

李静<sup>1</sup> 刘玉柱<sup>1</sup> 程启源<sup>1</sup> 陈飞<sup>1</sup> 林华<sup>1</sup> 秦朝朝<sup>2</sup>

# 氟利昂 R12 及其替代物的分子构型和特征光谱研究

## 摘要

采用密度泛函理论对氟利昂 R12 及其替代物 R134a 在 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上进行结构优化和特征光谱计算.首次在该高精度基组下优化得到了 R12 和 R134a 的键长、键角和二面角等分子构型参数,且通过进一步的计算,得到了这两种分子的红外光谱和拉曼光谱.其中 R12 红外光谱的计算结果与美国国家标准局数据库(NIST)提供的实验结果基本吻合,说明了计算结果的准确性.另外通过从头算 CIS 方法对能量进行计算,得到了 R12 和 R134a 的紫外可见吸收光谱.计算结果可为进一步保护大气臭氧提供有用的数据参考.

## 关键词

氟利昂 R12; 氟利昂 R134a; 臭氧空洞; 密度泛函理论; 分子构型; 特征光谱

中图分类号 O433

文献标志码 A

收稿日期 2015-12-16

资助项目 国家自然科学基金(11304157); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(JNHB-011); 南京信息工程大学大学生实践创新训练计划(201610300042)

## 作者简介

刘玉柱(通信作者),男,博士,讲师,主要从事激光光谱和大气环境光学的研究.

yuzhu.liu@gmail.com

1 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京, 210044

2 河南师范大学 物理与电子工程学院, 新乡, 453007

## 0 引言

近年来,臭氧层破坏成为人类面临的三大大气环境问题之一<sup>[1]</sup>,氟利昂是破坏臭氧层的主要元凶,它的研究引起了国内外的关注<sup>[2-4]</sup>.长期以来,氟利昂 R12 在制冷剂中占主导地位<sup>[5]</sup>,被广泛用于大型离心式冷水机组、低温冷冻冷藏机组、冷库和冰箱冷柜、汽车空调等,但由于氟利昂 R12 中的氯原子对臭氧的衰减会产生链式催化作用,对臭氧层的破坏力极大,限制了 R12 的使用,所以在《蒙特利尔协定书》中被列为限控物质,并明确规定了其使用期限<sup>[6]</sup>.因此,寻找新型制冷剂作为 R12 的替代物的研究成为人类普遍关注的问题.目前氟利昂 R134a 作为 R12 的一种重要替代物被广泛使用.氟利昂 R134a 的热力性质和 R12 相似,分子中不含有氯原子,对臭氧层没有破坏作用,且具有良好的安全性能,是主要的绿色环保制冷剂.

从环境保护意义上讲,R12 及其替代物 R134a 的分子构型和特征光谱的研究非常重要,然而关于该研究的报道很少.红外光谱吸收技术是检验物质的重要手段,本文采用 Gaussian09 程序对氟利昂 R12 和 R134a 进行计算,得到了这两种物质的稳定构型和红外光谱.另外,本文分别计算了这两种物质的拉曼光谱和紫外可见吸收光谱.该研究可以为质检部门利用光谱技术快速精确地区分氟利昂 R12 和 R134a 提供重要的数据支持,可以进一步用于对制冷剂的检测和监测,保护人类赖以生存的大气臭氧层,为相关部门提供有用的数据.

## 1 理论计算

本文理论计算均是在 Gaussian09<sup>[7]</sup>中,采用 DFT (Density Functional Theory, 密度泛函理论)在 B3LYP/6-311G++(d,p)高精度基组水平上进行的,经精确优化计算,分别得到了氟利昂 R12 和 R134a 的稳定构型、红外光谱和拉曼光谱.另外,还采用 CIS 方法在 B3LYP/6-311G++(d,p)高精度基组水平上对优化后的结构进行能量计算,得到了这两种物质的紫外可见吸收光谱.

## 2 计算结果

### 2.1 R12 分子稳定构型和特征光谱

R12 即二氯二氟甲烷,分子式为  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ .在 Gaussian09 中通过第一性原理的计算,本文得到了氟利昂 R12 分子优化后的稳定几何构

型、红外光谱、拉曼光谱和紫外可见吸收光谱.

### 2.1.1 R12 的稳定分子构型

通过优化得到了 R12 分子的稳定构型,稳定的几何构型如图 1 所示.

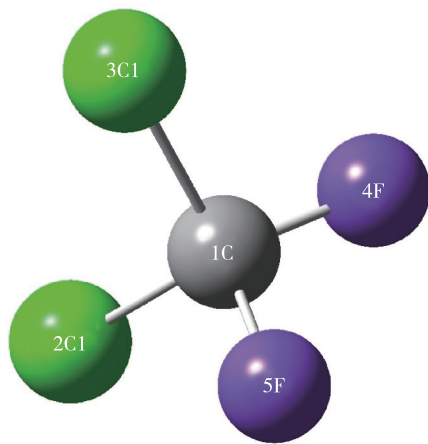


图 1 R12 分子稳定构型

Fig. 1 Stable molecular configuration of Freon-12

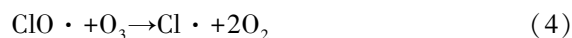
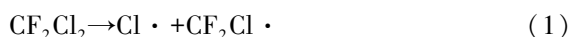
其中得到  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  分子稳定构型的部分参数如表 1 所示.

表 1 R12 分子构型的几何参数

Table 1 Molecular geometric parameters of Freon-12

键	键长/Å	键角名称	键角/°	二面角名称	二面角/°
R(1,2)	1.779 1	A(2,1,3)	112.091 7	D(3,1,2,4)	121.168 4
R(1,3)	1.779 1	A(4,1,5)	107.800 9	D(2,1,3,5)	121.168 4
R(1,4)	1.337 6	A(2,1,5)	109.213 4	D(3,1,2,5)	-121.167 9
R(1,5)	1.337 6	A(3,1,4)	109.213 4	D(2,1,3,4)	-121.167 9
		A(2,1,4)	109.212 5	D(4,1,2,5)	117.663 8
		A(3,1,5)	109.212 5	D(5,1,3,4)	117.663 8
				D(2,1,4,5)	-118.549 1
				D(3,1,5,4)	-118.549 1

从表 1 中可以看出,碳氯键的键长为 1.779 1 Å,碳氟键的键长为 1.337 6 Å,碳氯键的键长明显大于碳氟键的键长.我们知道,键长越长,键能越小,越容易断裂.这可以充分证明在解离的时候氯原子容易先被解离出来,而且两个碳氯键键长相等,可以预计这两个氯原子的解离是不分先后顺序的.R12 解离出的氯原子会破坏大气臭氧层.在紫外光的条件下,其反应机理<sup>[8]</sup>如下:



其中,一旦(1)或(2)发生,(3)和(4)是持续循环反应的,则一个氟利昂 R12 分子可以破坏数万个臭氧分子.所以可以得出结论:氟利昂破坏臭氧都是由 Cl 自由基引起,而不是 F 引起的.通过查阅资料,可以知道 R12 在大气中的寿命很长,因此氟利昂 R12 对臭氧层破坏力极大.

从表 1 中也可以得出,A(2,1,5)和 A(3,1,4)的键角相等,A(2,1,4)和 A(3,1,5)的键角相等,4 个 Cl-C-F 之间的键角也近似相等,约在 109°左右.而且,R12 分子对应的二面角相等,可以看出氟利昂 R12 的分子结构是较对称的.

### 2.1.2 R12 的红外光谱

将计算的结果与实验结果进行比较,该实验结果来自于美国国家标准局数据库提供的数据.红外光谱如图 2 所示,其中黑色的曲线表示理论计算数据,红色的曲线是美国国家标准局(NIST)数据库<sup>[9]</sup>提供的数据,可以看出理论计算与实验数据基本吻合,而实验结果有整体红移,该红移可能和所用的溶剂有关,但是整体上可见理论计算结果与实验结果吻合度很高,说明该计算的高度准确性.通过理论计算对实验上观察的 4 个最强峰进行了标定,这 4 个峰分别对应的振动如图 3 所示,计算结果为理解实验测量提供了重要的帮助.

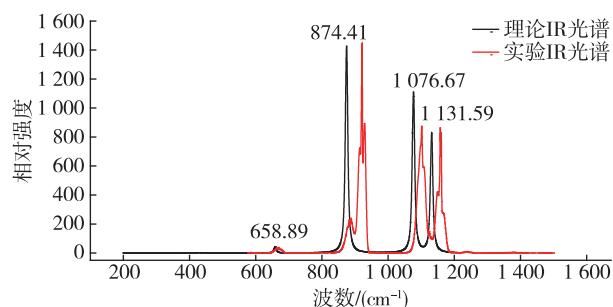


图 2 R12 分子红外振动光谱

Fig. 2 The IR spectra of Freon-12

从计算结果可以看出,发现有 4 个特征峰,分别对应的波数为 658.89、874.41、1 076.67 和 1 131.59  $\text{cm}^{-1}$ .振动方式如图 3 所示(黄色箭头表示跃迁偶极矩的单位向量,蓝色箭头表示位移矢量).其中,吸收峰最大的波数处于 874.41  $\text{cm}^{-1}$ ,所对应的振动为碳原子与其他原子之间的弯曲振动,且光谱中有双峰结构,其中,1 076.67  $\text{cm}^{-1}$ 为碳氟键的对称伸缩振动,1 131.59  $\text{cm}^{-1}$ 对应碳氟键的不对称伸缩振动.波峰较小处的波数为 658.89  $\text{cm}^{-1}$ ,所对应的

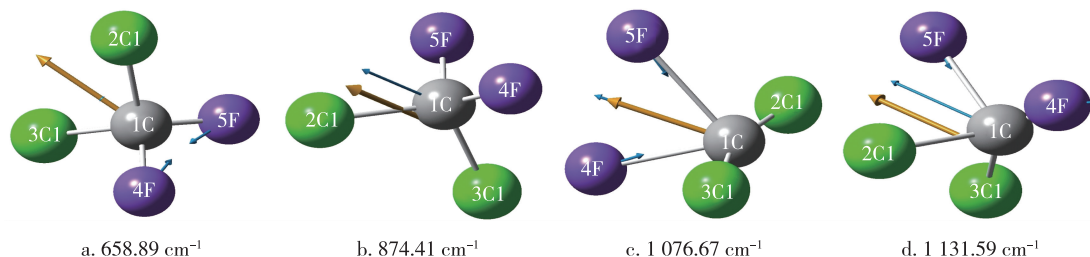


图3 R12的振动频率及其振动方式

Fig.3 Vibrational frequency and modes of Freon-12

振动为碳氟键剪刀式的弯曲振动.碳氯键的振动强度较弱,所对应的吸收峰不明显.

### 2.1.3 R12的拉曼光谱

利用 Gaussian 程序,计算出了 R12 的拉曼光谱如图4所示.从图4中可以看出拉曼光谱的特征峰对应的振动频率位于 261.36、427.87、445.53、658.69 和 874.41  $\text{cm}^{-1}$ .其中,最强峰对应的频率为 445.53  $\text{cm}^{-1}$ .拉曼光谱和红外光谱都是研究分子振动能级的,红外光谱和拉曼光谱的结合,使物质的监测和检测更加准确.

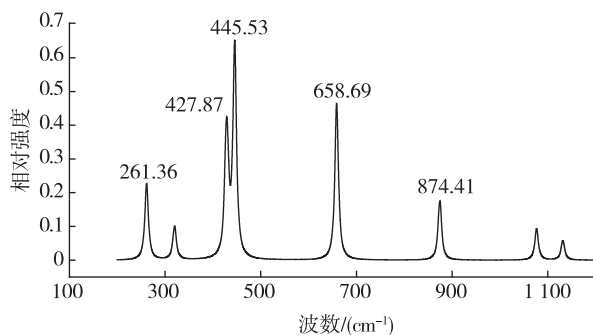


图4 R12的拉曼光谱

Fig.4 The Raman spectrum of Freon-12

### 2.1.4 R12的紫外可见吸收光谱

采用 CIS 的方法对  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  优化后的结构进行能量计算,得到了前 25 个激发态的 UV-VIS 光谱,紫外可见吸收光谱如图5所示.在紫外光谱范围内,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  有 2 个较强的特征吸收峰,分别对应的波长为 100.32 和 113.76 nm,其中最强峰对应的波长为 113.76 nm,说明氟利昂 R12 对这一波长的光吸收最强.而且,氟利昂 R12 的吸收峰全部在紫外区内,在可见光区无吸收.

### 2.2 R134a 分子稳定构型和特征光谱

R134a,即 1,1,1,2-四氟乙烷,分子式为  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ,利用同种方法通过密度泛函理论进行了优

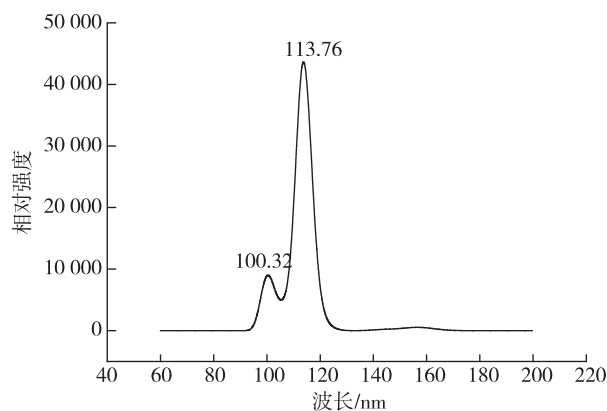


图5 R12的紫外可见吸收光谱

Fig.5 The UV-VIS spectrum of Freon-12

化计算得到分子的稳定构型,频率分析均无虚频,说明所得构型为稳态构型,并在此基础上通过计算得到了分子的红外光谱、拉曼光谱和紫外可见吸收光谱.

#### 2.2.1 R134a 分子的稳定构型

通过计算所得到 R134a 分子的稳定构型如图6所示.

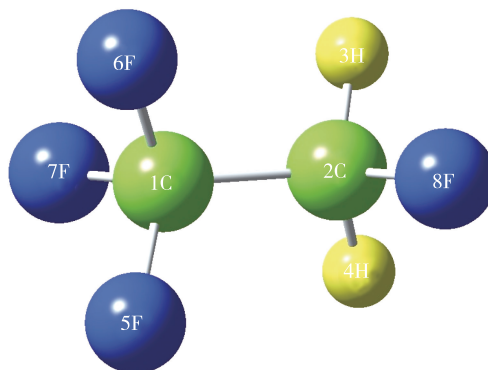


图6 R134a 分子稳定构型

Fig.6 Stable molecular configuration of Freon-134a

其中,得到分子稳定构型的部分几何参数如表2所示.

表 2 R134a 分子构型的几何参数

Table 2 Molecular geometric parameters of Freon-134a

键	键长/Å	键角名称	键角/(°)	二面角名称	二面角/(°)
R(1,2)	1.520 8	A(5,1,6)	107.797 5	D(7,1,5,2)	119.787 7
R(2,3)	1.091 4	A(5,1,7)	107.906 0	D(7,1,5,6)	-116.300 0
R(2,4)	1.091 4	A(4,2,8)	109.258 0	D(6,1,5,2)	-123.912 4
R(1,5)	1.344 0	A(3,2,4)	110.699 9	D(5,1,7,6)	116.229 1
R(1,6)	1.344 0	A(5,1,2)	112.139 7	D(5,1,7,2)	-121.885 5
R(1,7)	1.352 4	A(7,1,2)	108.783 9	D(6,1,2,8)	60.726 2
R(2,8)	1.352 4	A(3,2,1)	108.898 6	D(6,1,2,3)	-58.871 8
		A(8,2,1)	109.815 2	D(7,1,2,3)	60.402 0
				D(5,1,2,3)	179.675 8
				D(7,1,2,8)	180.000 0

从表 2 中可以看出碳氢键的键长为 1.091 4 Å, 碳氟键的键长在 1.3 Å 和 1.4 Å 之间, 键长较短, 分子构型较为稳定, 而且没有碳氯键, 是 R12 理想的替代物. 另外 D(7,1,2,8) 的二面角为 180°, 则该二面角为一个平面, 且 R134a 关于这个平面对称, 所对应的键角和二面角相等, 本文选取了部分键角和二面角的参数列在表 2 中.

### 2.2.2 R134a 的红外光谱

从图 7 中可以得知, R134a 红外光谱的特征峰集中在 900 和 1 400  $\text{cm}^{-1}$  之间, 其中分子吸收强度最大处于 1 146.06  $\text{cm}^{-1}$ , 对应的振动为 1 号碳原子的碳氟键伸缩振动和 2 号碳原子的碳氢键弯曲振动. 另外, 在 3 100  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰, 吸收强度较小, 主要是亚甲基的伸缩振动, 其中 3 074.04  $\text{cm}^{-1}$  处对应的是亚甲基的对称伸缩振动, 3 134.58  $\text{cm}^{-1}$  处对应的是亚甲基的不对称伸缩振动. 对光谱图中吸收峰

较强的光谱做了标定, 结果如图 8 所示.

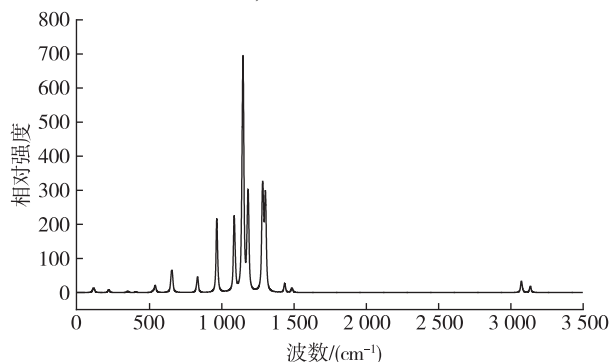


图 7 R134a 的红外光谱理论计算曲线

Fig. 7 The IR spectrum of Freon-134a

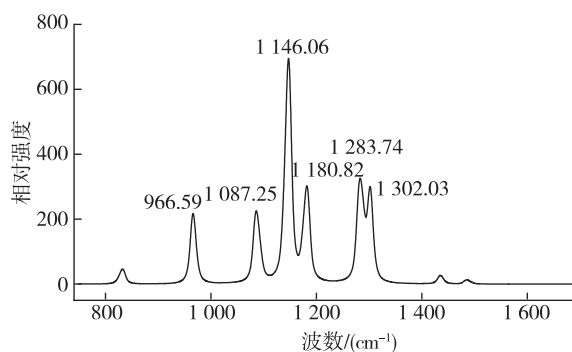


图 8 R134a 的部分红外振动光谱

(从 750  $\text{cm}^{-1}$  到 1 700  $\text{cm}^{-1}$ )

Fig. 8 The IR spectrum of Freon-134a

(part from 750  $\text{cm}^{-1}$  to 1 700  $\text{cm}^{-1}$ )

红外光谱中吸收强度较大的振动方式如图 9 (黄色箭头表示跃迁偶极矩的单位向量, 蓝色箭头表示位移矢量) 所示.

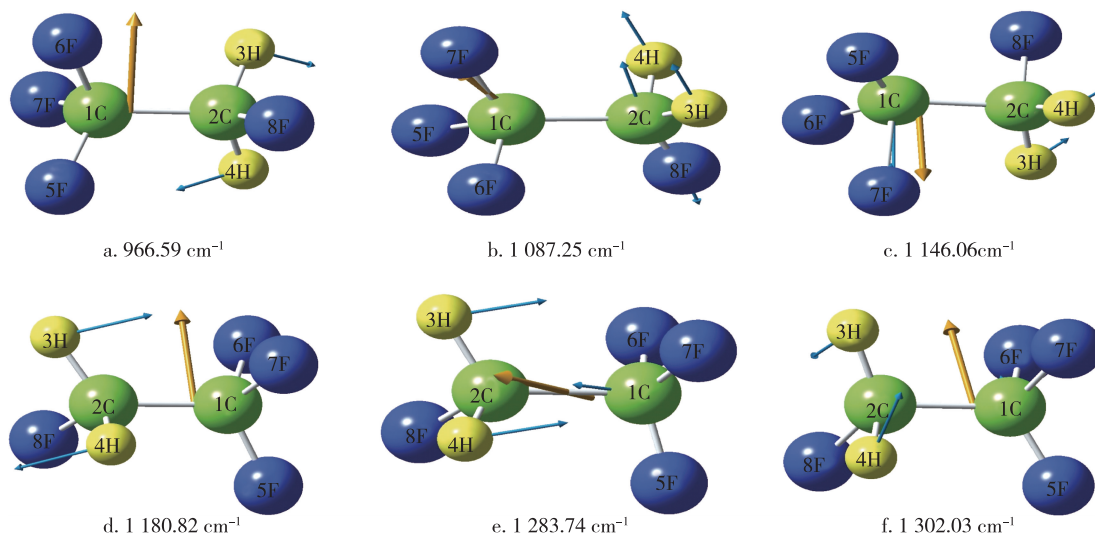


图 9 R134a 的振动频率及其振动方式

Fig. 9 Vibrational frequency and modes of Freon-134a

### 2.2.3 R134a 的拉曼光谱

通过计算得到了 R134a 的拉曼光谱.从图 10 中,可以看出 R134a 的拉曼光谱的特征峰所对应的振动频率为 3 074.04 和 3 134.58  $\text{cm}^{-1}$ ,其中拉曼光谱中最强峰对应的振动频率为 3 074.04  $\text{cm}^{-1}$ ,所对应的振动方式与其他的频率比较振动最为明显,说明其他振动频率处的拉曼活性较弱.

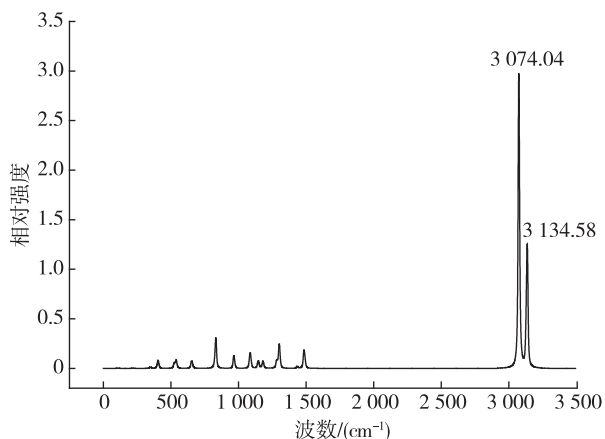


图 10 R134a 的拉曼光谱

Fig. 10 The Raman spectrum of Freon-134a

### 2.2.4 R134a 的紫外可见吸收光谱

利用 CIS 的方法对氟利昂 R134a 进行能量计算,得到了 R134a 前 25 个激发态的紫外可见吸收光谱.如图 11 所示,R134a 的紫外可见光的吸收光谱有 4 个特征峰,对应的波长分别为 81.28、85.90、94.72 和 102.14 nm,其中最强峰对应的波长为 81.28 nm.可以发现,氟利昂 R134a 和 R12 一样,在紫外可见吸收光谱中,吸收峰全部在紫外区内,在可见光区无吸收.

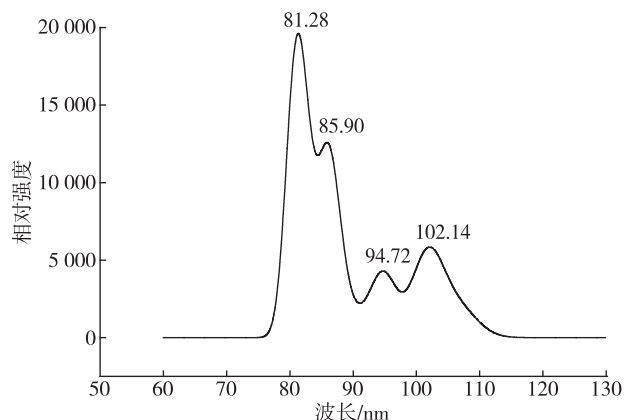


图 11 R134a 的紫外可见吸收光谱

Fig. 11 The UV-VIS spectrum of Freon-134a

### 2.3 R12 与其替代物 R134a 的比较

R12 不同于 R134a 的重要特征是有碳氯键,但是该振动的电偶极矩<sup>[10]</sup>变化很小,所以对应的红外光谱活性很弱,该频率处的吸收峰较小.碳氯键振动较为明显的振动形式如图 12 所示.

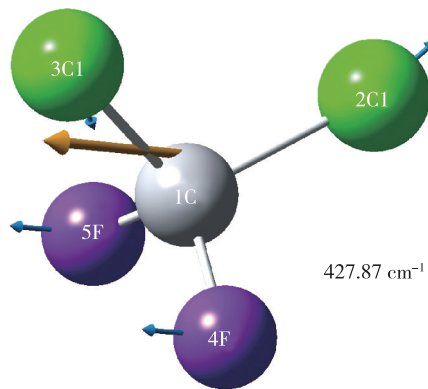


图 12 R12 的振动频率及其振动方式

Fig. 12 Vibrational frequency and mode of Freon-12

计算结果表明 R12 和 R134a 的特征光谱明显不同.其中在红外光谱图中 R12 的特征峰较明显的主要有 4 个,所对应的频率为 658.89、874.41、1 076.67 和 1 131.59  $\text{cm}^{-1}$ ,最强峰的振动频率为 874.41  $\text{cm}^{-1}$ ,而 R134a 的特征峰较为明显的主要有 966.59、1 087.25、1 146.06、1 180.82、1 283.74 和 1 302.03  $\text{cm}^{-1}$ ,最强峰所对应的频率为 1 146.06  $\text{cm}^{-1}$ .该结果可为红外光谱检测和监测氟利昂提供重要的数据依据.拉曼光谱和紫外可见吸收光谱中也有不同的特征峰,不同的光谱技术相结合,可以更加快速精确地检测出所含有物质以及物质的浓度.

## 3 结论

本文采用密度泛函理论在 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上计算了氟利昂 R12 及其替代物 R134a 的分子构型、红外光谱和拉曼光谱,发现 R12 中碳氯键的键长最长,分子构型较对称,红外光谱图中有双峰结构,碳氯键的红外光谱活性较弱,则相对应的振动强度较弱.氟利昂 R12 红外光谱的理论值和实验值比较表明,频率的计算与实验结果之间存在的差异较小.拉曼光谱中最强峰对应的频率为 445.53  $\text{cm}^{-1}$ .替代物 R134a 中没有碳氯键,键长较短,结构比较稳定,且二面角 D(7,1,2,8) 为一个平面,整个分子关于该平面对称,相对应的键角和二面角相等.在所计算的红外光谱图中,最强峰振动最为

明显,所对应的频率为  $1\ 146.06\ \text{cm}^{-1}$ , R134a 的拉曼光谱中有 2 个特征峰,其他振动频率处拉曼活性比较弱.另外,本文采用了 CIS 的方法在 B3LYP/6-311G++(d,p) 基组水平上对这两种物质优化后的结构进行能量计算,计算出了氟利昂 R12 及其替代物 R134a 的紫外可见吸收光谱,并对特征峰进行了标定.本文结果对利用光谱技术监测和检测氟利昂 R12 及其替代物 R134 有重要意义.

## 参考文献

### References

- [ 1 ] 黄幸卫,周从直,刘楠.浅议当前的大气环境安全问题及其解决途径 [ J ]. 环境科学与管理, 2009, 34 ( 3 ): 188-191  
HUANG Xingwei, ZHOU Congzhi, LIU Nan. Discussion on the problems of air environmental security and the approach to solve them [ J ]. Environmental Science and Management, 2009, 34 ( 3 ): 188-191
- [ 2 ] 朱彬.东亚太平洋地区近地面臭氧的季节和年际变化特征及其与东亚季风的关系 [ J ]. 大气科学学报, 2012, 35 ( 3 ): 513-523  
ZHU Bin. Seasonal and interannual variation features of surface ozone over East Asia-Pacific region and its relation with East Asian monsoon [ J ]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2012, 35 ( 3 ): 513-523
- [ 3 ] 刘玉柱,肖韶荣,张成义,等.离子速度成像系统校准及 1,4-氯溴丁烷的紫外光解动力学 [ J ]. 物理学报, 2012, 61 ( 19 ): 193301  
LIU Yuzhu, XIAO Shaorong, ZHANG Chengyi, et al. Calibration of velocity map imaging system and photodissociation dynamics of 1, 4-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrCl [ J ]. Acta Physica Sinica, 2012, 61 ( 19 ): 193301
- [ 4 ] Pecherkin N, Pavlenko A, Volodin O. Heat transfer and crisis phenomena at the film flows of Freon mixture over vertical structured surfaces [ J ]. Heat Transfer Engineering, 2016, 37 ( 3/4 ): 257-268
- [ 5 ] 唐正.红外 R12 和 R134a 冷媒鉴别仪的研制 [ D ]. 合肥:合肥工业大学计算机与信息学院, 2013  
TANG Zheng. The design of infrared refrigerant identifier for R12 and R134a [ D ]. Hefei: School of Computer and Information, Hefei University of Technology, 2013
- [ 6 ] United Nations Environment Programme [ EB/OL ]. [ 2015-12-02 ]. <http://www.unep.org/>
- [ 7 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D. 01 [ CP ]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2009
- [ 8 ] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atomcatalyzed destruction of ozone [ J ]. Nature, 1974, 249 ( 5460 ): 810-812
- [ 9 ] National Institute of Standards and Technology [ DB/OL ]. [ 2015-12-02 ]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [ 10 ] 刘宏民.实用有机光谱解析 [ M ]. 郑州:郑州大学出版社, 2008: 39-42  
LIU Hongmin. Practical spectral analysis for organic compounds [ M ]. Zhengzhou: Zhengzhou University Press, 2008: 39-42

## Molecular structure and characteristic spectra of Freon-12 and its substitute

LI Jing<sup>1</sup> LIU Yuzhu<sup>1</sup> CHENG Qiyuan<sup>1</sup> CHEN Fei<sup>1</sup> LIN Hua<sup>1</sup> QIN Chaochao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

<sup>2</sup> College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007

**Abstract** The molecular structure optimization and characteristic spectra of Freon-12 and its substitute of Freon-134a are obtained by density theory (B3LYP/6-311G++(d,p)) calculations. The molecular configurable parameters, including bond length, bond angle and dihedral angle are calculated through high precise computation. The IR spectra and the Raman spectra of these two molecules are obtained by further calculation. The calculated IR spectra of Freon-12 are in good agreement with experimental results taken from National Institute of Standards and Technology, which proves to be accurate. Additionally, we get the UV-VIS spectra of Freon-12 and Freon-134a by calculating energy with CIS method. The computing results offer useful reference for protecting atmospheric ozone layer.

**Key words** Freon-12; Freon-134a; the ozone hole; density functional theory; molecular structure; characteristic spectra