

$O(^3P) + C_2F_4$ 反应生成的 $CF_2(^3B_1)$

周士康 詹明生 邱元武 刘颂豪

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

史济良 李方琳 姚介兴

(中国科学院上海有机化学研究所)

提 要

本文报道 $O(^3P) + C_2F_4$ 化学发光反应生成的 $CF_2(^3B_1)$ 的发射光谱和能量转移的实验研究结果, 获得了一些新的振动带和 Franck-Condon 因子, 并给出了 $CF_2(^3B_1)$ 的振动态粒子数分布与 C_2F_4 流量的关系。

一、引 言

简单的卡宾由于在光化学、大气污染和燃烧过程中所起的重要作用而引起人们很大的注意, CF_2 是其中的一个比较稳定的自由基^[1]。1950年 Venkateswarlu^[2] 首先用放电激发流动的 CF_4 观察到 $CF_2(^1B_1) \rightarrow CF_2(^1A_1)$ 的紫外发射光谱。以后, 用放电或光解的方法产生和研究了 $CF_2(\tilde{X}^1A_1)$ 的微波谱^[3]、红外光谱^[4]和电子吸收谱($^1B_1 \leftarrow ^1A_1$)^[5, 6], 获得了 CF_2 的不少结构参数和有关 $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$ 跃迁的光谱数据。1968年 Johnston 等人^[7] 在研究 $O(^3P) + C_2F_4$ 反应时假设有初生的三重态 $CF_2(^3B_1)$ 形成, 后来的量子化学计算^[8] 也预示在 \tilde{X}^1A_1 上面有三重态存在。直到 1978年 Koda^[9] 才在流动系统中首次直接记录了 $O(^3P) + C_2F_4$ 反应产生的 470~720 nm 范围内的化学发光光谱, 并指定为三重态与单一态间的跃迁 $CF_2(\tilde{a}^3B_1) \rightarrow CF_2(\tilde{X}^1A_1)$ 。接着 S. Toby 和 F. S. Toby^[10] 在 $O_3 + C_2F_4$ 反应中也观察到同样的发射谱。 $CF_2(^3B_1)$ 的发射光谱的研究不仅对完整地解释 $O(^3P) + C_2F_4$ 这一基元反应的动力学过程是必不可少的, 而且对同位素分离和选择性合成^[11] 以及卡宾的理论化学工作都有重要的意义。

然而, 迄今为止, 对有关 CF_2 三重态的光谱及反应动力学的研究工作虽逐渐增多^[12~15], 但还很不完善。原因之一可能是由于 $^3B_1 \rightarrow ^1A_1$ 为禁戒跃迁, 3B_1 能级的寿命约为 1 sec 的量级, $^3B_1 \rightarrow ^1A_1$ 的磷光非常微弱。本文报道用分子束装置研究 $O(^3P) + C_2F_4$ 化学发光反应生成的 $CF_2(^3B_1)$ 的实验结果和分析。

二、实 验 装 置

图 1 为实验装置示意图。 O_2 和 Ar 按一定比例混合后 (最佳混合比为 $O_2:Ar=1:10$)

收稿日期: 1984年3月30日; 收到修改稿日期: 1984年6月29日

由石英管经微波腔(微波发生器 Microtron 200, 频率 2450 MHz, 输出功率控制在 120 W)

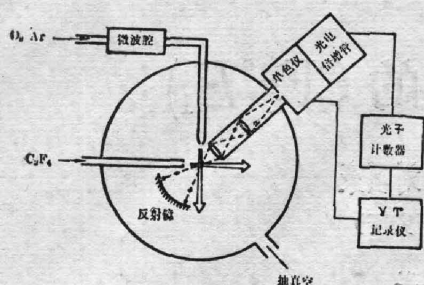


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

后离解为 $O(^3P)$ 原子^[16], 再经过两个伍德角后由 $\phi 1.5\text{ mm}$ 的喷嘴进入真空室, 喷嘴至反应区中心的距离为 6 mm。用“陷阱-陷阱”方法纯化后的 C_2F_4 气体则由与 O 原子束正交的 $\phi 0.8\text{ mm}$ 喷嘴进入反应区, 喷嘴离反应区中心的距离为 15 mm。两束交叉发生反应, 产物的发射光通过玻璃透镜集光系统, 经单色仪分光后由光电倍增管探测, 并由光子计数器接收。扫描单色仪时光子计数器的模拟输出在记录仪上画出光谱。在集光系统对面安置了一个球面反射镜, 以增加集光效率, 经测定可提高效率约 30%。

单色仪由钠光灯定标, 精度为 $\pm 1\text{ \AA}$; 探测系统的相对光谱灵敏度由经定标的标准钨带灯测得; 进入真空室的各路气体的流量由经过校正的流量计分别测定, 同时用皮喇尼规管测定真空室的总气压。真空室由机械泵抽真空, 典型条件下真空室的气压为 4 mbar。

三、结果和讨论

1. 化学发光的像

图 2 是由自制的二维光强分布测试仪通过真空室的一个有机玻璃窗, 在与两个喷嘴所在平面成 45° 的方向上摄得的化学发光的像。上方是 O 原子束喷嘴, 右端是 C_2F_4 分子束喷嘴。化学发光用肉眼可以看到。在分子束装置中由于两反应物成束后在反应区交叉, 相对流动系统而言, 在同样背景气压下反应区中反应物的粒子数密度比较大, 并且分子束装置中不存在管壁效应, 因而化学发光强度较大。

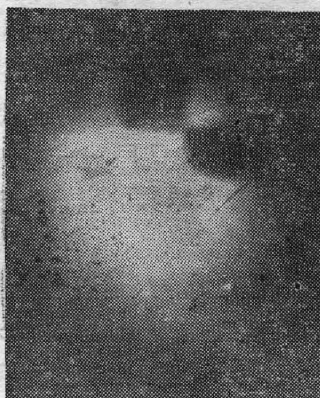


图 2 化学发光的像(上方是 O 原子束喷嘴, 右端是 C_2F_4 分子束喷嘴)

Fig. 2 Photo of the chemiluminescence

2. 化学发光光谱

图 3 是典型的 430~800 nm 范围内的化学发光光谱。最右端的双峰, 中心位于 762 nm,

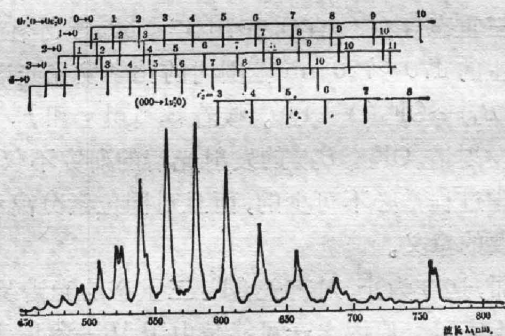


图 3 反应 $O(^3P) + C_2F_4$ 的化学发光光谱(分辨率: 1.0 nm, 流量 Ar: 125.0 SCCM, O_2 : 12.8 SCCM, C_2F_4 : 12.1 SCCM。光谱未经光学探测系统的灵敏度修正)

Fig. 3 Chemiluminescence spectra of the reaction $O(^3P) + C_2F_4$. (The spectra are not corrected for the sensitivity of the optical detection system)

来自 O₂(b ¹Σ_g⁺) → O₂(X ³Σ_g⁻)^[17] 跃迁。由于无 C₂F₄ 进入时没有观察到任何谱带, 所以 O₂(b ¹Σ_g⁺) 是 O₂/Ar 的放电产物, 很可能是由微波放电残存的 O₂ 经 CF₂(³B₁) + O₂(³Σ_g⁻) → CF₂(¹A₁) + O₂(¹Σ_g⁺) 反应生成其它谱带按 Koda^[9] 的指定属于 CF₂(³B₁) → CF₂(¹A₁) 跃迁。

除已被观察到的 19 个振动带外, 我们发现了 17 个新的弱振动带, 其中 (0, 0, 0) → (1, v₂['], 0) 前进带组的五个带也是第一次测其位置。通过慢扫描 (85 Å/min) 单色仪, 并经多次重复测定了各带的最大值位置 (±1 Å), 转换为真空中的波数 ν_{真空}, 得到跃迁 CF₂(³B₁) → CF₂(¹A₁) 的新的 Deslandres 表 (表 1)。表中 v₂['] = 0 的前进带组很长, 有 11 个带。由此可预料 CF₂ 分子由 ³B₁ 态到 ¹A₁ 态的跃迁键角变化很大, 这与其他学者的研究结果^[8] 是一致的。

表 1 CF₂(³B₁) → CF₂(¹A₁) 跃迁的 Deslandres 表 ν_{真空} (cm⁻¹)

Table 1 Deslandres Table of CF₂(³B₁) → CF₂(¹A₁)

$v_1'v_2'$	00	01	02	03	04
00	19827 517 663	20344 515 663	20859 514 665	20373 508	20881*
01	19164 517 662	19681 513 664	20194 516 660	20710*	
02	18502 515 669	19017 517 660	19534*		
03	17833 524 661	18357* 661			
04	17172 524 664	17696* 519	18215* 671		
05	16508 662		17544*		
06	15846 519 661	16365* 663			
07	15185 517 663	15702 659			
08	14522 521 655	15043 658			
09	13867 518 655	14385 513 659	14898* 660		
010	13212* 514	13726* 512	14238*		
14	15968* 659				
15	15309* 659				
16	14650* 653				
17	13997* 654				
18	13343*				

注 * 是本实验新观察到的或第一次确定其位置的谱带。

用表 1 中的数据可由最小二乘法拟合得出跃迁波数的表达式为

$$\nu_{\text{vac}} = 19827 + 52Qv'_2 - 1.71v'^2_2 - (1228v''_1 - 5.5v''_1v''_2 + 665v''_2 - 0.3v''^2_2) \quad (\text{cm}^{-1}), \quad (1)$$

由此式计算的波数与测量值的误差平均为 2 cm^{-1} 。

同时, 表 1 还给出 $\nu'_2 = (519 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $\nu''_2 = (664 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $\nu''_1 = (1193 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 共两个振动模式的三个基频数值。

3. Franck-Condon 因子和振动态粒子数分布

由电子振动跃迁的发射强度公式, 对同一个 v'_2 前进带组有

$$\frac{\langle v'_2 | v''_2 \rangle^2}{\langle v'_2 | 0 \rangle^2} = \frac{I_{v'_2 v''_2}}{I_{v'_2 0}} \cdot \frac{S_{v'_2 0}}{S_{v'_2 v''_2}} \cdot \left(\frac{\nu_{v'_2 0}}{\nu_{v'_2 v''_2}} \right)^4, \quad (2)$$

式中 $\nu_{v'_2 v''_2}$ 表示跃迁 $(0 v'_2 0) \rightarrow (0 v''_2 0)$ 的中心波数(取自表 1), $I_{v'_2 v''_2}$ 为发射谱带 $(0 v'_2 0) \rightarrow (0 v''_2 0)$ 的强度, $S_{v'_2 v''_2}$ 为 $\nu_{v'_2 v''_2}$ 处探测系统的灵敏度, $\langle v'_2 | v''_2 \rangle^2$ 为 $(0 v'_2 0) \rightarrow (0 v''_2 0)$ 的 Franck-Condon 因子。

为了更准确地获得单个带的位置和强度, 假定各个带强度分布近似相同, 用同一归一化的分布对重叠的带进行最小二乘拟合, 从而得出各个带的最大值位置和面积, 这面积就是带强度。由此可从(2)式求得 Franck-Condon 因子, 其结果见表 2。其中每一个 v'_2 前进带组的 Franck-Condon 因子的相对值是由(2)式求得。各前进带组间的 Franck-Condon 因子相对值则取自 Koda^[9] 的结果, 而 $\langle 0 | 5 \rangle^2$ 取值 1.00。所得结果与单一态跃迁的 Franck-Condon 因子^[9] 相似。可见三重态与单一态在跃迁时, 分子结构的变化有很大类似性。

表 2 $\text{CF}_2(^3\text{B}_1) \rightarrow \text{CF}_2(^1\text{A}_1)$ 跃迁的 Franck-Condon 因子

Table 2 Franck-Condon factors of $\text{CF}_2(^3\text{B}_1) \rightarrow \text{CF}_2(^1\text{A}_1)$

$v'_2 \backslash v''_2$	0	1	2	3
0	0.04	0.15	0.36	0.57
1	0.18	0.53	0.60	0.51
2	0.44	0.74	0.33	
3	0.74	0.57		
4	0.91			
5	1.00			
6	0.84	0.37		
7	0.46	0.52		
8	0.17	0.39		
9	0.07	0.21		
10		0.10		

表 3 不同流量下 $\text{CF}_2(^3\text{B}_1)$ 的振动态的粒子数分布

Table 3 Population distribution of vibrational state of $\text{CF}_2(^3\text{B}_1)$ at different flux

流量 (SCCM)	0.8	3.3	11.6	16.6	24.1
N_0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
N_1	0.29	0.26	0.24	0.24	0.21
N_2	0.14	0.10	0.08	0.08	
N_3	0.05	0.04	0.03	0.02	

对来自不同 v_2 能级的跃迁, 有相对粒子数公式(以相对于 $v_2=0$ 为例):

$$\frac{N_{v_2}}{N_0} = \frac{I_{v_2 v_2}}{I_{0v_2}} \cdot \frac{S_{0v_2}}{S_{v_2 v_2}} \cdot \left(\frac{\nu_{0v_2}}{\nu_{v_2 v_2}} \right)^4 \cdot \frac{\langle 0 | v_2'' | 0 \rangle^2}{\langle v_2 | v_2'' | v_2 \rangle^2} \quad (3)$$

其中 N_{v_2} 是 ³B₁ 电子态、 v_2 振动能级的粒子数。由于已求得 Franck-Condon 因子, 各振动能级的相对粒子数可求。固定 O₂ 流量为 13.0 SCCM, Ar 流量为 118.0 SCCM 和微波功率为 120 W 不变, 改变 C₂F₄ 的流量, 即可得到不同流量下的振动态粒子数分布, 其结果见表 3。由表 3 可见, 随 C₂F₄ 的增加, CF₂(³B₁) 高振动受激态的相对粒子数减少。以 N_1/N_0 为例, 图 4 表示随 C₂F₄ 压力的增加, $v_2=1$ 能级的相对粒子数不断减少, 在测量范围内呈线性关系。由此可见, C₂F₄ 对 CF₂(³B₁) 的振动弛豫是有效的。但由于未测量 O₂/Ar 放电中 O₂ 的离解效率, 不能进行定量的动力学分析。

感谢蔡小鸿工程师的协助。

参 考 文 献

- [1] F. W. Dalby; *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, No. 8 (Dec), 2297
- [2] P. Venkateswarlu; *Phys. Rev.*, 1950, **77**, No. 5 (Mar), 676.
- [3] F. X. Powell, D. R. Lide; *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, No. 3 (Aug), 1067.
- [4] D. E. Milligan, D. E. Mann *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, No. 5 (Sep), 1199.
- [5] C. W. Mathews; *Can. J. Phys.*, 1967, **45**, No. 7 (Jul), 2355.
- [6] D. S. King, P. K. Schenck *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1979, **78**, No. 1 (Oct), 1.
- [7] T. Tohnston, J. Heicklen; *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, No. 2 (Jul), 475.
- [8] V. Staemmler; *Theo. Chem. Acta*, 1974, **35**, No. 4 (Nov), 309.
- [9] S. Koda; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **55**, No. 2 (Apr), 353.
- [10] S. Toby, F. S. Toby; *J. Phys. Chem.*, **84**, No. 2 (Jan), 206.
- [11] D. S. King, J. C. Stephenson; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, No. 23 (Nov), 7151.
- [12] S. Koda; *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, No. 16 (Aug), 2065.
- [13] S. Koda; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **69**, No. 3 (Feb), 574.
- [14] P. A. Gorry, R. J. Browett *et al.*; *Mol. Phys.*, 1980, **40**, No. 6 (Mar), 1325.
- [15] S. Koda; *Chem. Phys.*, 1982, **66**, No. 3 (Apr), 383.
- [16] P. A. Gorry, R. Grice; *J. Phys. (E): Sci. Instrum.*, 1979, **12**, No. 9 (Sep), 857.
- [17] A. U. Khan, M. Kasha; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, No. 11 (Jun), 3293.

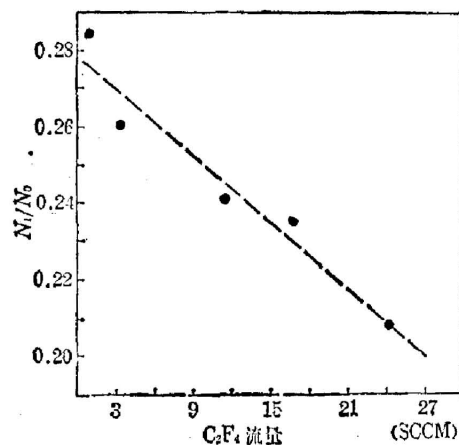


图 4 $v_2=1$ 能级的粒子数与 C₂F₄ 流量的关系

Fig. 4 Relation between the population of $v_2=1$ level and the flux of C₂F₄

CF₂(³B₁) produced by reaction O(³P) + C₂F₄

ZHOU SHIKANG ZHAN MINGSHENG QIU YUANWU AND LIU SONGHAO
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

SHI JILIANG LI FANGLIN AND YAO JIEXING
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

(Received 30 March 1984; revised 29 June 1984)

Abstract

This paper reports the experimental results of the emission spectra and energy transfer of CF₂(³B₁) produced by reaction O(³P) + C₂F₄. Some new vibrational bands and Franck-Condon factors are obtained. The relation between the vibrational state distribution of CF₂(³B₁) and the flux of C₂F₄ are also given.