

激光诱导化学反应

郑秉恒

邱闽旺

陈启仁

(福州大学) (中国科学院福建物构所) (华侨大学)

前 言

激光具备有单色性好, 频率可调, 分辨率高, 功率大等优良特性。用合适的激光频率选择性地活化反应分子的某一个特定的化学键, 诱发化学反应按某一特定的方向进行, 合成人们需要的化合物, 这是一个引人入胜的新的研究领域, 期待人们去开拓。

激光的“有序性”照射到“无序性”分子, 发生分子的散射或反射之后, 出现了光子的特性的改变, 从而获得有关物质内部运动的结构信息。倘若我们运用某些结构化学研究工具来捕集这些信息, 也许能够帮助我们了解物质的微观世界进入更深层次。

对于一个给定的化学反应, 探讨激光诱导的可能性, 首先必须从结构化学的角度考虑有待活化的化学键的光谱特征及需要的光子能量。其次, 反应体系对这样波长的激光能否吸收, 吸收后又能否有效地转移和集中到所需要活化的化学键上面。上述的问题, 对于我们研究激光诱导化学反应是要考虑的。

一、激光分离同位素

激光分离同位素, 近年来发展很快, 在分离方法方面, Басов⁽¹⁾已作了详细的介绍, Letokhov等也进行了全面的评论⁽³⁾, 它是激光化学应用很有希望的领域⁽²⁾, 特别表现在红外波段。因在受激振动态中分子的自然寿命很长, 同时为选择受激分子的受主, 提供了很大的自由度。有关这方面的文章, 1976年前半年的报导已总结在Shimoda的评论中, 77年Zare⁽²⁾也发表了评论性的文章。

在铀同位素分离方面, 美国Exxon研究实验室⁽⁴⁾报导了在 16μ 激光照射下 UF_6 的多光子吸收, 并测定了激光强度和电离截面之间的关系。而且, Suchard也表示说, 美国今后铀同位素的分离将采用激光法代替原来的扩散法或离心法, 把难以再提取的含0.25% ^{235}U 的废料重新浓缩到0.7%左右, 再作为通常铀分离工厂原料使用。并展望铀同位素分离在1986年投入商品化规模的生产⁽⁵⁾。

在氙同位素分离方面, Morling等^[6]分离氟里昂——1,2,3 ($\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{D} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$) 中氙, 一步

光分解可浓集氙到1400倍。这方面的评论请看秦启宗的报导^[7]。

国内在激光分离同位素方面, 对S、B、H、U等元素都取得了可喜的进展。马兴孝^[8]等从理论上研究了激光分离同位素动力学和在强场下同位素浓缩过程的动力学处理。

二、激光诱导化学反应

2-1 红外激光诱导的化学反应


红外激光诱导振动态的化学反应能显著地加速反应速度。如 $\text{K} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{KCl}$ 反应, 当用HCl化学激光把HCl分子激发到 $v=1$ 的态时 (v 为振动量子数) 的反应速度为 $v=0$ 态时的100倍。因此, 近几年来引起激光化学工作者的极大兴趣。同时它对同位素有选择性, 能引发异构化反应和过渡金属络合物内配位体的交换反应, 半导体中杂质的去除等。特别是初步搞清了红外激光化学与热反应和普通光化学反应有许多不同之处⁽¹⁰⁾。现将几年来国外所研究的激光波长 10.6μ —— 9.4μ 的诱导化学反应, 列于表1以资参考。

表1 CO_2 激光诱导的一些化学反应

反 应 物 及 其 分 压 (毫)	照 射 强 度 瓦/ Cm^2	反 应 生 成 物 (% 体 积 比)
N_2F_4 100 NO 100	4 0	FNO ——28%; NF_3 ——3% N_2 ——24%; F_2 ——45%
N_2F_4 100 NO 200 N_2 400	7 0	NO_2 ; N_2O ; N_2
N_2F_4 100 NO 100 CF_4 200	3 0	NF_3 ; NO ; CO_2 ——10% N_2
N_2F_4 300 N_2O 150	4 0	NO_2 ——49%; NF_3 ——38% N_2O ——5%; FNO_2 ; N_2
N_2F_4 100 CO 200	2 0	CF_4 ——21%; COF_2 ——18% CO_2 ——31%; N_2
N_2F_4 100 CH_4 300	3 0	C_2H_2 ——35%; C_2H_4 ——7% CH_4 ——3%; H_2 ——5% N_2 ——25%; HF
N_2F_4 异 丁 烯	3 0	CF_4 ; N_2 ; HF
SiH_4 228	4 0	H_2 ——34%; Si

反应物及其分压 (托)	照射强度瓦/Cm ²	反应生成物 (% 体积比)
SiH ₄ 300 SF ₆ 150	4 0	SiF ₄ ——20%; H ₂ ——70% Si
HNF ₂ 200	4 0	HF; N ₂ ; F ₂
CF ₃ NF ₂ 100 O ₂ 100	3 0	FNO ₂ ; FNO; CF ₄ ; N ₂
CF ₃ NF ₂ 100 SO ₂ 300	3 0	F ₂ SO; F ₂ CO; F ₂ SO ₂ CF ₄ ; N ₂
CF ₃ NF ₂ 100 CO 100	3 0	F ₂ CO; N ₂ ; CF ₄
CF ₃ NF ₂ 100 NO 100	3 0	FNO; CF ₄ ; N ₂
SF ₆ NF ₂ 100 SO ₂ 100	3 0	F ₂ SO ₂ ; SF ₆ ; SF ₄ ; N ₂
B ₂ H ₆ 100 i—C ₄ H ₈ 300	3 0	B ₂ H ₄ (C ₄ H ₈) ₂ ; B (C ₄ H ₈) ₃ ; H ₂
B ₃ H ₈		B ₂₀ H ₁₆ (二十硼烷)
B (CH ₃) ₂ B HBr	→	{ B (CH ₃) Br ₂ ; CH ₄ B (CH ₃) Br; CH ₄
	→	BBr ₂ ; CH ₄ (1093Cm ⁻¹)
反式异 3 (托) 9 (托) 丁 烯 18 (托)	10兆瓦 3600个 脉冲	末反应 甲 烷 乙 烯 丙 烯 顺 式 丁二烯 8 4 3 3 5 3 8 1 2 2 4 4 8 7 2 2 4 5
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ 20	TEA —103 百万瓦	HAC; C ₂ H ₄ [12]
CF ₂ Cl ₂ 60	百万瓦	: CF ₂ ; C ₂ F ₆ ; CF ₄ [13]

反 应 物 及 其 分 压 (托)	照 射 条 件	反 应 生 成 物 %
CF ₂ Cl ₂ 6 0 H ₂ 2 0	1 0 7 9 Cm ⁻¹	CHF ₃ ; CCl ₃ F; C ₂ F ₄ C ₂ H ₂ ; CCl ₃ F
CClF ₃ 6 0	1090 Cm ⁻¹	C ₂ F ₆ ; CF ₄ ; CCl ₂ F ₂ 每次闪光转化率高达1.6%
CH ₃ F 6 0 H ₂ (或无) 2 0	1 0 7 9 Cm ⁻¹	CH ₂ =CF ₂ H ₂ 压超过20托则为C ₂ H ₄ , C黑
CF ₄ Cl ₂	CO ₂ 激 光	CH ₂ FCF ₃ ; CHFCl ₂ ; CFCl ₃ 随Cl ₂ 分压变化产物不一样 [14]
CH ₃ CF ₃	CO ₂ 激 光	CH ₂ CF ₃ + HF
C ₂ H ₄ (20)	10.6μ P (3000)	C ₂ H ₂ (1.8 托分压)
C ₂ H ₃ Cl (22)	10.6μ P (3000)	C ₂ H ₂ (2.2 托分压)
CCl ₂ =CH ₂ (10)	9.6μ P + R (1500支)	C ₂ HCl (1.5) C ₂ H ₂ (0.5)
C ₂ HCl ₃ (18)	10.6μ P (3000)	C ₂ Cl ₂ (5) C ₂ HCl (0.5)
C ₂ HCl ₃ (30) + H ₂ (20)	10.6μ P (3000)	C ₂ H ₂ (2.7) CCl ₂ =CH ₂ (0.7) C ₂ HCl (0.1)
C ₂ H ₅ Cl (20)	10.6μ P (3000)	C ₂ H ₄ (5) C ₂ H ₂ (1)
CHCl ₂ -CH ₃ (10)	10.6μ P (1500)	C ₂ H ₃ Cl (1.7) C ₂ H ₂ (1)
CHCl ₂ -CH ₃ (10)	9.6μ P (1500)	C ₂ H ₃ Cl (4.4) C ₂ H ₂ (1.4)
CHCl ₂ -CH ₃ (10) + SF ₆ (1)	10.6μ P (1500)	C ₂ H ₃ Cl (1.5)
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl (20)	10.6μ P (3000)	C ₂ H ₃ Cl (0.1)

反 应 物 及 其 分 压 (托)	照 射 条 件	反 应 生 成 物 (%)
CH_3-CH_3 (20)	10.6μ P (3000)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (< 0.1)
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (11)	10.6μ P (3000)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (1 · 1) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (trans) (0.3) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (cis) (0.5)
反 应 物 体 积 比	照 射 强 度 瓦/ Cm^2	反 应 生 成 物
C_2H_4 4 O_2 1	3 5	甲醛, 丙烯, 乙醛, 苯, 丁二烯, 乙烯 转化率达18%
苯 1 NH_3 1	3 0	苯胺, H_2
2NH_3	3 0	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2$ [10]
C_2H_4 1 NH_3 1	3 0	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$
$\text{CH}_3 > \text{NH}$ 1 CH_3 1 NH_3 1	3 0	$\text{CH}_3 > \text{N}-\text{NH}_2$; H_2
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	2 0	$\text{SiF}_4 + \text{C}_{\text{黑}}$
CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 异戊 = 烯		C_3H_5 ; C_4H_4 ; C_4H_6 等
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (20 托) Br_2 (100 托)		$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ 转化率达50% [11]
 帖 二 烯		$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ \parallel CH_2
BCl_3 H_2S		BCl_2SH ; HCl \downarrow $(\text{ClBS})_3 \rightarrow \text{BCl}_3 + \text{B}_2\text{S}_3$
BCl_3 H_2^*		HBCl_2 ; HCl
BCl_3 C_2H_2	3 0	$\text{CHC}\equiv\text{CBCl}_2$; HCl
BCl_3 C_6H_6	3 0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$; HCl
D_2B ; PF_3 3 (托)	150	B_2D_6 ; PF_2

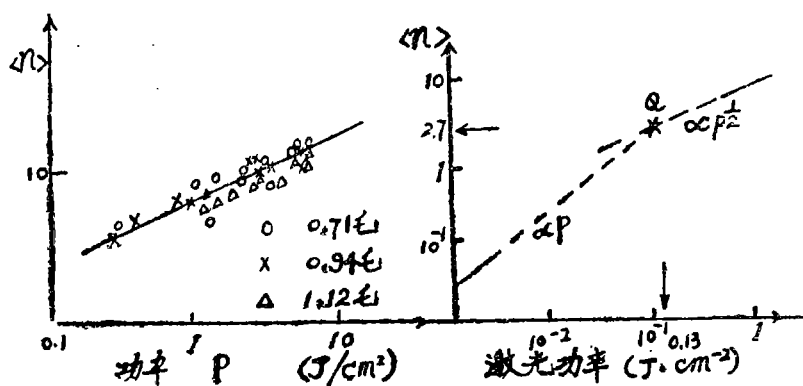
2-1-1, 红外激光诱导化学反应机理的一些探讨。

(1)从激光功率和分子吸收光子数的关系来看, 片山干郎 [16] 应用光声光谱法测定了

C_2F_3Cl 的红外吸收量和激光功率的关系,发现 C_2F_3Cl 分子在三种不同压力下做实验,结果每个 C_2F_3Cl 分子所吸收的光子数与激光功率的关系画在图上都呈现直线关系。如图(一) (n)为每一个分子吸收的光子数, p 为激光功率。“O”为在0.71E压力下实验所得数值,“x”为在0.94E压力下实验所得数值, Δ 为在1.12E压力下实验所得数值,若把三条直线的斜率加以平均,其平均值为0.47。而且吸收量与激光功率 $p^{\frac{1}{2}}$ 成正比。

若在低功率激光照射下做实验,则发现吸收量与功率 p 成正比。若把在高功率和低功率下所得的实验结果,同标在图(二)中,然后把二条直线外延(虚线部分),则相交于Q点,

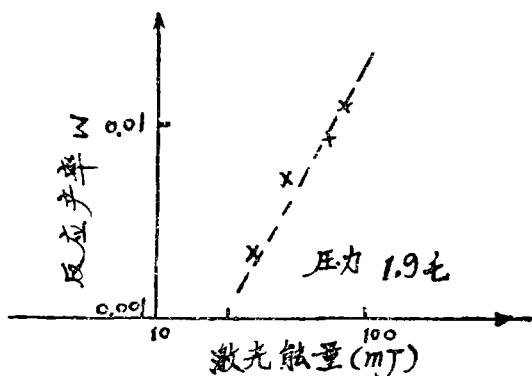
图(一)

(图二) 在高低两种激光功率下,
每个分子的吸收光子数,
与激光功率的关系

Q点的 p 为 $0.13J/cm^2$, (n)为2.7。这就不难看出,在(n) ≈ 3 附近,吸收机理发生变化,这与Am barizumian和Letokhov等^[17]所叙述的振动分立能级过渡到准连续能级是从 $n=3$ 附近开始一致。Stafast^[18]用 10.4μ (p_{26})或(p_{28})支测 SF_6 吸收截面,发现吸收截面与激光强度的关系在 $0.1J/cm^2$, (n)=4附近发生急剧变化,这也说明了这一机理的提出还是有根据的。

2-1-2,以激光功率与反应速率的关系来看,Stafast^[18]用 CO_2 激光诱导 SF_6 分子,进行单纯多光子离解过程,测得其反应速率是与激光功率成直线关系,如图(三),纵轴 W 表示每个脉冲的反应分子数与总分数之比。若把实验压力从1.9E应增大到10E,其反应速率与激光功率也是呈直线关系。当使用激光功率从 $28mJ-80mJ$ 范围内做实验,则得到反应速率 W 与激光功率的2次方成正比。

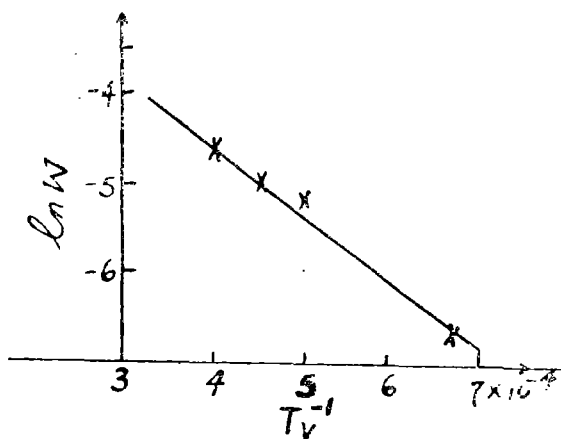
2-1-3,从反应产率与振动温度的关系来看,当分子的振动态被强烈激发,振动模

图三,激光功率与反应产率
的关系

具所有的能量充分大, $\nu_{\text{振动}} - \nu_{\text{振动}}$ 弛豫极快时, 应该满足下列条件:

① 振动能级的能量分配服从统计理论。 $KT_v \gg h\nu_0$

② 被吸收的能量均匀地分配到 S 个 振动模上。即关系式 $E_{\text{振动}} = (n) h\nu_{\text{基频}} = SKT_v$ 成立, S 为基频的振动数, K 为常数, T_v 为振动温度。则从测定某激光功率作用下 每个分子 吸收的光子数 n 值, 就可以求出某振 动的温度。由于 C_2F_3Cl 的基频振动数为 12。如果取 $S = 12$, 作 $\ln W$ 和 T_v^{-1} 的关系曲线, 即得图(四)。由于图的直线满足阿累尼乌斯关系式 $W = Ae^{-E_{act}/T_v}$ 。所以, 可以从 图(四)直线的斜率求得活化能。其数值是 $15 KCal/mol$ 。比所予料的 E_{act} 应为 $80-90 K cal/mol$ 要小得多。但如果 $S = 2$, 就可以得到 $E_{act} = 90 K cal/mol$, 这是一个很符合 实验所测的数值。



图(四) 反应产率与振动温度的关系

其原因是由于 $C_2F_3Cl \xrightarrow{h\nu} C_2F_3 + Cl$ 的反应, 在 9.6μ 范围内有 ν_4 和 $2\nu_{10}$ 两个振动带与 CO_2 激光频率相匹配。根据 选择定则的原理那只能是这两个振动模被选择性激发。那么, 假设 $S = 2$ 就是十分合理。

实际上 C_2F_3Cl 分子基频振动 ν_4 与 $2\nu_{10}$ 是与 CF 或 CF_2 有关的振动。但如果使用 强 激光 激发这二个振动模时, 也会使 $C-Cl$ 键的振动发生激发, 越过连续态到阈值, 发生电子态变化, 导致 $C-Cl$ 键断裂^[10]。

2—1—4 异构化反应。Nagai^[110] 等做过了 $ClHC=CHCl$ 分子顺反异构化的实验, 已知它在热反应中异构化速度常数:

$$K_{\text{顺}-\text{反}} = 5.7 \times 10^{12} e^{-56000/RT}$$

$$K_{\text{反}-\text{顺}} = 4.3 \times 10^{11} e^{-55800/RT}$$

那么顺式只比反式稳定 $0.02 eV$, 而 $C=C$ 键轴的束缚旋转势能是 $1.8 eV$, 而波长为 10μ 的 CO_2 激光光子的能量大约是 $0.1 eV$ 。所以, 不能发生异构化反应。但若采用功率较大 红外激光器, 通过多光子激发, 就能实现顺—反异构化。

另一方面添加些 SF_6 光敏剂,也能帮助异构化的反应^[20],如表2。

表 2

比较 $ClHC=CHCl$ 在 $TEACO_2$ 激光激励下和加入 SF_6 光敏剂下的异构化反应		
试 料	直接激发 $ClHC=CHCl$ (10 毫)	SF_6 的光敏反应 $ClHC=CHCl + SF_6$ (10 毫 : 1 毫) ^a
激光谱线	10.6 μ	10.6 μ
相对的吸收强度	1	~5.0
相对的反应速度	1	~6
CH_2CH_2 与 C_2HCl 的生成量比0.6		0

以色列Yogev等人^[21]用1焦耳左右的 $TEA CO_2$ 激光照射到反式 $CH_3CH=CHCH_3$ 分子上,获得了相当数量顺式的 $CH_3CH=CHCH_3$ 。同时还进行了其他异构化反应的研究。如:(图五)

Letkhov^[24]用 CO_2 激光对 $ClHC=CHCl$ 异构化进行了研究,认为用脉宽为100ns的主峰,

峰值功率较低时,能异构化,且分解主产物只分析到 C_2H_2 ,没有 C_2HCl 。在紫外光作用下,光解产物 C_2H_2 比 C_2HCl 多,随着波长的变短, C_2H_2 与 C_2HCl 的浓度比也变大;而热分子只生成了 C_2HCl ,这从实验上证明了激光引起的异构化反应与热效应不同。

Letkhov也计算了在反应体积为 $4.5 \times 10^{-3} cm^3$ 内气体吸收的能量为 $2 \times 10^{-5} J$ 。即使全部用来加热,其温度 $\ll 350^\circ C$,且反应区的温度只能保持 10^{-4} 秒左右。这样要使整个体系温度达到 $350^\circ C$,那么反应区的温度需要 $650^\circ C$,而在该温度下进行异构化,需要 10^3 秒时间。所以 CO_2 激光引发的 $ClHC=CHCl$ (反式)的异构化,并不是热效应。

2—1—5过渡金属络合物内配位体的交换反应。

$Fe(CO)_4$ 分子内 CO 配位发生交换反应^[25],为了区别不同的 CO ,采用 $^{12}C^{18}O$ 和 $^{13}C^{18}O$ 作标记。

使用 CO 自旋反转喇曼激光器,功率10mw——100mw。直线偏振激光使反应发生,测得生成物的红外吸收光谱和偏振光的关系。弄清了,这是络合物内配位体发生了选择性的交换反应。而不是由于分子旋转引起的结构变化。

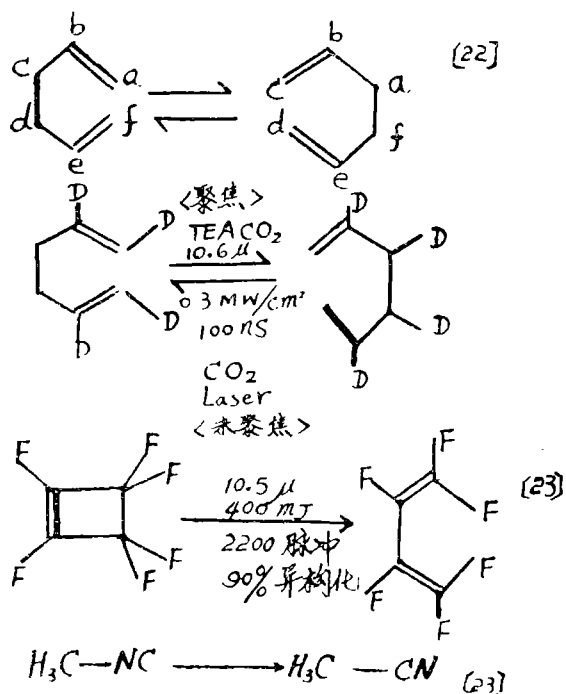
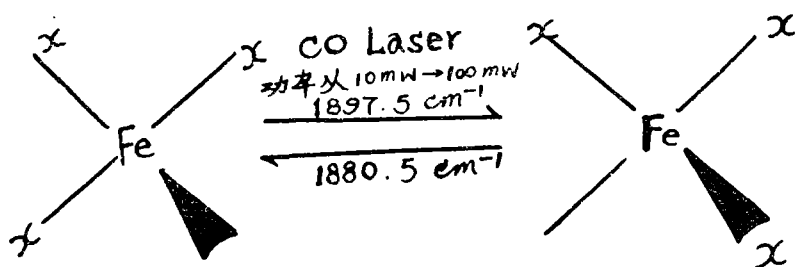


图 (五)



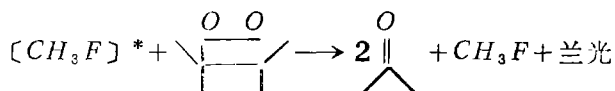
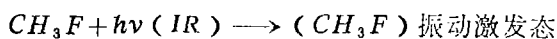
图(六)

2-1-6 其他红外激光有机化学反应

①开环反应:



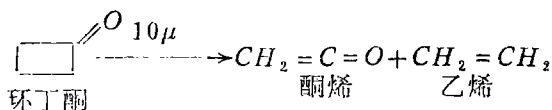
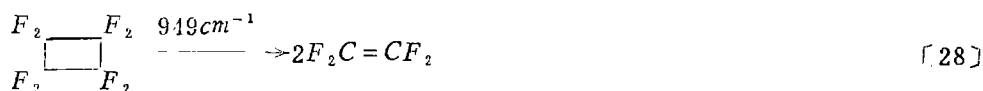
这是retro-Diels-Alder反应, 他们使用光敏剂 SiF_4 来激发不吸收 10.6μ 附近红外光子的有机物发生反应。这类称为“冷热解过程”(cold pyrolytic process), 有时只有几个脉冲的光子, 就可得到高产率, 付反应也少, 这可能为有机合成开辟新的合成方法。如异戊二烯等的生成也属这一类型:



四甲基-1,2-二氧四环

我们知道红外光子 ~ 3 千卡/克分子, 兰光 ~ 80 千卡/克分子所以这种分解是一系列能量累积的过程。

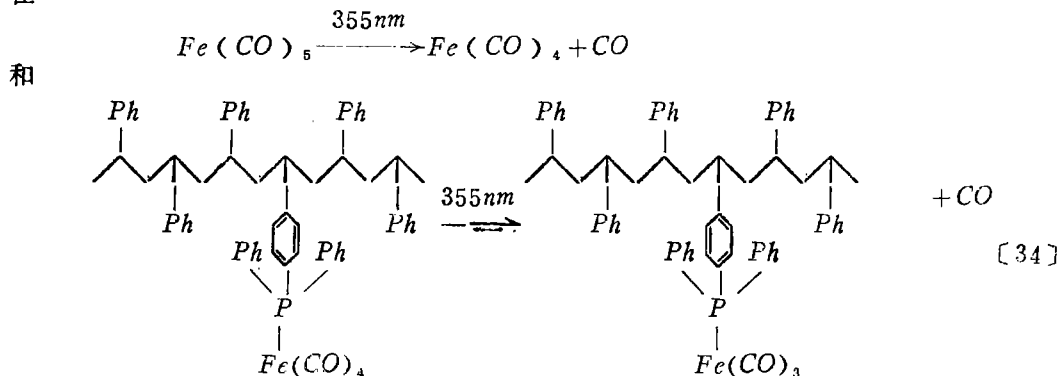
其他开环反应也做了许多的研究如:



c) 在 $\text{SiH}_4 + \text{SF}_6$ 引爆反应的残留物中还保持有同位素的选择性。

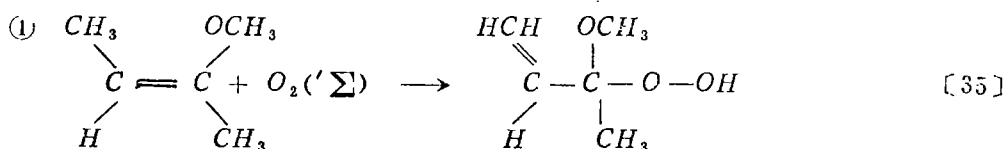
2-2 紫外和可见光的诱导化学反应

2-2-1 过渡金属络合物配位体中的脱羰基反应: *Wrighton* [33] 用 355nm 波长激光作用在



上都是脱一个 CO 基。上例分子产额为 800。下例为 6。

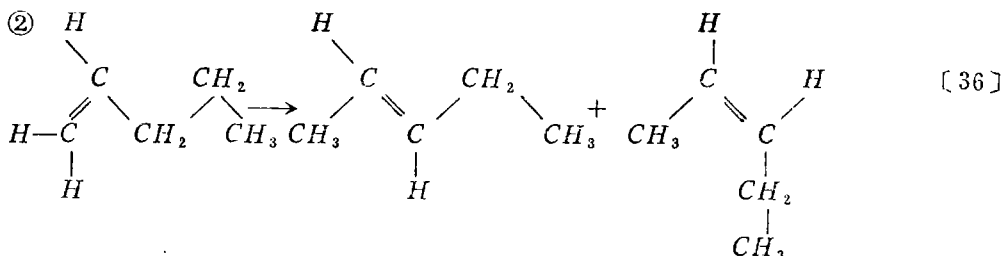
2-2-2, 骨架双键的转移



2-甲氧基-反式丁烯-2

3-甲氧基-3-过氧化氢丁烯-1

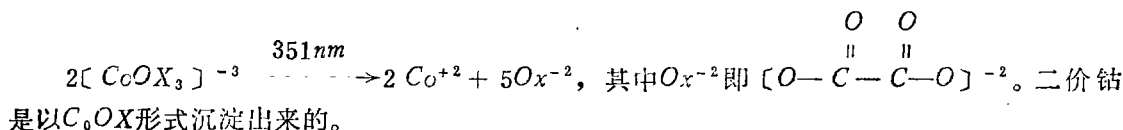
这是双键被 $\text{O}_2(^1\Sigma)$ 所氧化后, 向外移的新化学反应, 如果能设法把 α -烯烃双键向外移, 变成 β -烯烃, 那将是一个新的应用。



这是戊烯双键向内移的例子。

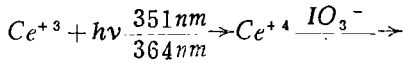
2-2-3, 紫外激光在分离方面的应用。

(1) *Reddy* [37] 已证明, 三价的草酸钴或铁, 在溶液中被激光作用, 生成二价钴而沉淀出来。



(2) 硅烷中 (SiH_4) 杂质 B_2H_6 , AsH_3 和 PH_3 的去除. *Freund* [38] 用 CO_2 激光器, *Clark* [39] 用 ArF 激光器, 作用在半导体材料 (SiH_4) 上, 而使杂质很快光解掉。留下就是纯硅烷。

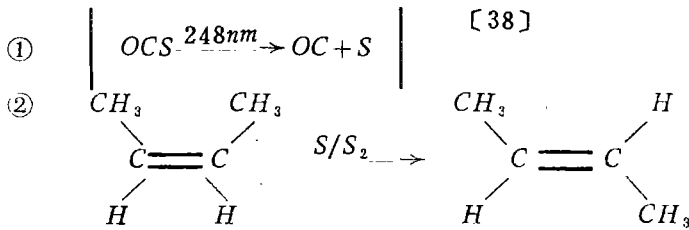
(3) 稀土元素的分离, 从镧化合物中分离铈。Ce⁺³被光氧化为Ce⁺⁴:



Ar⁺离子激光

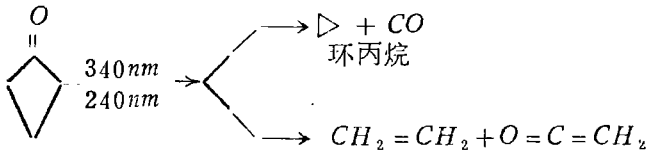
沉淀物被分离出来, 分离因子高达100, 量子产率为0.10。因此, 从镧系其他元素中分离铈或铈已有奏效。Dorichne 还建议, 用这样的化学反应来处理镧系元素。利用镧系元素中的f-f跃迁进行取代反应和有效的分离, 但还未见有实验结果的报导。

2-2-4 紫外激光在异构化和脱羰的反应。



其异构化的分子产额为180。

③脱羰反应:



2-2-5, 准分子激光诱导的pH值突变。

Cuninham^[40]用准分子激光器, 照射β-萘酚磺酸盐(ROH)的溶液分子, 发现溶液酸度突变。所形成受激分子的酸度比基态分子大千万倍。据说这是美国LOS Alamos科学实验室激光化学研究解密部份最感兴趣的课题。我们认为这有可能被引用到需要高酸度或超高酸度工业催化剂上。假如有超快速扫描照相, 摄取从溶液中辐射出来的光, 就可以测出该反应速度。

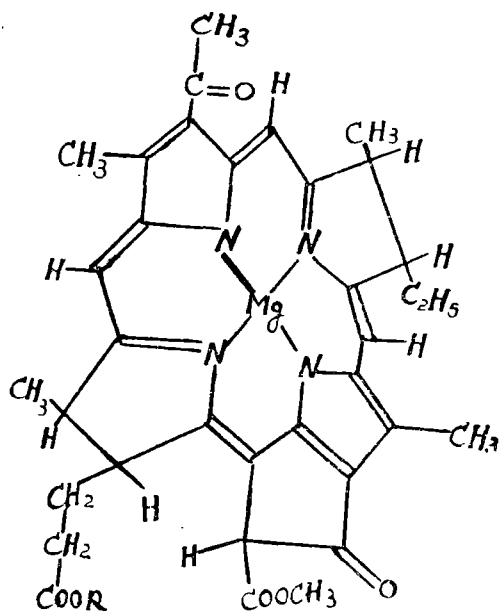
三、多光子电离

多光子电离理论, 三上直彦等^[41]已作详细介绍。目前主要是多光子吸收理论能否经受得住考验。李远哲等巧妙地使用分子束技术, 避免了分子之间的碰撞和能量传递的影响。对某些分子进行了研究。认为在强红外激光作用下与分子某频率相匹配的红外光子是一个个地进入分子的, 每个分子吸收的光子数约为几十个。即分子吸收了足以使某一原子间键断开的能量, 变成激活分子。这种能量并不是一开始就全集中在这个将要断裂的键上, 而是分配在分子的某些振动模式上。然后由于各振动模式的相互干涉, 或者说由于系统在相空间等能面上“各态历经”运动, 在一段或长或短的时间后, 使键断裂, 分子发生离解, 这段时间平均的长短, 便决定了发生离解的速率。他们提出了一个统计的唯象模型, 来说明多光子电离和统计的加热过程不是完全一样的, 并能概括地描述多光子解离的许多实验现象。

由于多光子电离的研究十分活跃^[42], 不仅使用 $TE ACO_2$ 激光器, HF , CO , NH_3 激光器和光参量振荡器(OPO)等, 而且还使用两个或两个以上不同波长的激光器, 同时照射在分子上, 一束激光与分子产生共振, 另一束不产生共振的激光也能被分子吸收, 导致诱导化学反应, 使分子最后电离^[43]。有些用低功率 $CWCO_2$ 激光与离子回旋共振谱相结合, 对气相离子的多光子电离进行了许多有趣的研究。

四、激光在分子生物中的应用

4—1 *Smith* 发现有色细菌叶绿素在 $694nm$ 激光作用下, 细胞色素 C 氧化的半时间从室温下大约 2 微秒, 到 $100^\circ K$ 下大约 2.3 毫秒不等。有意义的是他们在 $100^\circ K$ 以下做实验发现氧化速度实质上与温度无关。这只能说明, 在低温下也许有某种类型的量子力学隧道效应参与电子迁移。



细菌叶绿素

4—2, 激光破坏肿瘤结构, 一般使用光敏染料, 如病人口服光敏剂血卟啉后, 用连续波染料激光器照射, 通过光敏染料对肿瘤细胞产生光动力效应而遭破坏, 也有用吖啶橙把肿瘤局部染色, 然后再用紫外激光(倍频染料激光器)照射。由于紫外光的照射, 染料和核酸都吸收光能, 且核酸会将吸收的能量转移给染料分子, 核酸和染料的相互作用可使肿瘤破坏。染料在激光作用下也能更多地向肿瘤细胞渗入, 最后导致肿瘤细胞的破坏。

五、激光光谱学对“瞬态化学”中动态结构的一些测定

目前脉冲激光器已能获得 10^{-12} 秒的超短脉冲, 电场强度高达 10^6 伏/cm, 从而使激光光谱分辨率提高了4—5个数量级, 可观测到半衰期为 10^{-12} 秒短寿命的分子结构。这就可以

观测到一般化学反应中, 过渡态短寿命 10^{-3} — 10^{-8} 秒的结构了。

5—1, 短寿命自由基结构的测定: 如 HCO^\bullet 及 NH_2^\bullet , 其振动频率在 1965 — 1950cm^{-1} 之间, 用 CO 激光器激励 NH_3 , H_2CO 经微波放电, 产生自由基 HCO^\bullet 及 NH_2^\bullet 。虽然寿命很短, 但若在容器两侧加一磁场, 并用一个可调的交流线圈调制, 即可观察到吸收。並看到 HCO^\bullet 的 ν_3 振动和 ν_2 振动的谱线出现。

5—2, 激发态正则振动频率的测定: 用光声光谱法可以测得 SO_2 中 $\nu_1' = 1076\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 449\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 302\text{cm}^{-1}$ 。

5—2, 激发态寿命的测定: 因为化学反应速度与激发态的寿命是直接相关的。而荧光光谱能测定激发态物质产生荧光的持续时间, 即激发态的寿命, 通常在 10^{-8} — 10^{-9} 秒之间, 或更短一些。

5—3, 振动弛豫时间及振动能垒传递的测定: 振动弛豫时间约为 10^{-12} — 10^{-13} 秒, 要测定这样短的时间, 首先要使大量的分子进入要测的第一振动激发态。这要用强激光, 使之产生拉曼效应。因为拉曼效应所产生的斯托克斯 (Stokes) 线, 就是光子给予分子以一个 $h\nu$ 振动的能量, 也就是使一部分分子进入第一振动激发态。但在通常的拉曼效应中, 入射光很弱, 所以只有少数分子被激发。一般在强光照下, 又有一定强度, 就可以产生受激拉曼效应 (SRS)。这时已有很多分子在第一振动激发态上, 若再用另一个激光器照射, 就可以观测到反斯托克斯拉曼谱线。而这一谱线的强度强弱显然与第一激发态中的分子数多少有关。在做实验时, 一般用短脉冲激光源, 先经过一个倍频器使约5%的光子的频率增加一倍, 用一分光镜将它和原来频率的光分成二束, 分别经过滤光器滤光, 增强单色性, 使其成为倍频与基频 (原来频率的光) 二束单色光。用基频波照射到要研究的液体中, 使之发射 SRS。用倍频光作为产生反斯托克斯拉曼谱线的光源, 这个光要经过一个可变延迟光路, 在不同的延迟状态下观察其谱线的强度, 即可求出振动态的半衰期, 这一半衰期是和分子的结构有关的。

5—5 激光光热光谱在激光化学中的应用

Gordon 等^[45]在1965年将有机液体放在 $\text{He}-\text{Ne}$ 激光腔内, 观察到激光输出功率和束宽的瞬时变化。经研究认为, 这种瞬时变化的实质是一种激光光热透镜效应。其基本原理是: 当激光高斯光束通过有机物质时, 溶质分子吸收光能后, 从基态跃升到较高的能态。然后以无辐射跃迁的方式将激发能转换成热能, 对溶剂产生加热, 热由激光束中心向周围溶液扩散, 形成温度由内向外递减的梯度分布。温度的变化导致溶剂折射指数的变化。对大多数的溶剂, 其折射指数随温度的上升而降低。因此, 当激光通过有机液体时, 就形成一个散焦的负透镜。在样品池后面适当距离的地方, 就能看到有一个发散的光斑, 用探测器测量光束中心的光强, 用瞬时记录仪记录此光强随时间的变化。就可以观察到不同有机液体的光热透镜效应。

激光光热透镜效应, 近年来已发展为光热光谱^[46]。它已被广泛引用作为研究激光诱导化学反应的检测手段。特别是在凝聚相中有机物质弱吸收的测定比光声光谱法还要灵敏些^[46-47]; 荧光物质的荧光。绝对量子产率的测定^[48]双光子激发光谱的研究^[49], 激光诱导放热的光化学反应的研究, 以及在 CO_2 激光脉冲中加热乙烯长寿命弛豫的研究等。

参 考 文 献

- [1] H. T. BacoB, et al, YφH., 121, 3 (1977), 427—455; V. S. Letokhov, C. B Moore., Sov. J. Quant. Electron, 6. 2 (1976), 129—150.
- [2] S. M. Freund and J. J. Ritter, Chem. phys. Lett, 32, 46 (1975).
- [3] R. N. Zare, Sci, Am, 86 (1977), 236.
- [4] Laser Focus, 14, 36 (1978).
- [5] The Lamp., 61 #. 2 (1979); Focus on science 3, 1 (1979).
- [6] J. B. Morling and I. P. Herman., Appl. phys. Lett., 34, 439 (1979). S. A. Tuccio and A. Hartford., Chem. phys. Lett., 65, 234 (1979).
- [7] 秦启宗, 激光化学进展(内部资料), (1979).
- [8] 马兴孝, 物理学报, 28, 1, (1979), 1—14.
- [9] C. B. Moore, 激光化学讲义(复旦大学物理二系整理), (1979).
- [10] U. S. P 3719454.
- [11] Ammon yogev, Ruth M. J. Loewenstein and Dan Amar., J Am. Chem. Soc., 94, 11 (1972), 1091.
- [12] P. Jeffrey Hay, J. Am. Chem. Soc., 99, 21 (1977), 1012.
- [13] David. F. Detver and Evnest Grunwald., J. Am. chem. Soc., 98, (1976), 5055. J. J. Kitter, S. M. Freund., J. C.S. Chem. Comn., (1976), 811.
- [14] A. M. Ronn., Chem. phys. Lett., 41, (1976), 29.
- [15] T. H. Richardson, D. W. Setser., J. Phys. Cnem., 81, 2301—803 (1977).
- [16] 片山軒郎, 分光研究, 7 (1978).
- [17] R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov., Accounts of Chem Research . 10, 61 (1977).
- [18] H. Stafast, W. E. Schmid and K. L. Kompa., opt. Comm., 21, (1977), 121.
- [19] K. Nagai, M. Katayama., Chem. phys. Lett., 51, 329 (1977).
- [20] L—廿—上, 化学反应, 化学总说, 26 (1980), 214.
- [21] A. yogev and R. M. J. Loewenstein—Benmair., J. Am. Chem. Soc., 95, 8487 (1973).
- [22] I. Glatt, A. yogev., J. Am. Chem. Soc., 98, (1976), 7089.
- [23] A. yogev, R. M. J. Benmair., Chem. phys. Lett., 46, (1977), 290.
- [24] R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Letokhov, V. G. Dolozikov., Opt, Comm., 18, 220 (1976), J. photochem., 6. 55 (1976—77).
- [25] B. Davies, A. Mcneish., Chem. phys. Lett., 52, 477 (1977).
- [26] D. Garcia, P. M. Keehn., J. Am. Chem. Soc., 100, 6111 (1978).
- [27] A. yogev, R. M. J. Loewenstein, D. Amair., J. Am. Chem. Soc., 94, (1972), 1091.
- [28] J. M. preses, R E. weston (Jr), G. W. Flynn., Chem. phys. Lett., 46. 69 (1977).
- [29] 德九、克已、北村、彰英, 化学总说, 26, (1980), 219—226.

- [30] H. R. Bochmann, R. Rinck, H. Noth, K. L. Komp., Chem phys. Lett., 45, 169 (1977).
- [31] C. Reiser, F. H. Lussier, C.C.Jensen, J. I. steiefeid., J. Am. Chem. Soc., 101, 350 (1979).
- [32] W. M. Shaub and S. H. Bauer int., J. Chem. Cin., Δ II 509 (1975).
- [33] M. A. Schroeder and M. S. wrighton., J. Am. Chem. Soc., 98, 551 (1976).
- [34] Focus on Science., 3, 1 (1979), 6.
- [35] W. B. Hammond., Tetraheclron Lett., 25, 2309 (1979).
- [36] T. J. odiorne, et, al., J. Chem. phys., 55, 1980 (1971).
- [37] K.V.Reddy, et, al., In Advances in Laser Chemistry., edO. A. Zewait
Spring—Verlag, New. york, (1978).
- [38] S. M. Freund and W. C. Damen., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 15, 45 (1979).
- [39] J. H. ClarkandR. G. Anderson., Appl. phys. Lett., 22, 46 (1978).
- [40] R. C Cuninbam., Optio S and Laser Technology., 11, 59 (1979).
- [41] 三上直彦, 伊藤光男., 化学総説, 26, (1930), 181—204.
- [42] P. B АмБарМяМЯН, УТЭ., ЖЭТФ., 69, 1956 (1975), 71, 440 (1976), 72, 918 (1977); ПИСбМа В ЖЭТФ. 23, 569 (1976). J. L. Lyman et, al., Opt, Comm., 18, 29 (1976). T. P. Cotter et, al., Opt. Comm., 18, 31 (1976). P. Kolodner et, al., Opt. Comm., 20, 119 (1976).
- [43] R. V. Ambartzumian, yu. A. Golokhov, N. P. Furzikov, V. S. Letkhov, G. N. Markarov., Opt. Comm., 18, 517 (1976). 同上Opt. Lett., 1, 22 (1977); Opt. Comm., 25, 69 (1978).
- [44] J. P. Gordon, et al., J. Appl. phys., 36, 3 (1965).
- [45] M. E., Long, Robert. L. Swofford, A. C. Albrecht., Science., 191, (1976), 183—184.
- [46] D. Solimini., J. Appl. phys., 37, 3314 (1966).
- [47] J. H. Brannon, et al., J. phys. Chem., 82, 705 (1978).
- [48] A. J. Tvarowski, et al., Chem.phys., 20, 259 (1977).