

C₄H₄N₂、C₄H₂N₂ 和 C₆N₄ 分子在 193 nm 处的激光 光离解——CN (X²Σ⁺) 基的转动能量分布*

解笑湘

(中国科学院安徽光机所)

I. A. McLaren, J. B. Halpern

W. M. Jackson

(Howard 大学)

(加州大学 Davis 分校)

提要: 本文描述了 C₄H₄N₂、C₄H₂N₂ 和 C₆N₄ 分子的紫外光离解过程。利用激光诱导荧光技术 (LIF) 研究了以上分子被 193 nm 激光光解后所产生的 CN(X) 基的新生内能态分布。实验中观察到, CN 基 X²Σ⁺ 态的 0-0 带和 1-1 带的转动分布均具有 Boltzman 分布的特征。CN(X) 基 v''=0 能级的转动温度分别为 1680±40K (C₄H₄N₂)、2000±50K (C₄H₂N₂) 和 1470±30K (C₆N₄), 而 C₄H₂N₂ 分子所产生的 CN(X) 基 V''=1 能级的转动温度为 1150±160K。本文也测量了以上三个分子在气相中的紫外吸收光谱

Photo-dissociation of succinonitrile, fumaronitrile and tetracyanoethylene at 193nm——Rotational distribution of the CN (X²Σ⁺)

Xie Xiaoxiang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei, USA)

I. A. McLaren, J. B. Halpern

(Department of Chemistry, Howard University, Washington, D. C 20059, USA)

W. M. Jackson

(Department of Chemistry, University of California, Davis, CA 95616)

Abstract: The UV photodissociation of the C₄H₄N₂, C₄H₂N₂ and C₆N₄ molecules have been investigated. Laser-induced fluorescence (LIF) was used to study the nascent internal energy distribution of the CN radicals produced by photolysis of the above molecules at 193 nm. The 0-0 band rotational distributions of the X²Σ⁺ state of CN radical can be described by a

收稿日期: 1986年4月15日。

* 本工作是在美国 Howard 大学完成的。

Boltzmann distribution for all of these molecules. The rotational temperatures for $v''=0$ level of CN(X) are 1680 ± 40 , 2000 ± 50 and 1470 ± 30 K for $C_4H_4N_2$, $C_4H_2N_2$ and C_6N_4 , respectively. The rotational temperature of the 1-1 band is 1150 ± 160 K for $C_4H_2N_2$ molecule. The gas phase UV absorption spectra of these molecules were measured.

一、引言

在彗星的气层中,人们已观察到了CN自由基的太阳辐射诱导荧光^[1],而彗星气层中CN自由基形成的主要原因是,在太阳光的辐照下,某些含CN基的分子发生了光离解^[2]。因此研究这些分子的光离解过程引起了一些大气化学家们的兴趣,因为这对于发展彗星形成的综合机理是十分有用的。另一方面,研究分子光解后能量在光解碎片中的分布,对于研究分子的光离解动力学具有重要的意义。

近年来,对含有CN基的多原子分子的紫外光离解以及光解碎片CN自由基的转动能量分布的研究已有一些报道^[3~5]。本文对具有两个或四个CN取代基的多原子分子,如 $C_4H_4N_2$ 、 $C_4H_2N_2$ 和 C_6N_4 等分子进行了紫外光离解的研究。

$C_4H_4N_2$ 分子(succinonitrile)具有两种构形:gauch-和anti-,并且没有 π 电子共轭体系。从文献中可见,只有Kveseth等人^[6]利用气相电子衍射技术分析了它的结构,发现在蒸气相中,anti-是一个比较稳定的构形。

$C_4H_2N_2$ 分子(fumaronitrile)是一种具有 π 电子的共轭体系。它在液相中的紫外吸收光谱已有报道^[7,8],但未见任何气相中的紫外光谱数据。至今已有人研究了它的紫外激光光解过程^[9]。

C_6N_4 分子(tetracyanoethylene)是一种具有一个强的 π 电子共轭体系。Pan等人^[10]利用Auger电子光谱、热脱附光谱和激光喇曼光谱等技术测量了它在Ni(111)表面上的

吸收光谱。而液相中阳离子基的共振喇曼光谱也有报道^[11]。

本工作利用激光诱导荧光技术研究了这三个分子的紫外激光(193nm)光离解过程,并首次测量了它们在气相中的紫外吸收光谱。

二、实验装置

$C_4H_4N_2$ 、 $C_4H_2N_2$ 和 C_6N_4 分子在室温下均为固体样品,由美国Aldrich化学公司出品,其样品纯度分别为97%、98%和98%。实验中使用的样品未经进一步纯化。

测量紫外吸收光谱的装置:气相紫外吸收光谱的测量是在一台Beckman DU-7型光谱仪上进行的。吸收池的窗口材料为 CaF_2 。长度为10cm用于测量 $C_4H_2N_2$ 和 C_6N_4 分子,长度为1cm用于测量 $C_4H_4N_2$ 分子。该光谱仪由一台微机控制,其图型输出分辨率为 100×200 点阵,波长精度为 ± 0.5 nm。光谱仪狭缝为2mm,估计分辨率约2nm。为了使固体样品的蒸气压达到平衡,样品放入吸收池一小时后才进行光谱测量。室温下的平衡蒸气压是由电容式压力计(MKS Baratron 222型,10 Torr)测量的。

测量激光诱导荧光的装置:测量激光诱导荧光的装置示于图1。光解激光(Questek 2200型准分子激光器)和探测激光(Molelectron UV 400型 N_2 分子激光泵浦的染料激光器)以相反方向共线通过样品池,在与激光束垂直的方向上由EMI9789QB型光电倍增管接收荧光信号。在光电倍增管前放置一块中心波长为388nm的滤光片,以消除其它杂散光。ArF激光器的强度为0.35

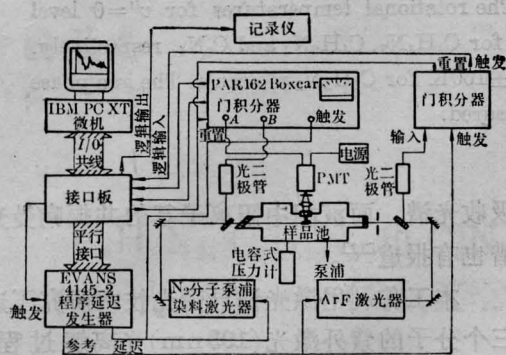


图1 由计算机控制的激光诱导荧光实验装置示意图

或 0.7 mJ/脉冲。

整个激光诱导荧光的实验完全由计算机控制。由于计算机控制和实验数据处理系统的详细描述将另有报道^[12]，在此只作简单的描述。一台 IBM-XT 计算机和一套接口系统用来控制各种实验参数，如激光的重复频率、激光器的延迟触发时间，以及染料激光的波长扫描速度等。两台激光器的强度均由光电二极管监测。这些信号和荧光信号一起输入 Boxcar 积分器 (PAR 164 和 Evans 4130)。用计算机控制实验的优点在于可消除 DC 干扰或 Boxcar 的一些低频漂移，大大地改善了信噪比，而且每个激光诱导荧光的脉冲信号均对两台激光器的强度归一化，其归一化后的数据贮存在计算机的软盘上，以便以后进一步分析研究，同时也可直接由记录仪输出。

三、实验结果

1. 紫外吸收光谱

由于 $C_4H_4N_2$ 分子的室温蒸气压很低，且在紫外区的吸收截面小，它的吸收光谱 (示于图 2) 是在 $50 \sim 55^\circ C$ 的条件下测量的。图 2 也显示了其它两个分子在室温下的紫外吸收光谱 (在 $190 \sim 300$ nm 内)。

一般来说，饱和碳氢化合物在远紫外才有光谱吸收^[13]。 $C_4H_4N_2$ 分子的 C-C 键已

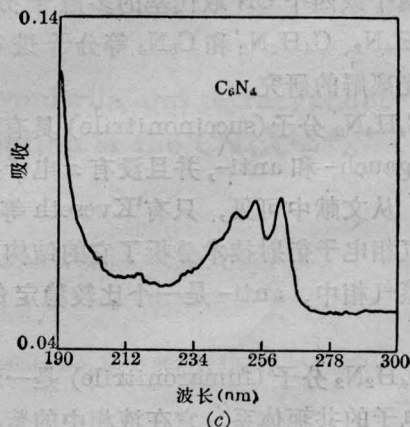
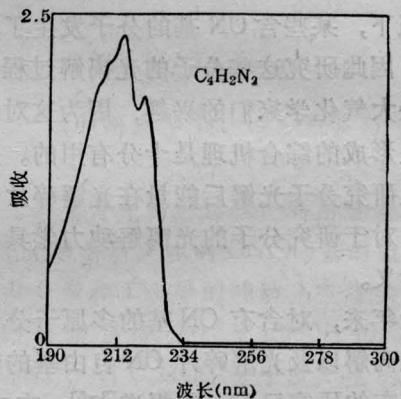
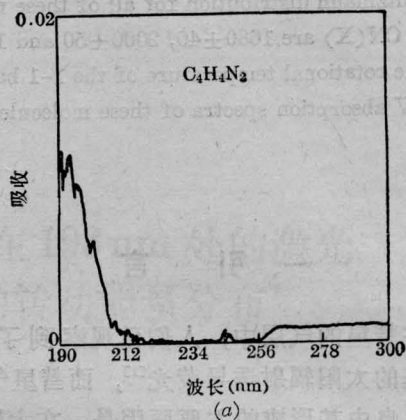


图2 $C_4H_4N_2$ (a)、 $C_4H_2N_2$ (b)和 C_6H_4 (c) 分子在气相中的紫外吸收光谱

饱和，可以预见它的吸收应在远紫外区。但是，由于有两个取代的 CN 基，使吸收峰位移到 $190 \sim 210$ nm 内。实验中测量的室温蒸气压为 0.04 ± 0.02 Torr，由此可估算 $C_4H_4N_2$ 分子在 193 nm 的吸收截面约小于 1×10^{-19}

cm²。

在液相中, C₄H₂N₂ 分子从 200nm 到 250 nm 有一个无结构的宽带吸收^[7,8], 最大吸收峰在 220nm。本实验测得的气相吸收光谱示于图 2, 其最大吸收峰在 216nm, 与液相中的数据十分接近。由于液相中溶剂的影响使吸收产生了红移。从图 2 中还可以看到, 吸收曲线在 230nm 处很快下降, 但在液相中, 分子在 250nm 处仍有吸收。

尽管仪器的分辨率为 2nm, 从气相吸收光谱中仍可看出一些光谱结构, 这些结构表明, 分子的高激发态产生了预离解。本实验测得的室温下的蒸气压为 0.19±0.02Torr, 由此可计算在 193nm 的吸收截面为 6±0.6×10⁻¹⁹cm²。与 C₄H₄N₂ 分子的吸收光谱相比, 其吸收红移到 190~234nm 区域内, 其原因是这一分子有一个 π 电子共轭体系。

虽然人们对 C₆N₄ 分子进行了大量的研究^[4], 但未见报道它的气相紫外吸收光谱。从图 2 中可见, 它的紫外吸收要比 C₄H₂N₂ 分子小一些, 整个吸收带出现在 234~267nm

区域内。由于这一分子有四个 CN 基与 C=C 双键共轭, 使它的吸收光谱有一个较大的红移。本实验测量的室温下蒸气压为 0.07±0.02Torr, 由此可估算在 193nm 的吸收截面为 2±0.6×10⁻¹⁹cm²。

按照 C₄H₄N₂、C₄H₂N₂ 和 C₆N₂ 的次序, 其分子轨道体系的共轭效应愈来愈强, 由此引起了吸收光谱的红移。共轭体系使跃迁向长波方向位移。从分子轨道的角度出发, 这一红移是由于最高占有分子轨道和最低空分子轨道之间的能隙随共轭键数目的增加而减少。

2. CN(X²Σ⁺) 自由基的激光诱导荧光光谱

用染料激光诱导 CN(X²Σ⁺) 基到它的 B²Σ⁺ 态, 然后观察 B 态到 X 态的荧光。图 3 为这三个分子经 ArF 激光(193nm)光解后监测到的 CN(X) 基 Δv=0 的激光诱导荧光光谱(LIF)。其中光解激光和探测激光之间的延迟时间为 0.5 μs, 实验气压和激光强度均示于图 3。这些光谱均已修正了染料激光

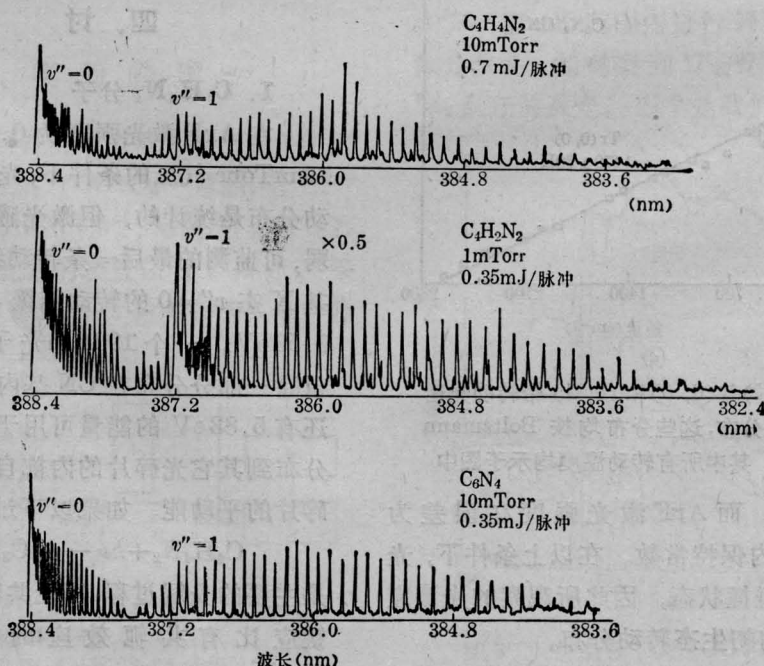
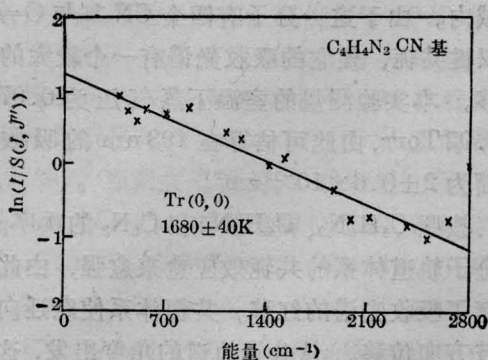
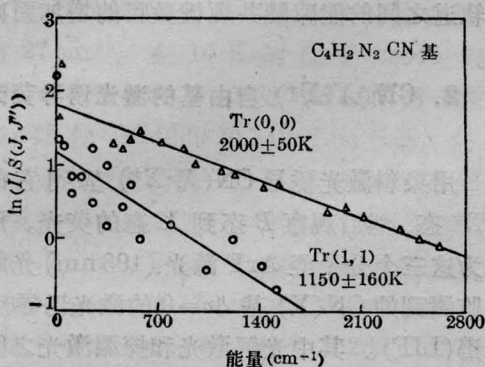


图 3 C₄H₄N₂、C₄H₂N₂ 和 C₆N₄ 分子光解后 CN(X²Σ⁺) 自由基的激光诱导荧光光谱

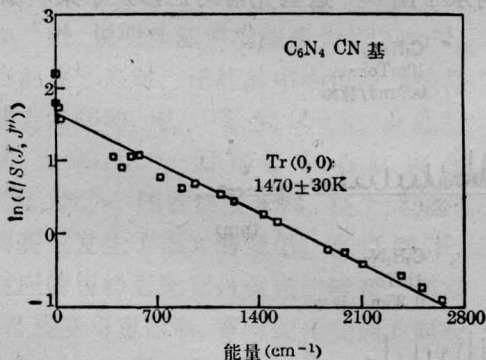
ArF 激光和染料激光之间的延迟时间为 0.5 μs



(a)



(b)



(c)

图4 CN(X)基(0, 0)和(1, 1)带转动光谱的相对强度分布, 这些分布均按 Boltzmann 分布计算。其中所有转动温度均示于图中

强度的变化, 而 ArF 激光强度在误差为 15% 的范围内保持常数。在以上条件下, 光碎片处于无碰撞状态, 因此所观察的光谱应表示 CN 基的初生态转动分布。

由图 3 可见, 生成的 CN(X) 基主要处于 $V''=0$ 和 $V''=1$ 的能级, 以至于可以明显地

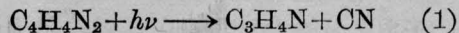
观察到(0, 0)和(1, 1)的带头分别在 388.3 和 387.1 nm, 尽管只有很少的 CN 基处于 $V''=1$ 的能级。实验中发现, $C_4H_2N_2$ 分子的激光诱导荧光的信号最强, 而 $C_4H_4N_2$ 分子的信号最弱。虽然 $C_4H_2N_2$ 分子的实验气压小于 1 mTorr, 其信号仍比 C_6N_4 分子的信号大两倍(图 3 中 $C_4H_2N_2$ 分子的光谱已缩小了一半)。相反, 当 ArF 激光强度增加一倍和实验气压为 10 mTorr 时, $C_4H_4N_2$ 分子的信号仍然十分弱。

假定图 3 各光谱中 R_{00} 支光谱服从 Boltzmann 分布, 每一谱线的相对强度均示于图 4, 其中 $C_4H_2N_2$ 分子还显示出(1, 1)带的相对转动分布。由图 4 中的线性曲线可见, CN(X) 基的转动分布的确可用 Boltzmann 分布表示, 其 CN(X) 基(0, 0)带的转动温度分别为 $1680 \pm 40K$ ($C_4H_4N_2$)、 $2000 \pm 50K$ ($C_4H_2N_2$) 和 $1470 \pm 30K$ (C_6N_4); 而 CN(X) 基(1, 1)带的转动温度为 $1150 \pm 160K$ ($C_4H_2N_2$ 分子)。

四、讨 论

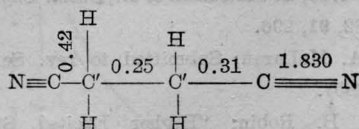
1. $C_4H_4N_2$ 分子

在 ArF 激光强度为 0.7 mJ/脉冲以及 10 mTorr 气压的条件下, 光碎片 CN 基的转动分布是统计的, 但激光感应荧光信号十分弱, 可监测的最后一条转动线为 $R_{00}(44)$ 。CN 基 X 态 $v''=0$ 的转动能级 $J=44$ 的能量为 0.59 eV。一个 193 nm 光子 (6.42 eV) 的能量除一部分分布在 CN 基内部自由度以外, 还有 5.83 eV 的能量可用于分子的离解, 并分布到其它光碎片的内部自由度且转化为光碎片的平动能。如果以下过程

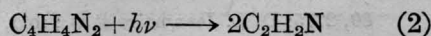


是主要的光解过程, 则无共轭效应的 C—CN 键应比有共轭效应的 C—CN 键(如在 $C_4H_2N_2$ 分子中)弱。因此应有更多的能量分布在 CN 基的内部自由度中。但是根据

Fujiyama 等人^[5]的研究, $C_4H_4N_2$ 分子中各键的力常数(md/nm)可表示如下:



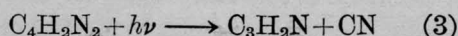
这些数据说明, $C'-C'$ 键是该分子中最弱的键, 因此, 主要的光解过程应该是



次要的光解过程为(1)。

2. $C_4H_2N_2$ 分子

尽管 $C_4H_2N_2$ 分子在 193 nm 的吸收截面与 $C_4H_4N_2$ 分子具有相同的数量级, 但是它的光解碎片 $CN(X)$ 基的激光诱导荧光信号(图 3)比 $C_4H_4N_2$ 分子大得多。所观察的最后一条转动线为 $R_{00}(50)$ 。 $CN(X)$ 基的转动能级 $J=50$ 的能量为 0.72 eV, 因此有 5.68 eV 的光子能量可用于光解分子, 以及分配在光碎片的内部和平动自由度中。根据以前的研究表明^[9],

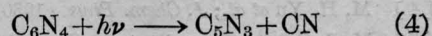


为主要的解过程。由热化学数据算出的 $C-CN$ 键的键能为 5.83 eV^[9]。由激光诱导

荧光光谱估计, $C-CN$ 键的键能应小于 5.68 eV, 这一数据与热化学数据比较接近, 其误差略大于 $\pm 2.6\%$ 。

3. C_6N_4 分子

C_6N_4 分子的光解过程与 $C_4H_2N_2$ 分子类似,



可观察的 $CN(X)$ 基的最高转动线为 $R_{00}(39)$, 其能量为 0.49 eV。因此有 5.91 eV 的能量可用于光解过程。由于在 C_6N_4 分子中有四个叁键与 $C=C$ 双键共轭, 其 π 电子共轭体系比 $C_4H_2N_2$ 分子强。可以预计 C_6N_4 分子的 $C-CN$ 键应比 $C_4H_2N_2$ 分子中的强。从激光诱导荧光光谱数据可以估计, C_6N_4 分子的 $C-CN$ 键的键能应小于 5.91 eV。由图 4 可见, 尽管在激光能量相同的条件下, C_6N_4 分子的实验气压比 $C_4H_2N_2$ 分子大 10 倍, 其激光诱导荧光信号仍然只有 $C_4H_2N_2$ 分子的一半, 而且可监测的最高转动线也比 $C_4H_2N_2$ 分子低得多。这一事实说明了 C_6N_4 分子有一个强的 $C-CN$ 键。

最后在表 1 和表 2 中总结了本实验的实验结果, 表 2 中包括文献[9]的部分数据。

表 1 室温下的蒸气压(Torr)、在 193 nm 的吸收截面(cm^2)和生成热(kCal/mol)

分子	C_6N_4	$C_4H_2N_2$	$C_4H_4N_2$
蒸气压	0.07 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.04 ± 0.02
吸收截面	$2.0 \pm 0.6 \times 10^{-19}$	$6.0 \pm 0.6 \times 10^{-19}$	1.0×10^{-19} *
ΔH_f° *	149.1	64.11	?

* 在 50~55°C 的温度下估算; * 参考[16]。

表 2 实验结果

分子	激光强度(mJ/脉冲)	实验气压(mTorr)	Tr(0, 0)(K)	Tr(1, 1)(K)	$\frac{N_{v''=1}}{N_{v''=0}}$	参考
$C_4H_4N_2$	0.7	10	1680 ± 40		0.17	a
$C_4H_2N_2$	0.35	1	2000 ± 50	1150 ± 160	0.20	a
	<0.10	1	1330 ± 10	1340 ± 10	0.11	[9]
	10.0	1	2230 ± 20	2900 ± 200	0.28	[9]
C_6N_4	0.35	1	1470 ± 30		0.08	a

a. 本实验结果。

参 考 文 献

- [1] L. L. Wilkening; Comets (The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 1982).
- [2] W. M. Jackson; *J. Photochem.*, 1976, **5**, 107.
- [3] R. J. Cody *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 3100.
- [4] M. H. Yu *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 3789.
- [5] M. J. Sabety-Dzvonik *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **44**, 131.
- [6] L. Fernholt, K. Kveseth; *Acta Chem. Scand.*, 1979, **A33**, 335; K. Kveseth; *ibid*, 1978, **A32**, 131.
- [7] R. L. Webb *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3491.
- [8] C. S. Rondestvedt *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 6115.
- [9] Xie Xiaoxiang *et al.*; *J. Phys. Chem.*, to be published (1986)
- [10] Fu-Ming Pan *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 862.
- [11] J. J. Hinkel, J. P. Devlin; *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 4750; S. Matsuzaki *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **91**, 296.
- [12] I. A. McLaren; Submitted to *rev. Sci. Instr.* (1985).
- [13] M. B. Robin; "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vol. 1, Academic Press, New York, 1974.
- [14] T. L. Cairns *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2775; D. L. Jeanmaire *et al.*; *ibid*, 1975, **97**, 1699; K. H. Michaelian *et al.*; *Spectrosc. Lett.*, 1977, **10**, 99; J. C. Moore *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 325.
- [15] T. Fujiyama *et al.*; *Spectrochem. Acta*, 1964, **20**, 415.
- [16] J. A. Dean; "Lange's Handbook of Chemistry" Thirteenth Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1985.

(上接第 472 页)

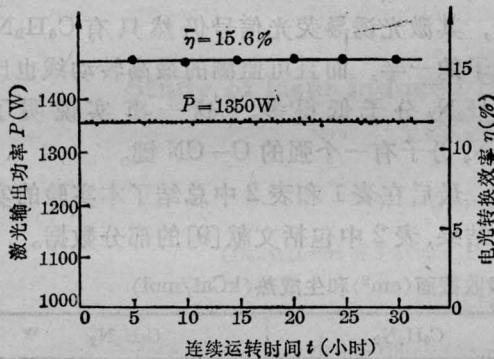


图 4. 激光功率和电光效率随时间的变化
 $P_{总}=82 \text{ Torr}$ $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=1:8:11$
 $V_{工作}=2.4 \text{ kV}$

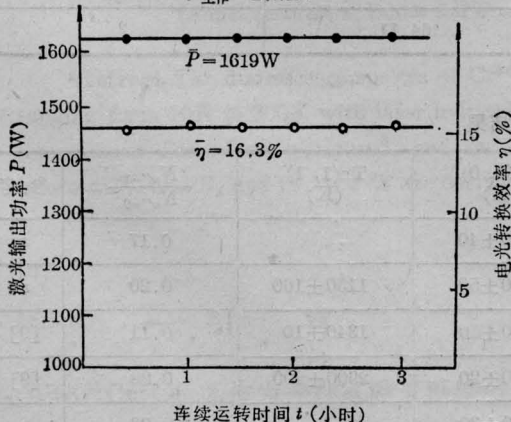


图 5. 密封 20 天后激光功率和效率随时间的变化
 $P_{总}=81.9 \text{ Torr}$; $I=4.2 \text{ A}$; $V=2.35 \text{ kV}$

下降趋势(见图 5), 气压仍保持 20 天前的 82 Torr 不变。输出功率随放电电流的变化是线性的, 未出现饱和现象(见图 3)。

五、讨 论

不采用气体催化再生装置, 仅以提高工作气体压力和其它有效的工艺措施, 使千瓦级 CO_2 激光器达到长达 30 小时以上的密封连续稳定运转。这对高功率 CO_2 激光器在工业加工上的推广应用有重大意义, 一方面结构紧凑, 无附加设备, 另一方面又大大降低了运转成本。

激光器的高气压运转电极结构, 腔内非激活区的有效冷却及水气的排除方法都对激光器的长时间密封运转极为有效。

参 考 文 献

- [1] Haruhiko Nagai *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982, **QE-18**, No. 3, 416.
- [2] 王哲恩等;《激光》, 1980, **7**, No. 7, 1.
- [3] J. D. Foster *et al.*; U. S. Patent 3772610(1973).
- [4] *Природа*, 1984, No. 4, 108.