

分子振动的局部模和键选择 化学反应的可能性

解伯民

(中国科学院力学研究所)

主题词 键选择反应; 分子振动; 局部模; 激光

1. 前言 激光这门新技术由于它的高单色性和可调谐等特点, 人们一直关注它在化学领域内的应用。同位素分离和键选择性激发化学反应是最引人注目的两个问题^[1]。一般的化学反应由于不是在分子水平上进行控制的, 其进程遵从统计规律, 因此往往伴随着产生许多并不需要的中间产物和能量的浪费。如果人们能在分子水平上控制化学反应, 即拆开需要拆开的键, 组合需要组合的键, 那就不但可以使反应在低温条件下进行, 而且可能合成某些预想结构的特殊分子。利用激光来促进键选择化学反应不外两种途径。一种是选择性激发有关键的振动以至使它断开。由于一般分子振动频率在红外波段, 因此可应用红外激光器(例如CO₂)来激发, 这是目前进行得最多的研究和实验。另一种可能的途径是激发电子能态以图改变键的结合, 这方面的理论和实验都远不如前者。我们只讨论前一种途径。用红外激光激发多原子分子的系统实验是70年代在分子束上进行的^[2]。用的是CO₂脉冲器件, 脉宽毫微秒(ns)量级, 对SF₆进行单分子激发和分解。由于多原子分子的吸收是多光子过程并伴随着各振型间振动能的交换, 因此虽然使用的激光频率只对应于某一振型频率, 实际上其他各种振型也都受到激发。实验发现SF₆分解碎片的速度分布符合RRKM统计理论的结果^[2], 因此对这类多原子分子试图用红外激光实现键选择性激发, 即使是用微微秒(ps)脉冲, 看来也是困难的^[3]。但在各种各样的化合物中, 特别是以H为终端原子的碳氢化合物中, 有许多具有一定的特征频率, 相应的分子振动具有明显的局部模(Local mode)性质, 即该键的振动几乎与分子内其他原子的运动无关。这种情况显然有利于利用激光来激发它, 我们下面就来说明这个问题。

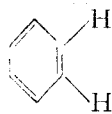
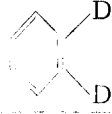
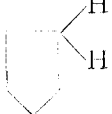
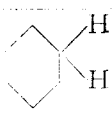
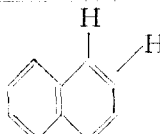
2. 分子振动的局部模和利用调频激光激发它的可能性 在分子内由于原子质量或力常数的显著差别而形成特征频率的现象很早就已知道, 表1是某些键结构的特征频率^[4]。出现特征频率的原因是, 在以H为终端原子的键中, 由于H原子比起C, O, N等轻得多, 振动时这些原子的位移很小, 因而键的伸缩振动(还有弯曲振动)几乎与分子内其他原子的振动无关。还有一种情况是, 在各键的力常数相差悬殊的分子中, 把某键孤立地取出来或放在分

表 1

| 价 结 构 | 键伸缩振动特征频率 cm ⁻¹ | 价 结 构 | 键伸缩振动特征频率 cm ⁻¹ |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $=C-H$ | 3300 | $\diagdown N-H$ | 3350 |
| $\diagdown C-H$ | 3020 | $-C\equiv C-$ | 2050 |
| $\rhd C-H$ | 2960 | $\diagdown C=C \diagleft$ | 1650 |
| $-O-H$ | 3680 | $\rhd C-F$ | 1460 |

子内时，对应的振动的频率差别不大，这样也会形成这个键的特征频率。以上所说都还是指基频。近年来随着激光技术的进展，人们发现，许多碳氢化合物的 C—H 键（或 C—D 键），不但基频，还有对应于量子数直到 $\nu=8,9$ 的高振动态都清楚地表明系 C—H 键以局部模式作伸缩振动的结果。自从 Henry & Siebrand^[5] 明确提出局部模的概念之后，相继在苯（C₆H₆），环戊烷（C₅H₁₀）等化合物上都证实了这个观点，而且局部模可以用 Morse 势很好地描述^[6]。当振动能级用公式 $E_n = n(A + nB)$ 表示时，力学频率（即经典振子小振幅

表 2 碳氢化合物的 C—H 键，C—D 键的力学频率 X_1 ，非谐系数 X_2 和偶极矩* $M(x)$

| 化 合 物 | X_1 (cm ⁻¹) | X_2 (cm ⁻¹) | $M(x)$ (Debye) |
|--|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| 苯 C—H 键 ^[6,7]  | 3154 | -57 | $-0.81x + 0.2x^2$ |
| 苯 C—D 键 ^[7]  | | | $-0.95x + 0.42x^2$ |
| 环戊烷 C—H 键 ^[6]  | 3017 | -60 | |
| 环己烷 C—H 键 ^[6]  | 3006 | -63 | |
| 萘 C—H 键 ^[8]  | 3104 | -57.7 | |

* x 为原子间距与平衡间距的差值 (Å)

频率) $X_1 = A - B$ 和非谐系数 $X_2 = B$ 的数据如表 2 所示, 而且基频都远高于同一分子内其他振型的基频。在这些化合物中, 对苯的局部模研究得最详尽, 不但对能级, 而且对振子强度^[7], 谱线轮廓^[9-11]都作了细致的实验和分析。振子强度也可以很好地用局部模理论解释。至于谱线轮廓, 其特点是高激发态 (overtone) 的谱线较宽 ($\text{FWHM} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$), 这不能用转动带来解释。一般认为 C—H 键的高激发态不可能是纯粹的局部模, 而是局部模与数目众多的其他振型有 Fermi 共振相互作用的结果^[10]。既然在这些化合物内 C—H 键或 C—D 键有鲜明的局部模特性, 而其频率又甚高于分子振型的其他频率, 自然容易想到利用激光来选择性地激发它们。例如在含氘苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$) 内选择性激发 C—D 键而避免激发 C—H 键, 或者在苯 (C_6H_6) 内只使 C—H 键高度激发甚至断开而很少激发其他振型等等。这里要注意的是, 由于局部模不是谐振子, 而是随着能级的提高, 能级间隔降低 (例如对 C_6H_6 的 C—H 键, $E_8 - E_7 = 2299 \text{ cm}^{-1}$, 而 $E_1 - E_0 = 3097 \text{ cm}^{-1}$), 因此不能用固定频率的激光器去有效地激发。当然可以想到用依次单频的激光去激发, 即不同频率依次作用一段确定的时间以便将局部模依次向上激发, 对 SF_6 的 ν_3 模已提出过这种理论和实验^[12], 但是显然这种方法技术上很复杂, 而且用来激发局部模高能态也不易行。实验上还曾经用调谐染料激光直接激发 1-丁基过氧化化合物 (CH_3)₃COOH 的 O—H 键的高振动态^[13], 效果也并不理想。因为直接从基态激励到高振动态的吸收截面很小。

我们可以设想另一种激发局部模的更为有效的方法。在经典的非谐振子强迫振动理论中^[14], 熟知所谓“通过非线性共振”的现象。图 1 表示按经典理论计算的 H—F 键 (或 HF 分子) 的响应曲线, 即振幅与激光频率的关系。所以选择 F—H 键来计算是因为数据较全, 而且可以和已有的单频激励的计算结果^[15]比较, 图 1 中的 PD 段是非稳定段。如果用一适

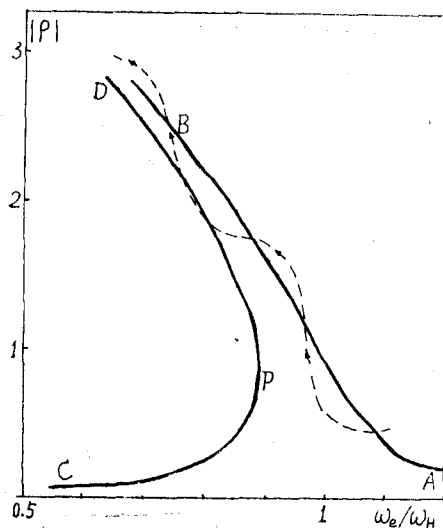


图 1 HF 经典非谐振子响应曲线
 激光电场 $\mu E_0 = 0.3 \text{ eV}/a_0$ (a_0 Bohr 半径)
 μ HF 偶极矩
 ω_e 激光频率
 ω_H HF 力学频率
 ($\hbar\omega_H = 0.5137 \text{ eV}$)
 ρ 振幅, 单位为 $\sqrt{\hbar/m\omega_H}$
 m HF 折合质量

当调频的激光 (频率逐渐降低) 来激励 HF 分子, 那末它的振幅将不断增长, 如图 1 中虚线所示。有趣的是这种效应在严格的量子力学计算中也得到证实, 而且理论上可予以说明^[16]。图 2 表明了用调频激励和单频激励 HF 的结果。可以看出, 在频率调制适当时, 前者比后者有效得多。实际上在约 100 个周期内 ($t \approx 0.8 \text{ ps}$) 即已吸收约 8 个光子, 而且这种趋势还

可以不断持续下去。

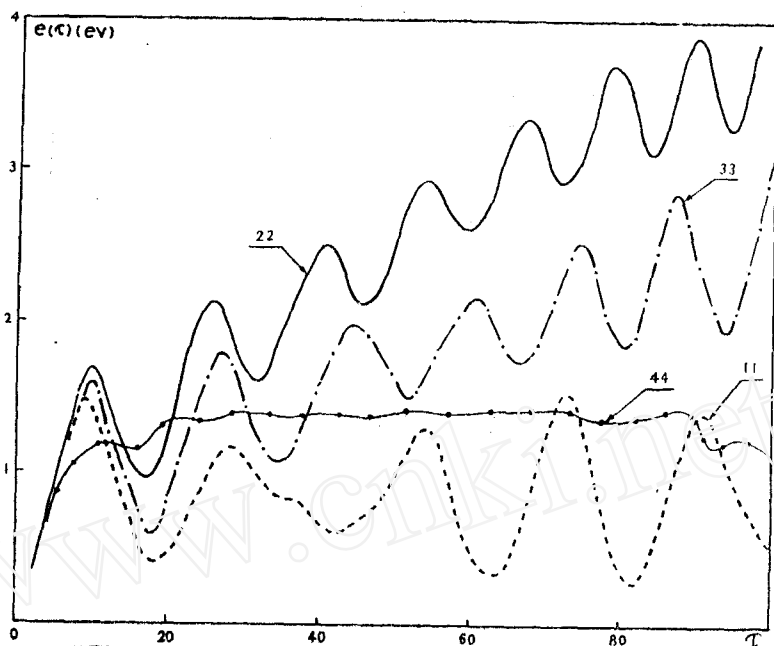


图 2 HF分子用调频激光激发的能量吸收

电场作用强度固定为 $\mu E_0 = 0.3 \text{ eV}/a_0$ 激光电场 $= E_0 \cos[2\pi(1-\beta\tau)\tau]$
 $\tau = \Omega_0 t/2\pi$, $\Omega_0 = 0.9467\omega_H$ $c(\tau)$ HF分子的能量吸收
 11 单频激励的结果 $\beta = 0$ 22 调频激励 $\beta = 1.8 \times 10^{-3}$
 33 调频激励 $\beta = 0.9 \times 10^{-3}$ 44 调频激励 $\beta = 9 \times 10^{-3}$

3. 问题和讨论 如果要把上面关于调频激励的理论实际应用于碳氢化合物的 C—H 键或 C—D 键，我们还必须考虑以下几个问题。

1. 分子转动的影响。这个问题容易回答。以苯为例，在常温下，转动频率还不到振动频率的 1/100，而激光频率接近振动频率。因此从激光看来，分子几乎是不转动的，所以转动对振动激发不会有太大影响，更不用说在低温（例如超音速气流冷却）情况了。

2. 虽然 C—H 键或 C—D 键具有鲜明的局部模特性，但其高振动态的线宽都较宽， $\text{FWHM} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ 。根据最近发展的理论解释^[10]，这表示这些振动态不是纯粹的局部模，而是包含了局部模与苯分子其他振型 Fermi 共振的影响。按理论计算，这些局部模高振动态的寿命也很短，不到 1ps。另外根据分子动力学一般理论分析^[17,18]，当分子能量较高时，例如当局部模能量接近键的结合能时，由于振型间的相互作用，分子振动可能由低能量时的近周期规则运动转变为混沌型运动，这在经典力学里表现为在相空间的无规杂乱运动，而在量子力学里表现为波函数包含了各种本征能态的成分，而且几率分布得很分散。从键选择性激发的观点来看，当然应该避免这种情况的出现，因为混沌意味着局部模特性的丧失。由于这个问题十分复杂，目前还没有细致的理论分析。不过我们的看法是倾向于乐观的，原因是当用调频激励作用于这些分子时，可以想象，在谱线轮廓线内的不同跃迁中，它们对作用信号的反应不会是相同的，那些不属于局部模的跃迁将会由于不能总是与信号匹配而逐渐失

谱或失相而被淘汰，只有基本上是局部模的跃迁才会不断被激发至高振动态。换一种说法，跃迁中涉及的振型愈多，它们愈易于与调频激励失相，因此调频激励比单频激励有更强的选择性。而且用经典的图像来看，由于是连续地通过非线性共振，局部模在固定激发态上停留的时间很短，因而其寿命短的影响也不致显现出来（当然激光强度要足够高，使得能以足够快的速度激发分子）。由此可见，调频激励具有明显的优点和潜力。

3. 如果要把这里的概念付诸实验，技术上是否可行。为了得到必要的高功率密度，自然应使用短脉冲。设脉冲持续时间为 T ，则其频带宽度为 $\Delta\nu \approx T^{-1}$ 。以图 2 的结果为例，在 $\tau = 100$ 的间隔内，信号的频率变化为 $\Delta\Omega \approx 0.18\Omega_0$ 。为了使调频有效，应有 $\Delta\nu \ll \Delta\Omega$ ，即 $T \gg (0.18\Omega_0)^{-1} = 7 \text{ fs}$ ，显然用 ns 甚至用 ps 脉冲都能满足这个要求。对于这样短的光脉冲，要实现预定的频率调制，目前似无现成的方法，但并非原则上不能实现。随着脉冲和调制技术的发展，相信在不久的将来即能开展此种实验。

参 考 文 献

- 1 例如见 *Physics Today*, **33**, 11 (1930) 内的几篇专论。
- 2 Schultz P. A., Sudhā A., S. Grant E. R., Shen Y. R., Lee Y. T., *J. Chem. Phys.*, **72**(1980): 4985.
- 3 Xie Bo-Min (解伯民), Xie Wei (解伟), *ibid.*, **84** (1986): 114.
- 4 Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand, V. II (1954): 194-201.
- 5 Henry B. R., Siebrand W., *J. Chem. Phys.*, **49** (1968): 5369.
- 6 Fang H. L., Swofford R. L., in *Advances in Laser Spectroscopy*, V. 1 (ed. by B. A. Garetz and J. R. Lombardi), Heyden (1982).
- 7 Burberry M. S., Albrecht A. C., *J. Chem. Phys.*, **70** (1979): 147.
- 8 Schek I., Jortner J., Sage M. L., *Chem. Phys. Lett.*, **64** (1979): 209.
- 9 Reddy K. W., Heller D. F., Berry M. J., *J. Chem. Phys.*, **76** (1982): 2814.
- 10 Siebert III. E. L., Reinhardt W. P., Hynes J. T., *ibid.*, **81** (1984): 1115.
- 11 Bray R. G., Berry M. J., *ibid.*, **71** (1979): 4909.
- 12 Evseev A. V., Letokhov V. S., Puzetky A. A., *Appl. Phys. B*, **36** (1985): 93.
- 13 Chandler D. W., Farneth W. E., Zare R. N., *J. Chem. Phys.*, **77** (1982): 4447.
- 14 Nayfeh A. H., Mook D. T., *Nonlinear Oscillations*, John Wiley and Sons (1979): 161-171.
- 15 Waiker R. B., Preston R. K., *J. Chem. Phys.*, **67** (1977): 2017.
- 16 Xie Bo-Min (解伯民), Ding Jia-Qiang (丁家强), *ibid.*, **84** (1986): 3819.
- 17 Oxtoby D. W., Rice S. A., *ibid.*, **65** (1976): 1676.
- 18 Hutchinson J. S., Siebert III. E. L., Hynes J. T., *ibid.*, **81** (1984): 1314.

LOCAL MODE OF MOLECULAR VIBRATIONS AND THE POSSIBILITY OF BOND-SELECTIVE CHEMICAL REACTIONS

Xie Bo-min

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

The characteristics of local modes of molecular vibrations such as the C-H bond stretching vibration in many hydrocarbons are reviewed. We pointed out and discussed the possibility to excite these local modes without stirring up other vibrational modes by making use of frequency-modulated lasers and thus to promote the bond-selective dissociation and chemical reactions of these molecules.

Keywords *bond-selective reactions, molecular vibration, local mode, laser*