

# CCl<sub>3</sub>F 红外多光子解离及反应通道的分析

王培南 万新农 孙选麓 李富铭  
(复旦大学物理系)

## 提 要

用 TEA CO<sub>2</sub> 激光对 CCl<sub>3</sub>F 进行红外多光子解离。用染料激光诱发荧光和最终产物的红外光谱分析方法探了解离中间产物 Cl 和 OClF。解离的最终产物为 CCl<sub>4</sub>、OCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的三个同分异构体。对解离过程和形成最终产物的可能反应通道进行了分析。

## 一、引 言

近年来, 红外多光子解离已经成为一个广泛的研究课题, 在这方面进行了大量的工作。由于红外多光子解离是通过体现分子特征的振动态的共振激发来实现的, 因此具有很高的选择性, 这就使我们可以广泛地选择净化剂来监察解离过程中产生的自由基。此外, 由于多光子解离可以在无碰撞条件下进行, 因此也是研究单分子解离动力学的一个途径。

本文研究的样品 CCl<sub>3</sub>F 分子属 C<sub>3v</sub> 群, 有 6 个基频<sup>[1]</sup>, 图 1 中所测得的红外吸收频率分别是它的基频以及基频的和频与差频。其中, 在 931 cm<sup>-1</sup>、936 cm<sup>-1</sup>、1081 cm<sup>-1</sup>、1085 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收峰处于 CO<sub>2</sub> 激光的 10 μm 带(00<sup>0</sup>1~10<sup>0</sup>0) 和 9 μm 带(00<sup>0</sup>1~02<sup>0</sup>0) 范围内, 可以用 TEA CO<sub>2</sub> 激光来对其进行红外多光子解离的研究。

研究多原子分子的红外多光子解离可以采用多种方法。本文采用染料激光诱发荧光和最终产物红外光谱分析相结合的方法, 探测和分析了解离的中间产物和最终产物, 研究了 CCl<sub>3</sub>F 红外多光子解离的动力学过程, 探讨了形成最终稳定产物的可能反应通道。

## 二、实 验

染料激光诱发荧光的实验装置如图 1 所示。光栅调谐的单支线脉冲 TEA CO<sub>2</sub> 激光束经  $f=3.5$  cm 的透镜会聚到样品池内, 从样品池侧面的观察窗可以看到焦点区域的普通荧光。如果将对应解离产物吸收频率的染料激光从样品池边窗经柱面透镜会聚到 CO<sub>2</sub> 激光的焦点区域来激发解离产物, 则可产生诱发荧光。荧光由凸透镜会聚, 经凹面光栅单色仪后, 用 EMI 9813 QB 光电倍增管接收, 然后用示波器进行观察。

TEA CO<sub>2</sub> 激光有一个半宽~150 ns 的主峰和一个~500 ns 的尾部, 主峰和尾部的能量比约为 3:1, 最大单支线输出为 3.5 J/pulse。对 CCl<sub>3</sub>F 进行解离时所用的输出能量为 0.6~0.7 J/pulse。在实验中, 用 CO<sub>2</sub> 激光 9 μm 带的 P(10) 支或 R(24) 支进行解离都可观

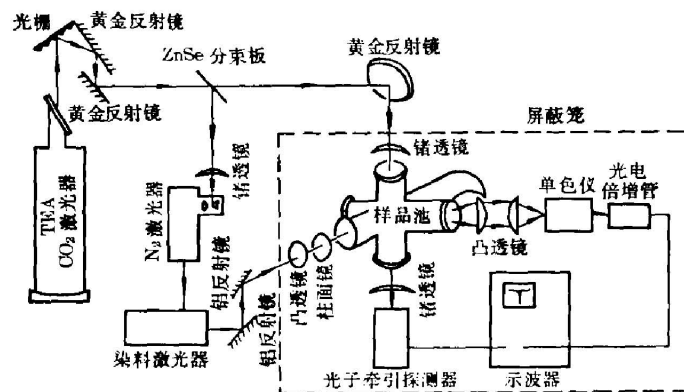


图1 染料激光诱发荧光实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for detection of laser induced fluorescence

察到很强的解离荧光。

用氮分子激光横向泵浦来诱发荧光的宽带染料激光器, 使用的染料为 PBD 的甲苯溶液, 浓度为  $5 \times 10^{-3} M$ 。紫外激光输出的中心波长为  $3650 \text{ \AA}$ , 线宽  $100 \text{ \AA}$ , 脉宽  $\sim 5 \text{ ns}$ , 平均输出能量  $45 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , 输出能量用 NJ-J1 型能量计测量。

为了获得染料激光和 TEA CO<sub>2</sub> 激光的同步, 用部分 TEA CO<sub>2</sub> 激光束来触发氮分子激光器。改变氮分子激光器的球隙气压和球隙距离, 可以在  $100 \text{ ns} \sim 10 \mu\text{s}$  的范围内调节染料激光相对于 TEA CO<sub>2</sub> 激光的延迟时间。用光子牵引探测器接收样品池透射的 CO<sub>2</sub> 激光来监测延迟时间的大小。

样品池用 GG17 玻璃制成, 充气口采用无油活塞。CO<sub>2</sub> 激光的入射窗和出射窗为 BaF<sub>2</sub> 片, 其余窗口均为石英片。样品池直接与样品高真空系统连接。使用的 CCl<sub>3</sub>F 经过反复纯化。

进行最终产物分析的实验装置比较简单, CO<sub>2</sub> 激光经  $f = 3.5 \text{ cm}$  的锗透镜会聚到进行产物分析的样品池内, 根据不同情况辐照  $500 \sim 2000$  次, 然后用 IFS113V 型红外傅里叶光谱仪进行分析。

### 三、结果与讨论

#### 1. 中间产物

(1) Cl 原子: 由于解离时产生的 Cl 原子可以置换 HBr 气体中的 Br 生成 HCl, 而 Cl<sub>2</sub> 分子则不能置换 HBr 气体中的 Br<sup>[2]</sup>, 因此可以在 CCl<sub>3</sub>F 样品中加入 HBr 气体来判断解离产物 Cl 原子的存在。

图 2 是用  $9 \mu\text{m}$  带 P(10) 支 ( $1056 \text{ cm}^{-1}$ ) 的 CO<sub>2</sub> 激光辐照 1000 次后经 CCl<sub>3</sub>F + HBr 解离得到的红外吸收谱。图中  $2700 \sim 3040 \text{ cm}^{-1}$  的一组吸收峰属于 HCl 分子。这说明解离时有中间产物 Cl 原子的生成, 也就是说, CCl<sub>3</sub>F 的解离必定存在单-单键断裂的过程, 这个过程可能既包括初始解离过程, 也包括两次解离过程, 即

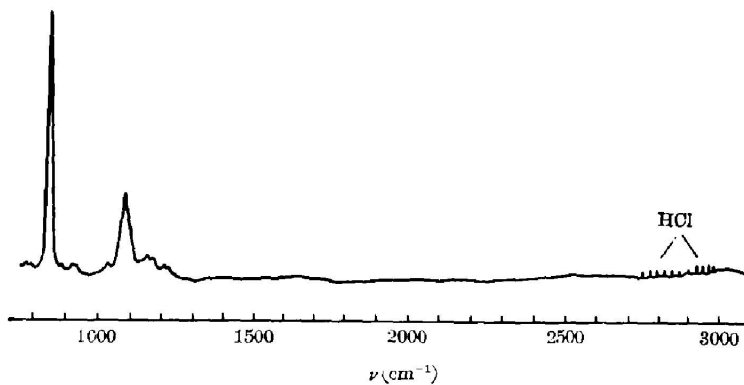


图2 (20 Torr)  $\text{CCl}_3\text{F}$  + (5 Torr)  $\text{HBr}$  光解后的红外吸收谱  
Fig. 2 The IR spectrum for (20 Torr) of  $\text{CCl}_3\text{F}$  + (5 Torr) of  $\text{HBr}$

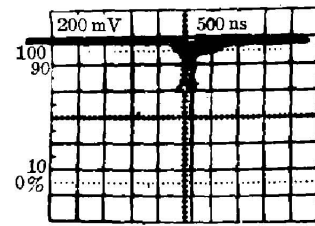
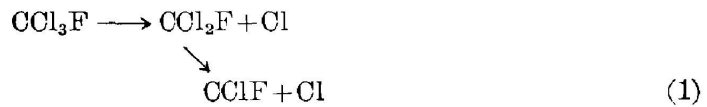


图3  $\text{CClF}$  自由基的  
诱发荧光

Fig. 3 The laser induced  
fluorescence of  $\text{CClF}$   
radical



(2)  $\text{CClF}$  自由基: 处于基态的  $\text{CClF}$  自由基在  $3400 \sim 3900 \text{ \AA}$  有一个吸收带, 在  $4000 \sim 5500 \text{ \AA}$  有一个荧光辐射带<sup>[3]</sup>。当用  $\text{TEA CO}_2$  激光辐照  $\text{CCl}_3\text{F}$  时, 可以在焦点区域观察到蓝绿色的普通荧光, 如果将中心频率为  $3650 \text{ \AA}$  的紫外染料激光聚焦到  $\text{CO}_2$  激光的焦点区域来泵浦解离产物, 则可观察到诱发荧光光谱的极大值在  $4000 \sim 4500 \text{ \AA}$  范围内。图3是在样品气压较高, 染料激光输出能量较小的情况下, 由示波器上摄得的波长为  $4300 \text{ \AA}$  的诱发荧光照片。可以看到, 在普通荧光脉冲的基底上有一个很强的诱发荧光脉冲, 诱发荧光的脉宽比普通荧光小得多。这是由于用来激发解离产物的染料激光的脉宽仅  $5 \text{ ns}$ , 因此诱发荧光的脉宽主要由激发态的寿命  $\tau$  所决定, 而普通荧光的脉宽则主要是由  $\text{CCl}_3\text{F}$  的解离持续时间所决定的。

当  $\text{CCl}_3\text{F}$  气压为  $2 \text{ Torr}$ , 染料激光的输出能量为  $45 \mu\text{J}$ ,  $\text{TEA CO}_2$  激光的输出能量为  $0.6 \text{ J}$ , 染料激光的延迟时间为  $180 \text{ ns}$  时, 从示波器的观察中可以发现, 诱发荧光的强度可达普通荧光的  $500$  倍, 这说明解离时产生的  $\text{CClF}$  绝大部分是处于电子基态的。与普通荧光相比, 诱发荧光方法不仅灵敏度高得多, 而且由于诱发荧光只属于我们所激发的自由基, 不会与其它产物所发出的荧光相混淆, 因此探测结果也就更为可靠。

关于  $\text{CClF}$  自由基的产生, 可以有两个通道: 一个是单-单键断裂的两次过程, 如(1)式所示, 一个是双单键断裂的一次过程, 即



前者所需的解离能稍低一些<sup>[4]</sup>。根据前面对中间产物  $\text{Cl}$  原子的探测, 可以肯定  $\text{CCl}_3\text{F}$  的解离必定存在单-单键断裂的过程, 但不能排除双单键断裂的可能性。不过, 在  $\text{CCl}_3\text{F}$  解离的分子束实验中, 只探测到  $\text{Cl}$  而没有探测到  $\text{Cl}_2$  的存在<sup>[5, 6]</sup>, 因此, 可以认为  $\text{CClF}$  的产生是  $\text{CCl}_3\text{F}$  两次解离的结果。

关于多原子分子的多次解离过程, 可以这样来解释: 根据多光子激发的机理, 分子在解离之前可以吸收高于解离阈值的光子数而处于高于解离阈值的能量状态, 解离之后, 这部分多余能量主要作为解离产物内部的振动能量而被保留下来, 产物得到的平动能是很小的,

如果激发光的脉冲较长,能量足够大,则这些处于振动激发态(甚至处于准连续态)的解离产物,就有可能继续吸收能量而发生两次以至多次解离过程,这种多次解离过程已为分子束实验所证实<sup>[5]</sup>。

## 2. CCl<sub>3</sub>F 解离的最终产物

用红外傅里叶光谱仪对解离的最终稳定产物进行了红外光谱分析。图 4 是 CCl<sub>3</sub>F 在激光辐照前后所得的红外谱, CCl<sub>3</sub>F 气压为 40 Torr, 样品池长 5 cm, 用 9 μm 带的 R(24) 支 CO<sub>2</sub> 激光辐照 1000 次, 激光能量为 0.7 J/pulse。图中所有的新吸收峰, 除 914 cm<sup>-1</sup> 外, 可以判定为 CCl<sub>4</sub>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 以及 C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的三个同分异构体<sup>[6, 1, 4]</sup>, 产物所对应的红外频率如下: a-CF<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 988, 993, 1032, 1036, 1173, 1320, 1329, 1742 cm<sup>-1</sup>; trans-C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 889, 993, 1161, 1173, 1213, 1223, 1875 cm<sup>-1</sup>; cis-C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 960, 1161, 1173 cm<sup>-1</sup>; CCl<sub>4</sub>, 761, 789 cm<sup>-1</sup>; CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 922, 1161 cm<sup>-1</sup>。

形成上述最终产物的可能的化学反应如表 1 所列。这些反应是从中间产物和最终产物出发, 并根据能量关系进行考虑后得出的。表中的分子和自由基的  $\Delta H_{298}^0$  由 [4], [7] 得到: CCl<sub>3</sub>F, -69; CCl<sub>2</sub>F, -21; CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, -118; CCl<sub>3</sub>, 19; Cl, 29; CCl<sub>4</sub>, -23; CClF, 9;

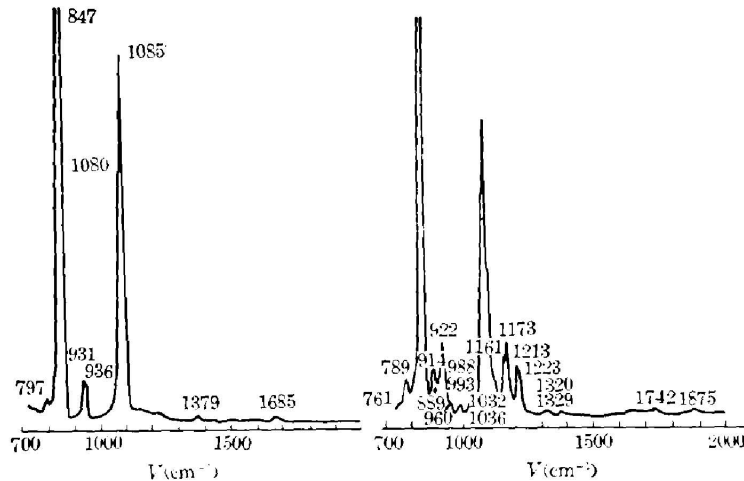


图 4 CCl<sub>3</sub>F 解离前后的红外谱

Fig. 4 IR spectra of CCl<sub>3</sub>F before and after dissociation

表 1 可能形成最终产物的化学反应

Table 1 Possible reactions of the formation of the final products

	化 学 反 应	$\Delta H_{298}^0$ (kcal/mol)
R(1)	$\text{CCl}_2\text{F} + \text{CCl}_3\text{F} \longrightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{CCl}_3$	-9
R(2)	$\text{CCl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_4$	-71
R(3)	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_3\text{F} \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{CCl}_2\text{F}$	6
R(4)	$\text{CCl}_2\text{F} + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_3\text{F}$	-77
R(5)	$\text{CClF} + \text{CCl}_3\text{F} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2 + \text{Cl}_2$	-17
R(6)	$\text{CClF} + \text{CClF} \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$	-60
R(7)	$\text{Cl}_2 + \text{CClF} \longrightarrow \text{CCl}_3\text{F}$	-78
R(8)	$\text{Cl} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2$	-58

$C_2Cl_2F_2$ ,  $-77$ ;  $Cl_2$ ,  $0$ 。

从表 1 中的  $B(1) \sim B(3)$  可知, 最终产物中存在的  $CCl_2F_2$  和  $CCl_4$  是自由基  $CCl_2F$  发生反应的结果。联系到前面所探测到的中间产物  $Cl$  原子, 则可进一步肯定  $CCl_3F$  的解离存在单一单键断裂的过程。

#### 四、结 论

1. 用染料激光诱发荧光的方法探测到中间产物  $CClF$  自由基, 诱发荧光的强度可达普通荧光的 500 倍, 说明解离得到的中间产物绝大部分处于电子基态。

2. 探测到解离中间产物  $Cl$  原子, 并由此可以推论  $CCl_3F$  的解离存在单-单键断裂的过程。

3. 由红外光谱分析可知,  $CCl_3F$  红外多光子解离的最终稳定产物为  $CCl_2F_2$ 、 $CCl_4$  及  $C_2Cl_2F_2$  的三个同分异构体。其中,  $C_2Cl_2F_2$  主要是由  $CClF$  反应生成的, 而  $CCl_2F_2$  和  $CCl_4$  是由  $CCl_2F$  反应生成的。这个结果支持了前面关于  $CCl_3F$  的解离存在单-单键断裂过程的推论。

#### 参 考 文 献

- [1] E. K. Plyler, W. S. Benedict; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1951, **47**, No. 3 (Sep), 202.
- [2] J. W. Hudgens; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, No. 2 (Jan), 777.
- [3] S. E. Bialkowski, D. S. King *et al*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 10 (Nov), 4010.
- [4] D. F. Dever, E. Grunwald; *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **98**, No. 17 (Aug), 5055.
- [5] A. S. Sndbo, P. A. Schulz *et al*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, No. 2 (Jan), 912.
- [6] J. R. Nielsen, H. H. Classen *et al*; *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, No. 4 (Apr), 435.  
D. E. Mann, K. Plyler; *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, No. 4 (Apr), 773.
- [7] Natl. Stand Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. No. 37, 1971. J. D. Cox; «*Thermochemistry of Organic and Organo-metallic Compounds*», (Academic Press, New York, 1970), 396. S. W. Benson; «*Thermochemical Kinetics*», (John Wiley, New York, N. Y., 1968), 290.

### Analyses of the IR multiphoton dissociation process and the reaction channel of $CCl_3F$

WANG PEINAN WAN XINNONG SUN DIECHI AND LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University)

(Received 18 November 1982, Shanghai)

#### Abstract

A pulsed TEA  $CO_2$  laser was used for the IR photolysis of  $CCl_3F$ . The dissociation fragments were detected by the methods of laser induced fluorescence and the IR analysis of the final products. The final products were  $CCl_4$ ,  $CCl_2F_2$  and the three isomers of  $C_2Cl_2F_2$ . The dissociation process of  $CCl_3F$  and the possible reaction channels for the formation of the final products were discussed.