

CCl₂ (A¹B₁和 a³B₁) 被酮 类分子猝灭速率常数的测定*

高义德, 金 瑾, 刘云珍, 张立敏, 陈 旻, 陈从香**

(中国科学院选键化学开放实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 对CCl₂/Ar混合气体脉冲直流高压放电产生CCl₂自由基, 经过约110 μs后, 再用541.52 nm激光将电子基态CCl₂激励到激发态A¹B₁(0,4,0)振动态K=0能级上, 通过检测激发态CCl₂(A)时间分辨荧光信号, 测得室温下CCl₂(A¹B₁和 a³B₁)被酮类分子猝灭的实验结果, 用所提出的三能级模型分析处理实验数据, 获得态分辨速率常数K_A和K_a值。

关键词: CCl₂(A¹B₁, a³B₁); 酮类分子; 动力学; 猝灭速率常数; 三能级模型

中图分类号: O643.2 文献标识码: A

1 前 言

尽管Hine在1950年就发现了CCl₂自由基是某些有机化学反应的中间体^[1], 但气相的CCl₂自由基的发现却相对较晚^[2-8]。对它的光谱虽然有过比较广泛的研究, 而对它的化学反应动力学过程的研究却少见报道。Huie等测得了O₂分子对CCl₂自由基的猝灭速率常数^[2], Ibuki等利用辐射光解CCl₄和CBrCl₃产生激发态CCl₂, 观察了它的荧光衰减曲线, 发现它遵循双指数关系, 并测得CCl₄和CBrCl₃对CCl₂(A¹B₁)的猝灭速率常数^[4]。最近, Merelas等用IRMPD方法产生CCl₂自由基, 测定了基态和电子激发态CCl₂A¹B₁(0,7,0)被简单烯烃及惰性气体分子碰撞猝灭的速率常数^[8]。迄今, 对CCl₂自由基的动力学研究, 特别是态分辨的动力学研究还远远不够。本文报道用自制的放电-LIF动力学实验装置, 测定了激发态CCl₂被酮类分子猝灭的时间分辨荧光信号, 并用三能级模型处理实验结果, 获得了态分辨的猝灭速率常数K_A和K_a值。

2 实 验

放电-LIF动力学实验装置由六部分组成, 即脉冲直流放电系统、反应系统、激光光源、信号检测与处理系统、时序控制系统以及配气系统。放电系统由高压电源和放电腔组成。它的核心部分是一个旋在可移动的不锈钢管上的聚四氟乙烯制放电头, 中间为1 mm直径的气体通道, 一对放电钨针垂直于气体通道放置, 钨针分别由两颗既作电极接线柱又起固定作用的螺钉固定, 两根钨针的间距约为0.5 mm, 针尖为球形。放电采用直流脉冲式。电源由可控硅和

* 国家自然科学基金(299730380)、中国科学院重大项目(HH030301)和国家重点基础研究专项基金(G1999075304)资助项目。

** 通讯联系人, Email: cxchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-12-07; 修回日期: 2001-02-07。

脉冲高压变压器组成,该变压器的初级和次级的匝数比约为1:100,初级电压可调。放电在两根钨针之间进行。放电腔与激光光臂垂直,放电针与主反应池中心,即与激光相交的距离由可移动的不锈钢管调节。在本实验中,距离一般为3 cm。

反应系统已做过详细描述^[9,10],反应在不锈钢流动反应池中进行。实验中用稳态流动法。气体配制及流量控制的方法均与以前工作相同^[11,12],流入反应池的气体有母体分子 CCl_4 (Ar 中 0.5%, 体积分数 f_1), 猝灭气体 (Ar 中约为 5%, f_2) 和纯 Ar (f_3)。实验中保持 f_1 不变, $f_2 + f_3$ 为常数, 改变 f_2 和 f_3 的相对大小来改变猝灭剂的浓度。腔内压力控制在 0.2 kPa 左右并保持不变, CCl_4 的分压为 0.3 Pa 左右。反应池中的气体每 0.1 s 可更新一次, 以防止放电碎片和反应产物累积对结果的干扰。 $\text{CCl}_2(X)$ 自由基由 Nd:YAG 激光器 (GCR-170 型, Spectra-physics 公司, 重复频率为 10 Hz) 泵浦的染料激光器 (HD500 型, Lumonics 公司) 输出的 541.52 nm 激光激发到 $\text{CCl}_2(A)$ (0, 4, 0) 振动态, $\text{CCl}_2(A)$ 发出的荧光信号, 经过滤色片 (CB565, 透过波长 565 ~ 800 nm) 用光电倍增管 (PMT) 接收, PMT 输出的电信号输入示波器观察, 同时送入瞬态记录仪记录, 然后输入计算机进行平均。为改善信噪比, 实验中, 一般经 1000 次激光脉冲平均。为防止激光器和放电装置的相互干扰以及对检测系统的干扰, 脉冲发生器和激光器及放电装置之间分别用光电隔离器相连。

实验中使用的 Ar (99.999%, 南京特种气体厂), 酮类均为分析纯试剂, 并在真空架上经减压去气和蒸馏纯化。

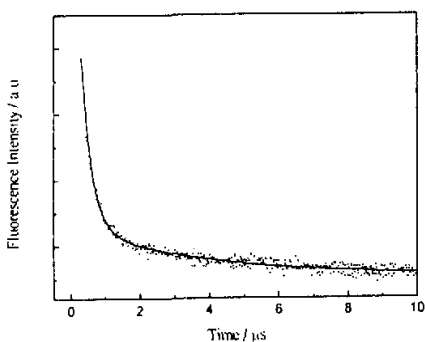


图1 激发态 CCl_2 被 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 猝灭的荧光图
 实验结果, — 双指数拟合结果;
 激发波长为 541.52 nm。

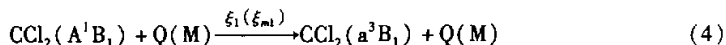
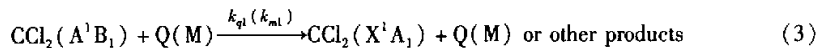
Fig. 1 A typical LIF decay profile of the electronically excited CCl_2 quenched by $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$
 The experiment data, — The fitting result,
 Excitation wavelength is 541.52 nm.

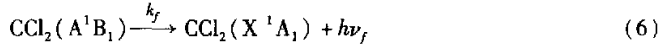
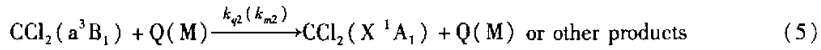
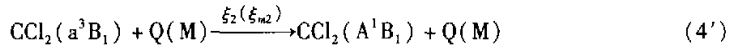
3 动力学行为描述

实验测出的激发态 CCl_2 被其他气体分子猝灭的荧光时间分辨谱以 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 存在为例, 如图 1 所示。对其按

$$y = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

拟合, 如实线所示。可以看出, 这是一个双指数衰减过程。Nguyen 等曾对 CCl_2 能级进行过理论计算^[13], 发现在 (A^1B_1) 和 (X^1A_1) 之间存在一个 (a^3B_1) 态。Ibuki 等在解释这一双指数行为时认为^[4], 处于激发态的 $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ 自由基经过碰撞诱导跃迁到 (a^3B_1) 的高振动态。由于 (a^3B_1) \rightarrow (X^1A_1) 为自旋禁阻的跃迁, (a^3B_1) 的高振动态再经碰撞而跃迁回 $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ 的较低振动态, 从而形成了荧光 ($A^1B_1 \rightarrow X^1A_1$) 衰减曲线的双指数特性。结合这一推测, 我们对相关的电子激发态 CCl_2 碰撞猝灭过程进行了进一步的定量分析, 提出如下的碰撞动力学机理:





Q 为猝灭剂分子, M 为体系中除猝灭剂以外的粒子, 如 CCl_4 分子、放电产物碎片和 Ar 等。实验中 M 的浓度保持不变。

由于考察的是脉冲快泵浦过程(激光的脉宽为 5 ns), 且激光强度不太高, 因而不必考虑过程(2)及受激辐射过程, 这并不影响对动力学行为的讨论^[14]。激光脉冲作用刚结束, 即 $t=0$ 时, 能级 A 和 a 态的粒子布居数分别为 N_A^0 和 $N_a^0=0$, k_f 为能级 A 到 X 的 Einstein 自发辐射速率常数, k_{q1} 为 A 态的化学反应及碰撞跃迁到 X 态的速率常数, k_{q2} 为 a 态的化学反应及物理猝灭速率常数, ξ_1 和 ξ_2 分别为 A 到 a 和 a 到 A 态间的碰撞转移速率常数, N_q 为猝灭剂浓度, N_m 和 k_m 分别为猝灭剂以外的分子的浓度及猝灭速率常数。建立动力学方程如下:

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= -k_f N_A - k_{q1} N_q N_A - \xi_1 N_q N_A - k_{m1} N_m N_A - \xi_{m1} N_m N_A + \xi_2 N_q N_a + \xi_{m2} N_m N_a \\ &= -AN_A + BN_a \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{其中,} \quad A = k_f + k_{m1} N_m + \xi_{m1} N_m + k_{q1} N_q + \xi_1 N_q \quad (8)$$

$$B = \xi_2 N_q + \xi_{m2} N_m \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_a}{dt} &= \xi_1 N_q N_A + \xi_{m1} N_m N_A - \xi_2 N_q N_a - \xi_{m2} N_m N_a - k_{q2} N_q N_a - k_{m2} N_m N_a \\ &= CN_A - DN_a \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{式中,} \quad C = \xi_1 N_q + \xi_{m1} N_m \quad (11)$$

$$D = \xi_{m2} N_m + k_{m2} N_m + k_{q2} N_q + \xi_2 N_q \quad (12)$$

方程(7)和(10)的通解为

$$N_A = \frac{1}{\beta - \alpha} \{ [(\beta - A)N_A^0 + B N_a^0] e^{-\alpha t} + [(A - \alpha)N_A^0 - B N_a^0] e^{-\beta t} \} \quad (13)$$

$$N_a = \frac{1}{\beta - \alpha} \{ [CN_A^0 + (A - \alpha)N_a^0] e^{-\alpha t} - [CN_A^0 - (\beta - A)N_a^0] e^{-\beta t} \} \quad (14)$$

α 和 β 是方程 $X^2 - (A+D)X + (AD-BC) = 0$ 的两个根, 即

$$\alpha + \beta = A + D, \quad \alpha\beta = AD - BC \quad (15)$$

代入初始条件 $N_a^0 = 0$,

$$N_A = \frac{1}{\beta - \alpha} [(\beta - A)N_A^0 e^{-\alpha t} + (A - \alpha)N_A^0 e^{-\beta t}] \quad (16)$$

$$N_a = \frac{1}{\beta - \alpha} (CN_A^0 e^{-\alpha t} - CN_A^0 e^{-\beta t}) \quad (17)$$

检测的信号来自 A 态, 设仪器系数为 κ , 则有

$$I = \kappa k_f N_A = \frac{\kappa}{\beta - \alpha} N_A^0 k_f [(\beta - A) e^{-\alpha t} + (A - \alpha) e^{-\beta t}] \quad (18)$$

比较(18)与(1)式得

$$\alpha = k_1, \quad \beta = k_2 \quad (19)$$

$$A_1 = \frac{\kappa}{\beta - \alpha} N_A^0 k_f (\beta - A), \quad A_2 = \frac{\kappa}{\beta - \alpha} N_A^0 k_f (A - \alpha) \quad (20)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\beta - A}{A - \alpha} \quad (21)$$

解之,

$$A = \frac{A_1 \alpha + A_2 \beta}{A_1 + A_2} \quad (22)$$

$$D = \alpha + \beta - A \quad (23)$$

由(8)式, A 对 N_q 作图, 斜率即是 $K_A = k_{q1} + \xi_1$, 截距为 $k_f + k_{m1}N_m + \xi_{m1}N_m$ 。由(12)式, D 对 N_q 作图, 斜率为 $K_a = k_{q2} + \xi_2$, 截距为 $\xi_{m2}N_m + k_{m2}N_m$ 。

4 结果和讨论

为了确认在我们所用的激光激发波长范围内只有 CCl_2 自由基被检测, 我们在超声射流装置上测得了 CCl_2 自由基的 LIF 谱。它与热解法^[6]产生的 CCl_2 自由基超声射流-LIF 低分辨光谱在峰的轮廓和波长位置上非常相似。同时, 我们还做了 490 ~ 560 nm 的高分辨超声射流 LIF 谱, 与文献[5, 7]的 497 ~ 534 nm 波段的 CCl_2 自由基的五个前进带在 K 结构分辨上完全一致, 这说明我们检测的确实是 CCl_2 自由基。

作为例子, 对 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 存在时, 经 541.52 nm 激光激发后的 CCl_2 自由基的时间分辨荧光信号进行双指数拟合示于图 1, 可得 A_1 、 A_2 、 α 、 β 。由(22)、(23)式可计算出 A 和 D , A 和 D 对 $[\text{n-C}_4\text{H}_{10}]$ 的 Stern-Volmer 关系分别示于图 2 和 3, 直线的斜率分别为 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 猝灭 CCl_2 (A) ($0, 4, 0$) 振动态和 (a) 态的速率常数 K_A 和 K_a 。

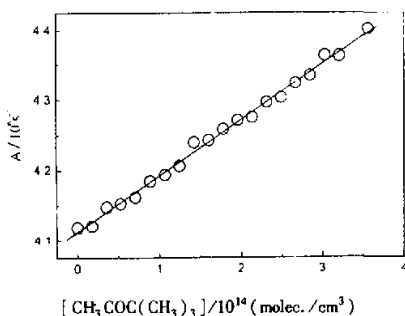


图 2 A 对 $[\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3]$ 浓度图 ($T = 293 \text{ K}$)

Fig. 2 Plot of A as a function of concentration of $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$

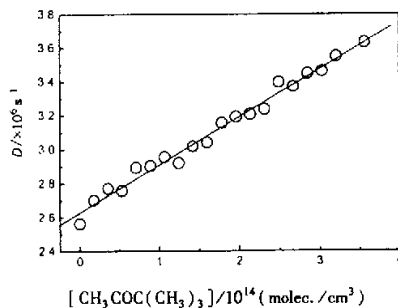


图 3 D 对 $[\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3]$ 浓度图 ($T = 293 \text{ K}$)

Fig. 3 Plot of D as a function of concentration of $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$

现将酮类分子对激发态 CCl_2 自由基的猝灭速率常数列于表 1, 表中所列 K_A 、 K_a 误差为图 2、图 3 线性拟合的标准偏差。由表 1 可见, 随着酮分子中碳原子数的增加, CCl_2 自由基的 A 及 a 态的猝灭速率常数 K_A 和 K_a 均增加。电子激发态 CCl_2 自由基的猝灭是一个复杂的动力学过程, 既包括物理猝灭, 也包括化学猝灭。就化学反应而言, 酮分子中每增加一个碳原子就增加一个 $-\text{CH}_2-$ 基团, 增加的 $-\text{CH}_2-$ 基团应具有等同的反应活性, 故反应截面会有一定的增加。但由于分子体积逐渐增加, 空间位阻效应增加, 反应截面的增加会略有减小。从物理猝灭来说, 酮分子为多原子分子, 振动模多, 很易发生 $E \rightarrow V$ 能量转移过程。随着碳原子数增加, 振动模越来越多, 分子态密度越来越高, 因而能量转移几率越来越大。这些都能很好地解释我

们实验数据的变化规律。

表1 $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ 和 (a^3B_1) 被酮类分子猝灭的速率常数 ($T=290\text{ K}$)

Table 1 Rate constants for collisional quenching of $\text{CCl}_2(A^1B_1)$ and (a^3B_1) by quencher ($T=290\text{ K}$)

Quencher	$k_A/(10^{-10}\text{ cm}^3/\text{molec}\cdot\text{s})$	$k_o/(10^{-10}\text{ cm}^3/\text{molec}\cdot\text{s})$
CH_3COCH_3	4.87 ± 0.12	1.83 ± 0.09
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	5.93 ± 0.15	2.23 ± 0.12
$c-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	8.07 ± 0.17	2.71 ± 0.11
$c-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	8.83 ± 0.19	2.95 ± 0.12
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	7.91 ± 0.14	2.69 ± 0.11
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	7.99 ± 0.13	2.84 ± 0.10

参 考 文 献

- [1] Hine J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**: 2438
- [2] Huie R E, Long N J T, Thrush B A. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **51**: 197
- [3] Tsee J J, Wampler F B, Rice W W. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **73**: 519
- [4] Ibuki T, Takahashi N, Hiraya A, Shobatake K. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**: 5717
- [5] Choe J I, Tanner S R, Harmony M D. *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **138**: 319
- [6] Clouthier D J, Karolczak J. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**: 1
- [7] Lu Qingzheng, Chen Yang, Yu Shuqing, Chen Congxiang, Ma Xingxiao, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **178**: 517
- [8] Merelas I, Fernández J A, et al. *Chem. Phys.*, 2000, **254**: 77
- [9] Gao Yide, Chen Yang, Ma Xingxiao, Chen Congxiang. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **339**: 209
- [10] a. Chen Congxiang (陈从香), Wang Xuejun (王学军), Yu Zhonghua (余中华), Ma Xingxiao (马兴孝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 114
 b. Su Jinian (束继年), Li Quanxin (李全新), Zhang Qun (张群), Xu Haifeng (徐海峰), Yu Shuqin (俞书勤), Dai Jinghua (戴静华), Chen Congxiang (陈从香), Ma Xingxiao (马兴孝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 513
- [11] Chen Congxiang (陈从香), Wang Fei (王非), Chen Yixing (陈益新), Ran Qin (冉琴), Ma Xingxiao (马兴孝). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1998, **56**: 570
- [12] Chen Congxiang, Ran Qin, Yu Shuqin, Ma Xingxiao. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1070
- [13] Nguyen M T, Kerins M C, Hegarty A F, Fitzpatrick N J. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **117**: 295
- [14] Ma Xingxiao (马兴孝), Kong Fan'ao (孔繁敖). *Laser Chemistry* (激光化学), University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), Hefei (合肥), 1990: 30

The Measurements of Quenching Rate Constants of CCl_2 (A^1B_1 and a^3B_1) by Ketones*

Gao Yide, Jin Jin, Liu Yunzhen, Zhang Limin, Chen Yang, Chen Congxiang**

(Open Laboratory for Bond-selective Chemistry, Chinese Academy of Science, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract CCl_2 free radicals were produced by dc discharge of CCl_4 (in Ar). Ground electronic state CCl_2 radical was electronically excited to $A^1B_1(0,4,0)$ state with Nd:YAG laser pumped dye laser at 541.52nm. Experimental quenching data of CCl_2 (A^1B_1 and a^3B_1) by several ketones were obtained through observing time resolved fluorescence signal of the excited CCl_2 radicals, which showed a superposition of two exponential decay components. The state-resolved rate constants K_A and K_a were first time acquired by analyzing and dealing with these data by using three-level model, which was put forward by us. K_A and K_a increase on the whole with increasing the number of C-H bonds in ketones.

Key words CCl_2 (A^1B_1 , a^3B_1), Ketones, Kinetics, Quenching rate constant, Three-level model

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China, the Important Program of Academia Sinica and the National Key Basic Research Special Foundation.

** To whom correspondence should be addressed, Email: cxchen@ustc.edu.cn