

1003 - 7713/2001/06 - 0641 - 3

HCO 自由基与 NO 反应的研究*

董 锋, 陆 洲, 孔繁敖**

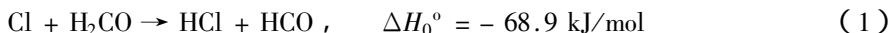
(中国科学院化学所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

关键词: HCO; NO; HNO; FTIR

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

HCO 自由基是碳氢小分子氧化过程中的重要中间产物, 在燃烧和大气化学中起着重要作用。了解 HCO 自由基与 NO 的反应历程对认识燃烧过程中 NO_x 污染的产生, 光化学烟雾的形成机制, 有着非常重要的意义^[1, 2], 但其主要的反应通道尚不明确。有关 HCO 与 NO 总包反应速率常数的测定已有许多报导^[3-6]。Butkovskakya 等人利用微波放电的方法产生 HCO 自由基并在稳态流动池中观察到产物 $\text{HNO}(\nu_1 \text{ 在 } 100 - 000)$ 和 $(200 - 100)$ 的两个振动跃迁的红外发射光谱^[7, 8]。本文报导利用脉冲激光在短时间内产生 HCO, 并用时间分辨傅立叶红外发射光谱 (TR-FTIR) 对此反应研究的结果。观察到反应产物 HNO 和 CO, 并首次观察到初生产物 CO 及其振动布居。由此说明主要反应通道是 $\text{HCO} + \text{NO}$ 。

HCO 自由基是利用下面反应产生:



此反应的速率常数 $k = 7.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule s}^{[9]}$ 。其中 Cl 原子用 248 nm (KrF 激光, Lambda, Physik, LPX3051 单脉冲能量约为 150 mJ) 激光光解 PCl_3 产生^[10]。关于实验装置及原理已有详细报导^[11]。激光是通过石英窗片进入反应池, 经过两个平行的平面镜多次反射来增加光解区域。利用一对镀金球面镜提高反应产物红外荧光信号的收集效率。红外荧光用 InSb 探头 (检测范围 18404000 cm^{-1}) 检测, 光谱分辨率设定为 16 cm^{-1} 。实验共取 8 张光谱, 时间间隔为 $18 \mu\text{s}$, 第一张为激光脉冲触发 $5 \mu\text{s}$ 后的光谱。为提高信噪比, 每张谱图进行了 22 次累加。实验中三种气体 $\text{H}_2\text{CO}/\text{PCl}_3/\text{NO}$ 混合后通入反应室中, 其分压分别为 120、15 和 30 Pa。 H_2CO 由多聚甲醛 (北京化学试剂公司, 纯度 $\geq 95\%$) 在 80°C 加热分解产生, 并通过 -60°C 左右的冷阱除去气流中的水分和甲醛聚合物^[12]后进入反应室。 NO (氮普北分气体有限公司) 纯度为 99.0%。

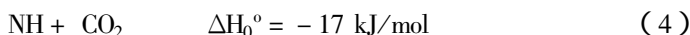
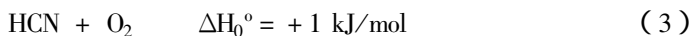
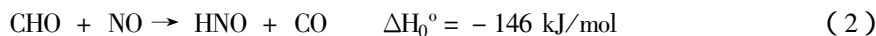
我们首先进行了 $\text{H}_2\text{CO}/\text{PCl}_3$ 在 248 nm 激光下的光解实验, 在给定的实验条件下没有任何红外发射信号, 形成“干净”的本底。当加入 NO 时, 则可以观测到很强的红外发射信号。图 1 为 248 nm 光解 $\text{H}_2\text{CO}/\text{PCl}_3/\text{NO}$ 体系得到的不同时刻的 $\text{HCO} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{CO}$ 反应的红外发射光谱图。其中 $23 \mu\text{s}$ 谱图中 23732554 cm^{-1} 处和 25542900 cm^{-1} 处的谱峰分别为 $\text{HNO}(\nu_1)$ 的 200

* 科技部 973 项目及国家自然科学基金资助项目 (29773052)。

** 通讯联系人, Email: kong@mrldad.icas.ac.cn

收稿日期: 2001 - 07 - 09; 修回日期: 2001 - 10 - 25。

-100)和(100-000)跃迁的红外发射谱峰,并且可以清楚地分辨出P支和R支。在20002300 cm^{-1} 处的谱峰应归属为CO($v \rightarrow v-1$)的红外发射谱峰。根据热力学计算HCO与NO反应可能存在于下列通道:



实验中我们没有观测到HCN、 CO_2 、NH的红外荧光光谱,说明HNO+CO是HCO+NO反应的主要通道。

图1中可以看到,5 μs 时只有HNO(200-100)跃迁谱带,因此初生产物主要是HNO($v_1 = 2$)和CO(v)。在23 μs 时,HNO的(200-100)的谱峰最高,说明反应仍在继续。与此同时HNO(100-000)发射谱峰迅速增加,说明HNO(200)振动激发态向(100)态弛豫。

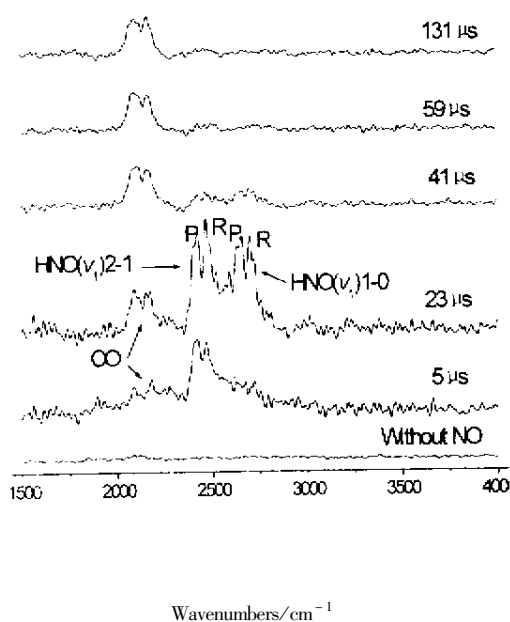


图1 $\text{H}_2\text{CO}/\text{PCl}_3/\text{NO}$ 体系在248 nm激光光解时间分辨红外发射光谱图
Fig.1 The time resolved infrared emission spectra of $\text{H}_2\text{CO}/\text{PCl}_3/\text{NO}$ system at different delay times after the laser shot

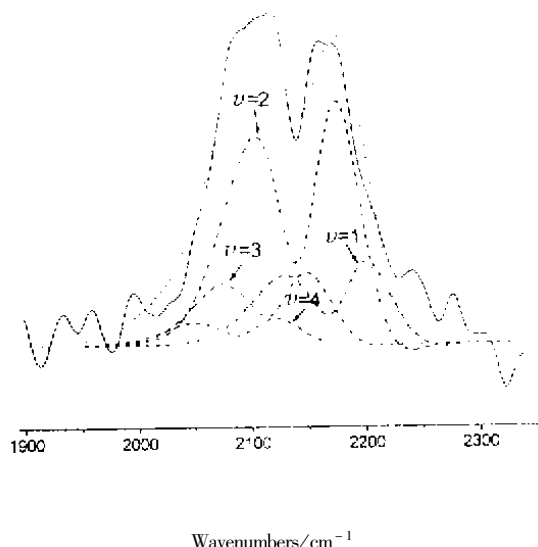


图2 41 μs 时CO的发射光谱及其拟合
虚线为不同振动态的布局;点线为总的拟合曲线;实线为实验光谱。
Fig.2 The spectral simulation of the CO emission at 41 μs
--- Denote the contributions of the $v \rightarrow v-1$ transitions,
..... The simulated overall spectrum,
—— The experimental spectrum.

图2是对41 μs 的CO光谱图进行的拟合^[13]。表1列出了拟合初生态CO的各振动能级的相对布居。可以看到CO被激发到 $v=4$ 的高振动激发态。CO在 $v=2$ 的振动激发态上布居

表1 41 μs 时产物CO的相对振动布居及误差
Table 1 The relative vibrational population of CO at 41 μs

v	1	2	3	4
Relative population	22.6	35.1	7.3	2.0
Relative error	31%	9.1%	52%	85%

最高, $v = 1$ 其次。也就是说与 HNO 一样, CO 布居也是反转的。这说明反应的最后步骤是很剧烈的。在 $41 \mu\text{s}$ 时 CO 的转动已经充分弛豫, 最佳拟合的转动温度约为 $(400 \pm 20) \text{K}$ 。

我们利用 TR - FTIR 方法研究了 HCO + NO 的自由基反应, 观测到产物 HNO 和 CO。HNO (ν_1) 处于 (200 和 100) 的两个振动激发态, CO 的最高振动激发态为 $v = 4$, 最大布居为 $v = 2$, HCO + NO 反应的主要通道是 HNO + CO。

参 考 文 献

- [1] Okabe H. Photochemistry of Small Molecules, A Wiley - Interscience Publication. New York, 1982
- [2] Irvin Glassman, Combustion (3rd Edition), Academic Press, 1996
- [3] Veyret B, Lesclaux R. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**:1918
- [4] Langford A O, Bradley Moore C. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**:4211
- [5] Yuki Ninomiya, Masashi Goto, Satoshi Hashimoto, Yoshihisa Kagawa, Kazunari, Yoshizawa, Masahro Kawasaki, Timothy J. Wallington, Michael D Hurley. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**:7556.
- [6] Fred L Nesbitt, James F Gleason, Louis J Stief. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**:3038
- [7] Butkovskaya N I, Muravyov A A, Setser D W. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **266**:223
- [8] Butkovskaya N I, Setser D W. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**:9715
- [9] Zabel F, Sahetchian K A, Chachaty C. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**:433
- [10] Jeunghee Park, Yongsik Lee, George W Flynn. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **186**:441
- [11] Zhu Qihe (朱起鹤), Hang Shouling (黄寿龄), Wagn Xuebin (王学斌), Hao Zher (郝振), Zhang Qifei (张其菲), Cao Jianru (曹建如), Wu Xiaojun (武小军), Lu Ning (吕宁), Yao Sixun (姚思迅), Kong Fanao (孔繁放). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**:87
- [12] Kwang Taeg Rim, John F Hershberger. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**:5898
- [13] Wang X B, Li H Z, Ju Q, Zhu Q H, Kong F A. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**:290

A Study on the Reaction of HCO with NO^{*}

Dong Feng, Lu Zhou, Kong Fanao^{**}

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The reaction of formyl radical HCO with NO was investigated by Time - Resolved Fourier Transform Infrared (TR - FTIR) spectroscopy. Vibrationally excited products CO and HNO were observed. The HNO (ν_1) spectrum consists of (200 - 100) and (100 - 000) bands. Spectral simulation of provides vibrational population of the CO product at $41 \mu\text{s}$. The vibrational excited CO ($v \leq 4$) was found. The results indicate that the major product channel of HCO + NO is HNO + CO.

Key word HCO, NO, HNO, FTIR

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773052).

** To whom correspondence should be addressed, Email: kong@mrlad.icas.ac.cn