

用 TR-FTIR 研究 CH + NO₂ 的反应*

任 丽, 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: CH; NO₂; TR-FTIR 文献标识码: A

中图分类号: O644.18

CH 自由基是烃类燃烧过程中反应活性很高的重要的中间产物^[1,2]. CH 自由基与氮氧化物的反应被认为是通过二次燃烧过程减少氮氧化物的主要反应之一, 也是对火焰中氮化物的化学行为建立模型的关键步骤^[3]. 但是, 对于 CH 与 NO₂ 反应的研究还不是很深入, 到目前为止, 只有两篇论文报道了该反应在 298 K 时的总包反应速率常数^[4,5]. Taeg 和 Hershberger 用红外二极管激光吸收法研究了该反应^[6]. 他们在实验中只观测到了产物 CO 和 NO, 但一些较低能量的产物, 如 NH + CO₂、OH + NCO 等却没有被观察到. 为了更深一步了解 CH 与 NO₂ 的反应产物及反应通道, 我们用时间分辨傅立叶变换红外发射光谱 (TR-FTIR) 法研究了该反应.

我们所用的实验装置及原理已有详细报道^[7], 在此只做简要描述. 用 248 nm 激光 (KrF 激光器, Lambda Physik, LPX305i, 约 400 mJ/pulse) 光解 CHBr₃ (上海试剂一厂, 纯度 ≥ 99%) 产生 CH 自由基^[8,9]. 经过一个柱状透镜 ($f = 380$ mm) 微聚焦的激光形成约 10×0.2 mm² 的光斑, 功率密度约为 10^8 W/cm². 流经反应腔的 20 Pa CHBr₃ 和 66 Pa NO₂ (氮普北分气体公司, 纯度 99.9%) 组成的反应混合气, 经 248 nm 激光辐照后发生反应. 初生态产物发出的红外光经由一对共焦的镀金球面镜收集后, 引入傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet 800). 光谱仪使用 InSb 作为检测器 (1840 ~ 4000 cm⁻¹ 的检测范围), 光谱分辨率设置为 16 cm⁻¹. 数据采集系统提供自反应开始 6 μs 起, 时间间隔为 18 μs 的 8 张红外发射光谱图. 只通入 20 Pa CHBr₃ 进行光解时, 没有观察到任何红外发射信号 (图 1a). 图 1b 显示

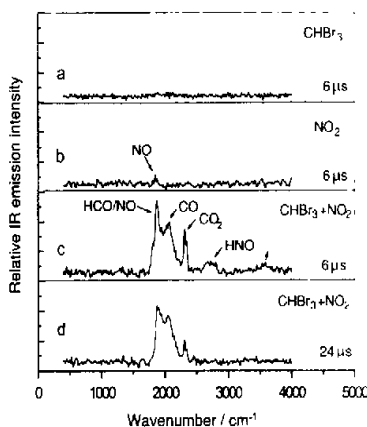


图 1 CH + NO₂ 反应的时间分辨红外发射光谱图 (a) 和 (b) 是分别光解纯的 CHBr₃ 和 NO₂ 的谱图, (c) 和 (d) 是激光触发 CHBr₃/NO₂ 体系后不同时刻的红外发射谱图.

Fig. 1 The infrared emission spectra of the CH + NO₂ reaction taken at different delay times after 248 nm laser firing. Spectra of the photolysis of pure CHBr₃ (a) and NO₂ (b) are shown. Spectra of the photolysis of a mixture of CHBr₃ and NO₂ are also shown.

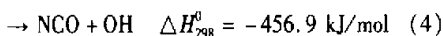
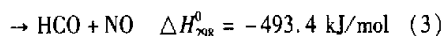
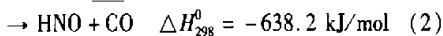
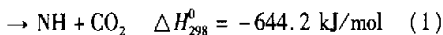
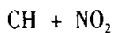
对 66 Pa NO₂ 光解的红外发射谱, 在 1844 cm⁻¹ 处有一个很小的谱带, 它应该是 NO₂ 光解产生的 NO. 当 CHBr₃ 和 NO₂ 的混合气被 248 nm 激光辐照后, TR-FTIR 检测到了强烈的红外发射信号. 图 1 c 和 d 分别给出了 248 nm 激光触发后, CH + NO₂ 反应体系在不同时刻的红外发射谱图. 在 6 μs 的谱图中, 有一个谱峰中心为 1860 cm⁻¹ 的很强的发射谱带, 归属于 HCO (ν_3 模, 基频 1868 cm⁻¹) 或者振动激发的

* NKBRFS 项目. ** 通讯联系人, E-mail: kong@mrldlab.icas.ac.cn

收稿日期: 2002-03-01.

NO(基频 1878 cm^{-1}). 因为 HCO(ν_1) 和 NO 振动频率比较接近, 所以实验中无法区分它们. 但是这两个物种是由同一个反应通道而来, 所以任何一个的出现都可以证实该通道的存在. 位于 $1961\sim 2151\text{ cm}^{-1}$ 的中等强度的谱带是 CO($\nu\rightarrow\nu-1$) 的发射峰. 谱带中心位于 2325 cm^{-1} 的尖峰是振动激发的 CO_2 (ν_3 模, 基频为 2349 cm^{-1}). 位于 $2596\sim 2812\text{ cm}^{-1}$ 的谱带归属于 HNO 的 N-H 伸缩振动(ν_1 模, 基频为 2684 cm^{-1}). 最后, 在 $3488\sim 3676\text{ cm}^{-1}$ 的弱发射谱带可能是 OH 自由基(基频为 3569 cm^{-1}). 从 CH + NO_2 反应的时间分辨谱图中还能看到, 在 $6\text{ }\mu\text{s}$ 的谱图中, 各产物发射强度是最大的, 表明反应到 $6\text{ }\mu\text{s}$ 时已基本完成, 这与该反应具有 $1.67\times 10^{-10}\sim 1.99\times 10^{-10}\text{ cm}^3/\text{mole s}$ 的反应速率常数相符^[4,5].

由于实验观测到了上述反应产物, 证实 CH + NO_2 反应有如下的反应通道存在:



其中标有下划线的物种是实验中观测到的.

本实验中观测到了大量的 HCO 或 NO, 一些 CO 和少量的 HNO 以及 OH. 说明生成 HCO + NO 的通道(3)和 HNO + CO 的通道(2)是反应的主要通道, 生成 NH + CO_2 的反应通道(1)次之, 而得到产物 NCO + OH 的反应通道(4)可能存在. 通过 *ab initio*

计算, Tao 等人用得到的 CH + NO_2 的反应能级也预测到了相似的反应结果^[10].

我们用 TR-FTIR 法研究了 CH 自由基与 NO_2 的反应, 同时观测到初生态产物 HCO(ν_3)、CO、 CO_2 (ν_3)、HNO(ν_1) 和 OH. 结合理论计算, 确证了通向产物 NH + CO_2 、HNO + CO 和 HCO + NO 的 3 条反应通道, 也可能存在生成产物 NCO + OH 的通道.

参 考 文 献

- [1] Strobel D F. *Planet Space Sci.*, 1982, **30**: 839
- [2] Becker K H, Geiger H, Wiesen P. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, **28**: 115
- [3] Dean A J, Hanson R K, Bowman C T. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 3180
- [4] Wagal S S, Carrington T, Filseth S V, Sadowski C M. *Chem. Phys.*, 1982, **69**: 61
- [5] Mehlmann C, Frost M J, Heard D E, Orr B J, Neson P F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**: 2335
- [6] Taeg K, Hershberger J F. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 4592
- [7] Zhu Qihe (朱起鹤), Huang Souling (黄寿龄), Wang Xuebin (王学斌), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 87
- [8] Fleming J W, Fujimoto C T, Lin M C, Harvey A B. *Proc. Int. Conf. Lasers*, 1979, **63**: 104
- [9] Lindner J, Ermisch K, Wilhelm R. *Chem. Phys.*, 1998, **238**: 329
- [10] Tao Y G, Ding Y H, Li Z S, Huang X R, Sun C C. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 3388

Reaction Channels of CH with NO_2 Studied by Time-resolved FTIR Spectroscopy*

Ren Li, Kong Fanao**

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

Abstract The gaseous reaction of CH + NO_2 has been investigated experimentally. CH radical was generated by multiple photon photolysis of CHBr_3 at 248 nm. Vibrationally excited species of HCO(ν_3), CO(ν), CO_2 (ν_3), HNO(ν_1), OH(ν) were detected as emitters of CH + NO_2 reaction by time-resolved Fourier transform spectroscopy. Three exothermic reaction channels leading to HCO + NO, NH + CO_2 , CO + HNO, are identified. The minor reaction leading to OH + NCO may also occur.

Key word TR-FTIR, CH, NO_2 , NH, CO, HNO, CO_2

* Project supported by NKBRSF.

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