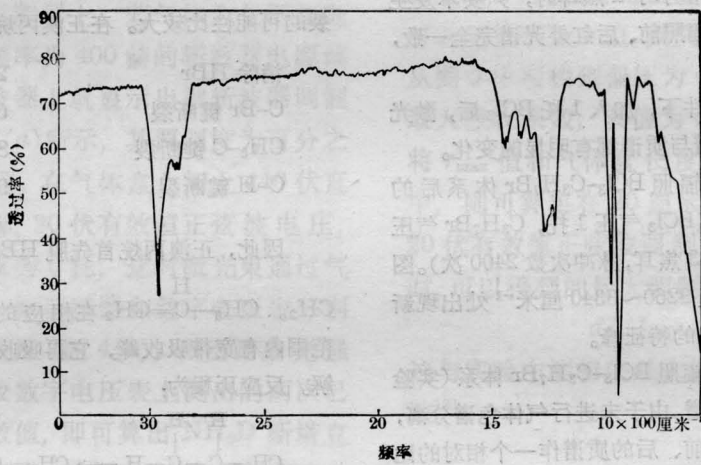


图2 室温下 $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的红外光谱

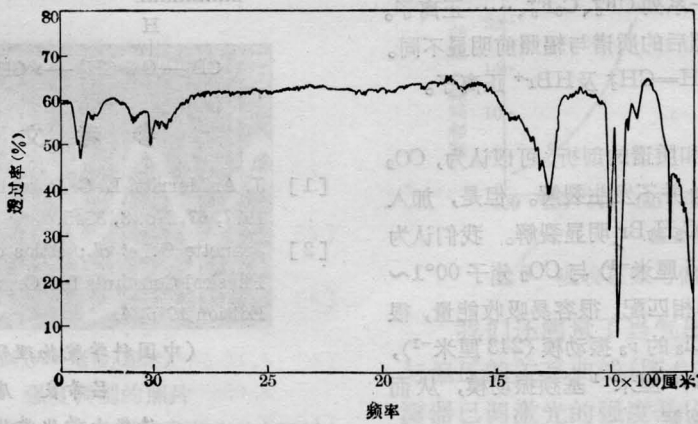


图3 CO_2 激光辐照 $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 体系

3. 化学试剂

(1) BCl_3 纯度 99.9%，低温蒸馏纯化。

(2) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (A. R.) 先在常压下蒸馏，收集恒沸点馏份。然后用无水硫酸钠充分脱水干燥。

4. 气体反应池：玻璃制，长 100 毫米，直径 22 毫米，两端装有氯化钠窗口。金属针型阀充气。

5. 聚焦透镜：用 $f=80$ 毫米的 NaCl 透镜聚焦。

二、实验结果

图 1 为 10 托正溴丙烷未经激光辐照的红外光谱，与标准谱图完全相符^[2]。

图 2 为 2 托 BCl_3 和 8 托 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 在室温下放置 24 小时的红外光谱。分析谱图，没有任何新产物。因此认为在常温下，三氯化硼不与溴丙烷起化学反应。

用 CO_2 激光照射纯 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ，当溴丙烷气压小于 10 托、 CO_2 激光能量小于 1 焦耳时，只要不发生气体击穿现象，激光辐照前、后红外光谱完全一致，溴丙烷并不裂解。

于相同的实验条件下，加入 1 托 BCl_3 后，激光辐照前、后的红外光谱与质谱都有明显的变化。

图 3 为 CO_2 激光辐照 $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 体系后的一张典型红外光谱图 (BCl_3 气压 1 托， $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 气压 5 托， CO_2 激光能量 0.3 焦耳，脉冲次数 2400 次)。图 3 中，在 730 厘米⁻¹ 及 3260~3340 厘米⁻¹ 处出现新的宽带吸收峰，为乙炔的特征峰。

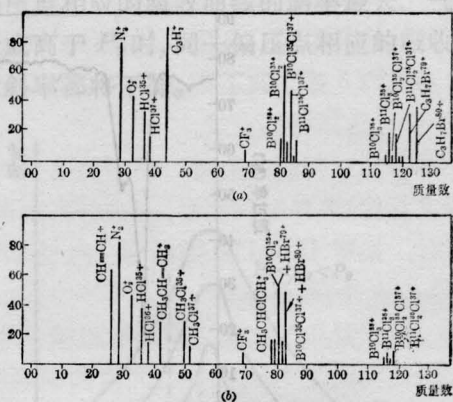
图 4 为 CO_2 激光辐照 $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 体系 (实验条件同上) 前、后的质谱。由于未进行气体色谱分离，只能将 CO_2 激光辐照前、后的质谱作一个相对比较。曾通入干燥空气，以 N_2^+ (28) 及 O_2^+ (32) 作为内标。此外在质谱进样品接口处曾涂有少量全氟碳油脂，以致质谱图上有一系列 CF_n^+ 、 C_3F_n^+ 、……正离子。

从图 4 来看，辐照后的质谱与辐照前明显不同。有 $\text{CH}=\text{CH}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2^+$ 及 HBr^+ 正离子。

三、讨论

通过对红外光谱和质谱的剖析，可以认为， CO_2 激光辐照纯的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 并不发生裂解。但是，加入一定量的 BCl_3 以后， $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 明显裂解。我们认为 BCl_3 的 ν_3 振动模 (955 厘米⁻¹) 与 CO_2 分子 $00^0 1 \sim 10^0 0$ 跃迁的 P 支频率相匹配，很容易吸收能量，很快地把能量转移给 BCl_3 的 ν_3 振动模 (243 厘米⁻¹)，它接近于 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的 260 厘米⁻¹ 基频振动模，从而导致 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 分子的裂解。

多原子分子在多光子解离以前，激励能量在所



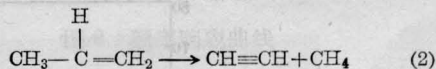
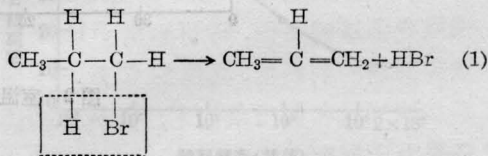
(a) 辐照前的质谱 (b) 辐照后的质谱

图 4 CO_2 激光辐照 $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 体系

有振动模上的分布是完全随机的，符合于单分子反应的 RRKM 理论。多光子解离中较弱的化学键断裂的可能性比较大。在正溴丙烷中，键的解离能为：

消除 HBr	25 千卡/克分子
C-Br 键断裂	65 千卡/克分子
$\text{CH}_3\text{-C}$ 键断裂	84 千卡/克分子
C-H 键断裂	95 千卡/克分子

因此，正溴丙烷首先脱 HBr ，生成 $\text{CH}_3\text{-C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2$ 。 $\text{CH}_3\text{-C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2$ 在相应的 850~1050 厘米⁻¹ 范围内有宽带吸收峰，它再吸收红外光子，然后裂解。反应历程为：



参 考 文 献

- [1] J. A. Merritt, L. C. Robertson; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, No. 8, 3545.
- [2] Jeanette G. et al.; Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds 2nd Edition 1975, 4.

(中国科学院物理研究所 傅克坚

吕希良 唐福海 尹燕生

清华大学化学化工系 石鸿昌

1980 年 10 月 17 日收稿)