

气相 CBr_2 自由基的产生及激光诱导荧光色散谱研究*

张先^{a,b}, 孔祥蕾^a, 罗晓琳^a, 裴克梅^a, 阚瑞峰^a, 李海洋^{a,**}

(a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031;

b. 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000)

摘要: 利用双层流动反应管作为束源, 研究了 F 与 CH_2Br_2 反应生成的 CBr_2 和 Br_2 的气相激光诱导荧光色散谱, 将得到的谱线分别指定为 CBr_2 的 $\tilde{A}(0, 13, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, \nu_2'', 0) (\nu_2'' = 16)$ 跃迁和 Br_2 的 $\tilde{B} \Pi_u^+ \rightarrow \tilde{X} \Sigma_g^+$ 跃迁, 从光谱中首次得到气相 CBr_2 自由基基态弯曲振动频率 $\nu_2'' = 215 \text{ cm}^{-1}$, 实验确认了 CBr_2 自由基和 Br_2 是 $\text{F} + \text{CH}_2\text{Br}_2$ 过程多步反应的产物。

关键词: CBr_2 ; 荧光色散谱; 气相反应

中图分类号: 0561.3 文献标识码: A

1 引言

卤代卡宾自由基 CHX 、 CXY ($X, Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在光化学、大气污染(如臭氧的产生和耗减)、星际有机化学和燃烧过程中起着非常重要的作用, 近年来, 它们的光谱研究引起人们的极大关注^[1-12]。这是因为, 利用光谱方法可以方便地监测这些自由基在上述过程中的演化规律。卤代卡宾自由基在有机合成中也起非常重要的作用, 如 CBr_2 分子能和许多有机物分子进行加成反应, 能使许多有机物分子发生改性^[3,4], 这意味着其在新材料的研制中有许多潜在的应用。由于在与有机物分子反应过程中, 处于不同电子态的卡宾分子起不同的作用, 因而, 卤代卡宾自由基的光谱数据和结构等参数是研究这些有机合成过程的重要基础。

人们分别采用基质隔离光谱^[5-7]、气相激光光谱^[8,9]和负离子光电子光谱^[10-12]等技术对 CBr_2 自由基光谱进行大量的实验研究。1968年, Andrews等在固态 Ar 基质中利用 Li 原子和 CBr_4 或 CClBr_3 反应^[5], 得到 CClBr_2 、 CBr_3 、 CClBr 、 CBr_2 等自由基, 记录了它们的红外光谱, 得到了碳溴键 ($\text{C}-\text{Br}$) 的伸缩频率分别为 640.5 和 595.0 cm^{-1} , 但弯曲振动没有检测到; 1975年, Tevault 和 Andrews 利用氦离子激光器的 568.2 nm 单线激发低温基质中 CBr_2 ^[6] 在色散荧光光谱中观察到两组间隔均为

196 cm^{-1} 的谱带, 将其归属为基质隔离条件下基态的弯曲模的振动频率; 1980年, Bondybey 和 English 报道了在基质隔离条件下, 利用 121.6 nm 的激光光解 CH_2Br_2 得到 CBr_2 自由基^[7], 研究了它的荧光激发谱, 得到其激发态的对称伸缩振动和弯曲振动频率分别为 468 和 186 cm^{-1} ; 1990年, Zhou 等人在交叉分子束上用 F 和 CH_2Br_2 反应得到 CBr_2 自由基^[8], 在 585664 nm 记录到它的激光诱导荧光激发谱, 第一次得到气相 CBr_2 分子激发态振动频率 $\nu_1' = 460 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_2' = 189 \text{ cm}^{-1}$ 等。1993年, Xu 等用高温热解 CHBr_3 得到了 CBr_2 分子^[9], 然后在 560660 nm 波段研究了 CBr_2 的激光诱导荧光激发谱, 获得了激发态的振动常数和几何结构参数。另外, 1999年, Schwartz 等人利用负离子光电子能谱的方法研究了 CBr_2 自由基的最低激发三重态和最低激发单重态之间的能量间隔^[10]; 1998年, Robert 等利用激光闪光光解的方法研究了母体分子光解得到 CBr_2 、 CBrCl 等产物的机理^[11]; 1998年, Monique 等利用 FT-ICR 质谱方法研究卤代卡宾的热化学性质^[12], 得到了 CBr_2 自由基的生成焓。

在理论研究方面, 主要集中在计算 CBr_2 自由基基态 \tilde{X}^1A_1 、最低激发单重态 \tilde{A}^1B_1 和最低激发三重态 \tilde{a}^3B_1 的构型、转动常数、谐振子力常数、振动频率、能量和最低激发单重态和三重态的能量间隔等

* 祝贺楼南泉院士 80 华诞。国家自然科学基金资助项目(20073046)。** 通讯联系人, E-mail: hli@aiofm.ac.cn

光谱常数^[13-16].

从以往的实验研究来看,早期的工作集中在基质隔离条件下对 CBr_2 自由基光谱的研究^[5-7],而对气相光谱的研究主要是获得了有关激发态的光谱常数^[8,9],还缺乏对气相基态光谱常数的实验研究.本工作利用双层流动管装置,通过 F 原子和 CH_2Br_2 分子的气相反应产生 CBr_2 .首次研究了气相 CBr_2 的激光诱导荧光色散谱,并从中导出了相应的基态光谱常数.并从化学热力学的角度,确认了 CBr_2 是上述过程的多步反应的产物.

2 实验

图 1 是我们产生气相 CBr_2 分子的双层流动反应管装置的原理示意图, Ar/CF_4 混合气体经微波放

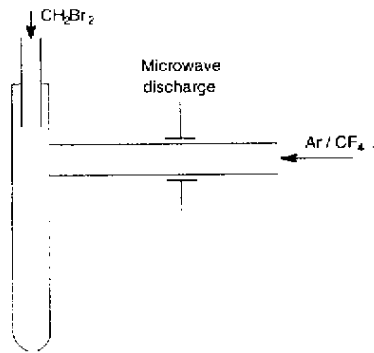


图 1 CBr_2 自由基的产生装置

Fig.1 Schematic of discharge flow set up

电形成 F 原子束,进入流动管中,与由内管进入的 CH_2Br_2 在一段长度可调节的区域内反应,可通过调节内管的插入深度来改变自由基的产生条件.其中 Ar 和 CF_4 的典型流量分别为 0.63 和 0.12 mL/s,纯度分别为 99.99% 和 99.5%;微波放电频率为 2450MHz,功率为 70 W; CH_2Br_2 是由上海化学试剂公司提供的化学纯试剂,没有进一步提纯.

由双层流动反应管装置得到的反应产物经喷嘴进入真空室, Ar^+ 激光泵浦的环型染料激光作为光源,激光由布儒斯特窗引入腔体中心,染料激光的能量为 400 mW,线宽小于 0.1 cm^{-1} ;色散荧光信号经 44 W 单色仪分光,由光电倍增管(华东电子管厂, GDB-423 型)及 5C1 光子计数器(英国 Brookdeal Electronics 公司)接收后送入计算机进行存储和处理.单色仪光栅条数为每毫米 1200 条,入射和出射狭缝宽在 0.3 mm 可调,实验时取 0.5 mm,分辨率约

0.2 nm ,波长读数重复性约 0.3 nm ,由汞灯定标;真空室的真空由一台机械泵和一台涡轮分子泵维持,本次实验是在低真空条件下进行的,背景真空为 5.33 Pa,进样时的真空约为 30 Pa.实验时光子计数器的测量循环时间取为 1 s,背景信号为 26 CPS.图 2 为实验装置示意图.

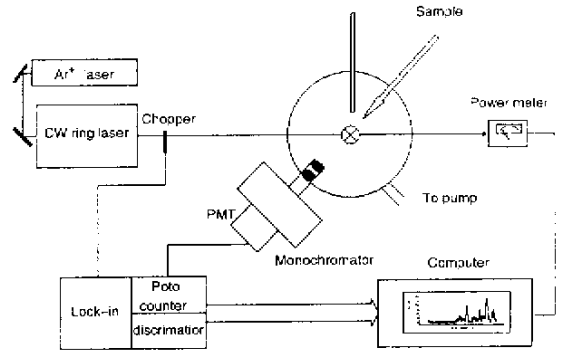


图 2 实验装置示意图

ig.2 The diagram of measurement of dispersed fluorescence spectrum

3 结果和讨论

当将激光波长调谐在 571.9 nm 时,检测到如图 3 所示的色散谱.

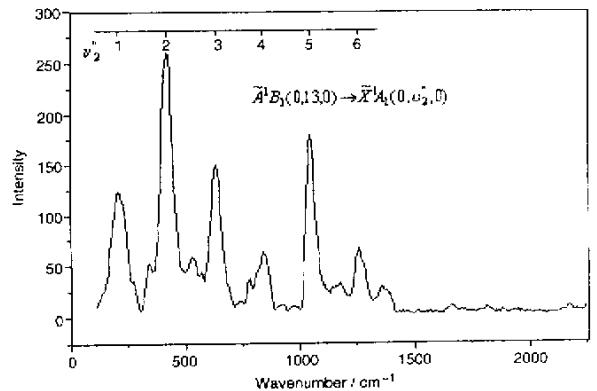


图 3 二溴化碳的荧光色散谱

Fig.3 The dispersed fluorescence spectrum of CBr_2

由图 3 可见,该光谱有六个可分辨的宽峰,并形成约 210 cm^{-1} 的间隔,通过对谱峰间隔和反应产物的分析,将其标识为 CBr_2 的 $\tilde{A}(0,13,0) \rightarrow \tilde{X}(0, v_2'', 0)$ 跃迁的荧光色散谱.归属情况见表 1.用最小二乘法拟合表中数据,发现可较好地表示为:

$$v_{\text{calc.}} = 215.0 v_2'' - 0.76 v_2''^2$$

由此计算得出的频率亦如表 1 所示.由上式得出气相 CBr_2 基态的弯曲振动频率和非线性常数分别为

$\nu_2'' = 215.0 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\chi_{22}'' = -0.76 \text{ cm}^{-1}$ 与基质隔离技术中得到的数据 $\nu_2'' = 196 \text{ cm}^{-1}$ 比较, 我们认为结果是可信的. 这是对气相 CBr_2 基态光谱常数的首次报道.

表1 $\text{CBr}_2 \tilde{B}_1(0,13,0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, \nu_2'', 0)$ 跃迁峰值

Table 1 Peak position of $\text{CBr}_2 \tilde{B}_1(0,13,0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, \nu_2'', 0)$

$(0, \nu_2'', 0)$	$v_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{calc.}}/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$
$(0, 1, 0)$	214	214.3	0.3
$(0, 2, 0)$	427	427.1	0.1
$(0, 3, 0)$	639	638.3	-0.7
$(0, 4, 0)$	848	848.1	0.1
$(0, 5, 0)$	1056	1056.3	0.3
$(0, 6, 0)$	1263	1262.9	-0.1

另外, 实验中若将激光波长调谐在 575.3 nm 时, 还检测到了如图 4 所示的色散谱.

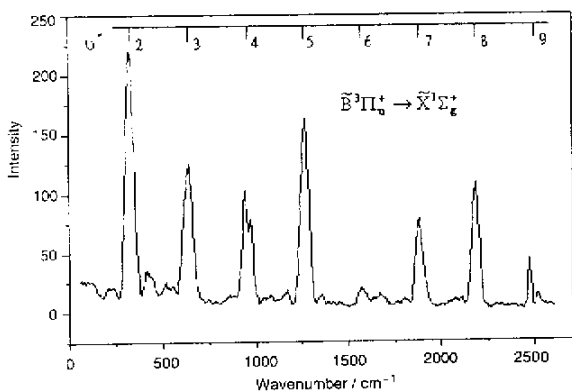


图4 溴分子的荧光色散谱

Fig. 4 The dispersed fluorescence spectrum of Br_2

由图 4 可见, 该光谱有八个可分辨的宽峰, 并形成约 320 cm^{-1} 的间隔, 通过对谱峰间隔和反应产物的分析, 将其标识为溴分子 $\tilde{B}^3\Pi_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 的荧光色散谱, 归属情况见表 2, 谱峰值可较好地拟合:

$$v_{\text{calc.}} = 324.6(v'' - 1) - 0.14(v'' - 1)^2$$

由此得到 Br_2 基态的振动频率和非线性常数分别为 $\omega_e'' = 324.6 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_e''\chi_e'' = -0.14 \text{ cm}^{-1}$.

4 CBr_2 产生的机制

在 $\text{F} + \text{CH}_2\text{Br}_2$ 反应的化学发光实验中^[17], 在低真空条件下观察到 HF 的谱带, $\text{Br}_2 \tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 光谱和 BrF

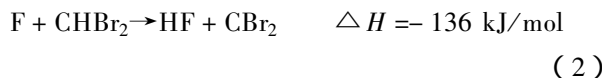
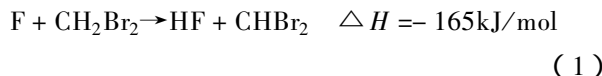
表2 $\text{Br}_2 \tilde{B}^3\Pi_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 跃迁峰值

Table 2 Peak position of $\text{Br}_2 \tilde{B}^3\Pi_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$

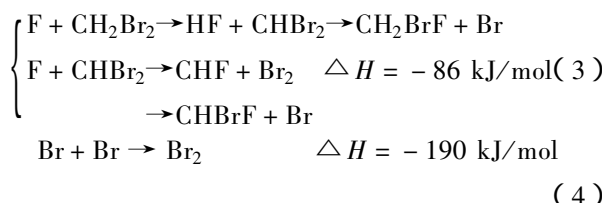
v''	$v_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{calc.}}/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$
2	323	323.2	0.2
3	644	643.5	-0.5
4	962	960.9	-1.1
5	1276	1275.4	-0.6
6	1588	1587.0	-1.0
7	1896	1895.7	-0.3
8	2202	2201.6	-0.4
9	2503	2504.6	1.6

的 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 光谱, 而在该反应的 LIF 光谱中^[8], 观察到 $\text{CBr}_2 \tilde{A} \tilde{B}_1(0,13,0) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(0, \nu_2'', 0)$ 光谱, 当真空度提高后, 在化学发光中除 $\text{HF}(3,0)$ 带外, 其他信号消失, 这说明 CBr_2 和 Br_2 都不是第一步反应的产物, 而是第二步或第三步反应的产物.

由此, 可推测在双层流动反应管中 CBr_2 产生的反应过程如下:



Br_2 产生的反应过程如下:



其中 ΔH 为反应放出的热量.

从化学热力学的角度也可解释上述推测. 反应式 (1) 和式 (2) 的放热分别为 165 和 136 kJ/mol , 加上反应物的平动能和内能, 总能量可使 HF 布居到 $v = 3$ 能级 (139 kJ/mol) 或更高, 因而在化学发光实验中可以观察到 HF 的发射谱; 同样反应式 (3) 和式 (4) 的放热分别为 86 和 190 kJ/mol , 因而在化学发光实验中也可以观察到 Br_2 的发射谱. 而反应式 (2) 的放热不足以将 CBr_2 泵浦到激发态 (CBr_2 第一激发态的能量为 178 kJ/mol), 所以, 仅可观察到它的 LIF 激发谱, 而在化学发光实验中没有能观察到它的发射谱. 可见 CBr_2 自由基是两步反应的产物, 而 Br_2 是两步或三步反应的产物, 因此, 利用这种反应过程可以调节的双层反应管来作为束源, 可以优化

自由基的产生条件以便得到较为纯净的自由基。

致谢：作者对龚知本研究员、周士康研究员，王振亚、胡正发等在实验中给予的大力支持和有益讨论深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Okabe H. Photochemistry of Small Molecule. New York , John Wiley & Sons , 1978.
- [2] Mellouki A , Talukada R K , Schmoltner A M , et al. *Geophysical Research Letter* , 1992 , **19** : 3595
- [3] Le N A , Jones M , Bickelhaupt F , Wolf W H. *J. Am. Chem. Soc.* , 1989 , **111** : 8491
- [4] Robert A W , Jurgen W , Udo H B. *Chem. Lett.* , 2000 , **3** : 246
- [5] Andrews L , Carver T G J. *Chem. Phys.* , 1968 , **49** : 896
- [6] Tevault D E , Andrews L. *J. Am. Chem. Soc.* , 1975 , **97** : 1707
- [7] Bondybey V B , English J H. *J. Mol. Spectrosc.* , 1980 , **79** : 416
- [8] Zhou S K , Zhan M S , Shi J L , Wang C X. *Chem. Phys. Lett.* , 1990 , **166** : 547
- [9] Xu S L , Harmony M D. *J. Phys. Chem.* , 1993 , **97** : 7465
- [10] Schwartz R L , Davico G E , Ramond T M , Lineberger W C. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 8213
- [11] Robert M , Snoonian J R , Platz M S , et al. *J. Phys. Chem. A* , 1998 , **102** : 587
- [12] Monique B , Steen I , Nico M M N. *Adv. Mass. Spectrom.* , 1998 , **14** : 1
- [13] Sendt K , Bacskey G B. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **112** : 2227
- [14] Lee E P F , Dyke J M , Wright T G. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **326** : 143
- [15] Martin S , Paul M. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 7900
- [16] Bauschlicher C W J. *Am. Chem. Soc.* , 1980 , **102** : 5492
- [17] Chu Yannan (储焰南) , Zhou Shikang (周士康) , Zhan Mingsheng (詹明生) , et al. *Acta Chimica Sinica (化学学报)* , 1993 , **51** : 903

The Production and Dispersed Laser Induced Fluorescence Spectrum of Dibromocarbene in Gas Phase^{*}

Zhang Xianyi^{ab} , Kong Xianglei^a , Luo Xiaoling^a , Pei Kemei^a , Kan Ruifeng^a , Li Haiyang^{a**}
 (a. Laboratory of Environmental Spectroscopy , Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 ;
 b. Department of Physics , Anhui Normal University , Wuhu 241000)

Abstract Dispersed laser induced fluorescence spectra of gas-phase CBr₂ and Br₂ produced by the reaction of F atom with CH₂Br₂ in the microwave discharge flow tube apparatus have been measured. The dispersed fluorescence spectrum excited at 571.9 nm was assigned to $\tilde{A}(0,13,0) \rightarrow \tilde{X}(0, \nu_2''=16)$ transitions of CBr₂ , the fundamental vibrational frequencies of bending mode of gas-phase CBr₂ in electronic ground state was firstly derived from the spectrum to be $\nu_2'' = 215 \text{ cm}^{-1}$. The dispersed fluorescence spectrum excited at 575.3 nm was assigned to $\tilde{B}^3\Pi_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ transitions of Br₂. The generation of CBr₂ and Br₂ species is believed to be the second or third step reaction of F atom with CH₂Br₂.

Key words CBr₂ , Dispersed laser induced fluorescence spectrum , Gas-phase reaction

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(20073042).

** To whom correspondence should be addressed , E-mail : hli@aiofm.ac.cn