

烷烃类分子对 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 自由基的猝灭*

胡长进, 黄存顺, 朱志强, 陈 旻**, 陈从香**

(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用激光光解-激光诱导荧光(LP-LIF)的方法, 用 266 nm 激光光解 CHBr_3 分子产生 CH 自由基, 再与 N_2O 继续反应作为 NCO 自由基的产生源, 用 438.6 nm 激光将电子基态 $X^2\Pi(00^1_0)$ 的 NCO 激励到激发态 $A^2\Sigma^+(00^0_0)$ 上, 通过检测激发态 NCO 时间分辨荧光信号, 测得室温(298 K)下 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 被烷烃类分子猝灭的实验结果, 获得了 $A^2\Sigma^+(00^0_0)$ 态猝灭速率常数. 实验发现, 随着烷烃分子中 C-H 键数增加, 其猝灭截面也近线性增加, 但随着分子体积增大, 这种增加趋缓.

关键词: NCO 自由基; 烷烃分子; 猝灭动力学

中图分类号: 0643.2 文献标识码: A

Quenching of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ Radicals by Alkane Molecules*

Hu Changjin, Huang Cunshui, Zhu Zhiqiang, Chen Yang**, Chen Congxiang**

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract NCO radicals were produced by laser photolysis of CHBr_3 at 266 nm followed by the reaction of CH with N_2O . The electronic ground state NCO radicals were electronically excited to $A^2\Sigma^+(00^0_0)$ state by laser irradiation at 438.6 nm. The quenching rate constants of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ by CH_4 , $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ were measured by investigating the time-resolved fluorescence from the excited NCO in room temperature (298 K). Removal was found to be very efficient where the rate constants with the above gases were measured as 2.35 ± 0.14 , 4.74 ± 0.11 , 4.65 ± 0.12 , 4.84 ± 0.21 , 5.15 ± 0.19 , 5.51 ± 0.26 , respectively, in units of $10 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{molec s}$. It is shown that the quenching rate constants and cross sections of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ increase almost linearly with increasing the number of C-H bonds contained in the alkane molecules. By analysis, it is thought that chemical reactions play an important role in the quenching of the electronically excited NCO radicals and in addition to chemical reaction, collisional removal of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ can take place via an $E-V$ energy transfer.

Key words NCO radical, Alkane, Kinetics of quenching

1 引言

自 20 世纪 50 年代末, Holland 和 Style 首次观察到 NCO 自由基的 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ 发射谱^[1]后, 由于该自由基本身的复杂性, 它既存在电子-振动相互

作用(Renner-Teller 效应), 又存在 ν_1' 和 $2\nu_2'$ 之间的费米共振, 使得它立即成为人们的研究热点^[2-6]. 随着 80 年代大气化学和燃烧化学研究的迅速发展, 人们发现在燃烧体系中, NCO 自由基是含氮燃料氧化生成 NO_x 的最重要的中间物之一^[7]. 它还是氮氧化

* 国家自然科学基金(29973038, 10032050)、国家重点基础研究专项基金(G1999075304)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yangchen@ustc.edu.cn, cxchen@ustc.edu.cn 收稿日期: 2002-09-11; 修回日期: 2002-12-11.

物快速消除过程(RAPRENO_x)中关键的中间物^[8]。正是其重要性促进了对它的化学动力学过程的研究^[9-15]。Hancock 等人用红外多光子解离(IRMPD)光解 PhNCO 直接得到 NCO, 或光解 CH₂F₂ 得 CHF, 再与 NO 反应得 NCO, 并研究了基态 NCO 与 NO 的反应^[9,10]。Perry 用 248 nm 光解 HNCO 得到 NCO, 测得基态 NCO 与 H₂、NO 反应的绝对速率常数^[11]。Becher 小组通过 248 nm 光解 CINCO, 测得了基态 NCO 与 C₃H₄ 等不饱和碳氢化合物的双分子反应速率常数^[12]。Hershberger 研究组用 266 nm 光解 BrNCO 或 ICN/O₂ 体系产生 NCO, 研究了 NCO 与 NO_x 反应的产物分支比^[13]。Wategaonkar 利用 F 和 HNCO 反应产生 NCO, 测得了 NCO 与 C₂H₂ 等不饱和碳氢化合物及一些无机小分子的总包反应速率常数^[14]。Atakan 用 193 nm 光解 C₂N₂/O₂ 体系, 观测到 NCO 与 NO、O₂ 反应的温度效应^[15]。然而, 对 NCO 自由基的激发态的动力学研究还较少。Fernandez 等用 IRMPD 方法光解 PhNCO 产生 NCO, 通过激光诱导荧光的方法研究了 NCO(A²Σ⁺(000)) 被 O₂、N₂、NO、CO₂、N₂O 和 SO₂ 猝灭的速率常数^[16]。Baromavski 等测定了火焰成份 CH₄/O₂ 和 CH₄/空气对 NCO(A²Σ⁺) 的猝灭^[17]。

本文用 266 nm 激光光解 CHBr₃ 产生 CH 自由基, 在 N₂O 存在的条件下反应产生 NCO 自由基。然后用 438.6 nm 的染料激光激发至 A²Σ⁺ 态, 通过检测 NCO 自由基激发态的时间分辨荧光信号, 测得了室温下(298 K) 激发态 NCO 自由基被烷烃类分子猝灭的动力学结果, 获得了 NCO(A²Σ⁺) 的碰撞猝灭速率常数和相应的猝灭截面, 并对实验结果进行了分析。

2 实验

动力学实验装置由五部分组成, 分别为激光光源、时序控制系统、配气系统、反应系统、信号检测及处理系统。

本实验在不锈钢流动反应池中进行, 实验采用稳态流动法。气体的配制及流量的控制均与本实验室以前的工作相同^[18,19]。简言之, 母体分子和猝灭剂用高纯 Ar 气稀释, 按一定浓度要求事先分别配制并保存在 10 L 的贮气瓶中。实验时, CHBr₃/N₂O/Ar、猝灭剂分子/Ar 和纯 Ar 分三路流过反应池, 流量都由校正过的质量流量控制器(D07-7A/ZM 型,

北京) 控制并检测, 实验中保持 CHBr₃ 和 N₂O 的浓度及总压不变。Nd:YAG 激光器(New wave 公司)的四倍频输出(266 nm) 作为光解光源, 其单脉冲能量约为 5 mJ, 用一焦距为 50 cm 的石英透镜聚焦到反应池中央。反应生成的基态 NCO 由激发光激发至 A²Σ⁺ 态。激发光是 Nd:YAG 激光器(GCR-170 型, Spectra-physics 公司) 泵浦染料激光器(HD500 型, Lumonics 公司) 输出的 438.6 nm 激光。所用的染料为 Coumarin 120(422~459 nm)。光解光和激发光的重复频率皆为 10 Hz, 它们在反应池中共线但方向相反通过, 两束光间的时序由多通道数字延迟脉冲发生器(DG535) 控制。NCO(A²Σ⁺) 发出的荧光信号, 经截止滤色片(JB450, 透过波长 450~760 nm) 后由光电倍增管(PMT) 接收, 信号的接收方向与光解光及激发光相垂直, PMT 的输出电信号输入数字存储示波器(TDS380, Tektronix) 进行存储, 然后再输入计算机进行平均和处理。在实验中, 为改善信噪比, 一般经过 256 次激光脉冲平均。

实验中使用的 Ar(≥99.999%, 南京特种气体公司) 未经进一步纯化。CHBr₃(≥98.0%, 上海试剂一厂), N₂O(99.7%, 化工部光明化工研究所), 都在真空架上经减压去气和蒸馏纯化。猝灭剂除 CH₄ 为钢瓶气(99.99%, 成都华阳六菱化工厂) 外, 其余的烷烃均为分析纯试剂(≥99.0%), 配气之前也都在真空架上经减压去气和蒸馏纯化。

3 结果与讨论

3.1 NCO 自由基的产生

在 N₂O 存在下, 266 nm 激光光解 CHBr₃ 产生 CH 自由基。通过探测反应产物的激光诱导荧光光谱, 我们在 434.0~441.5 nm 得到了清晰的 LIF 激发谱(图 1)。根据 Dixon 的结果^[2], 可以确认是基态 NCO 的 LIF 激发谱。图 1 给出的低分辨谱是在光解光和探测光之间的延迟为 15 μs 时得到的。在该波长范围内和这样的延迟时间, 可以排除 CH 自由基的干扰。在总压为 2.49 kPa 的 Ar 载气中, CHBr₃ 为 3.6 × 10¹⁴ molec/cm³, N₂O 为 4.7 × 10¹⁵ molec/cm³。

266 nm 光解 CHBr₃ 生成 CH 自由基的机理已经非常清楚^[18], 而 N₂O 在 250 nm 处的吸收截面已经小至 10⁻²⁴ cm²/molec, 故在 266 nm 的激光下的光解可以不考虑^[20], 所以 NCO 只能是 CH 和 N₂O 体系的反应产物。但迄今为止, 只有 Nicole Hovda 等人

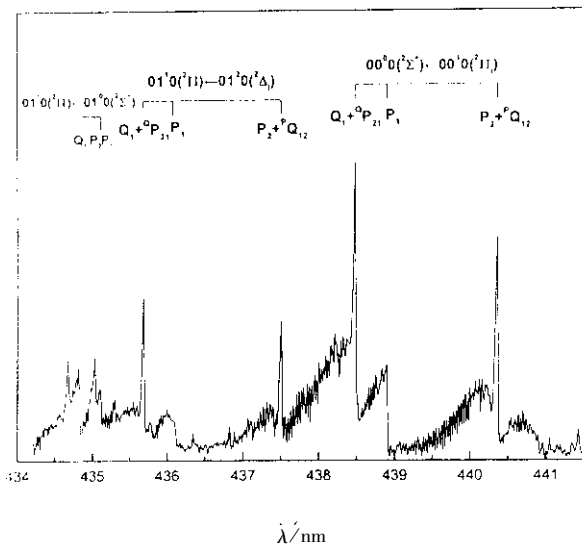


图1 NCO 自由基的 LIF 激发谱

2.49 kPa, 298 K, CHBr_3 和 N_2O 分别为 3.6×10^{14} 和 $4.7 \times 10^{15} \text{ molec/cm}^3$, 激发光与光解光延迟为 15 μs .

Fig. 1 NCO LIF spectrum

The spectrum was obtained at 15 μs after 266 nm photolysis of $3.6 \times 10^{14} \text{ molec/cm}^3$ CHBr_3 in the presence of $4.7 \times 10^{15} \text{ molec/cm}^3$ N_2O , 2.49 kPa, 298 K.

用激光光解/红外吸收光谱技术对 CH 与 N_2O 反应的通道进行了研究^[21], 他们仅探测到 $\text{HCN} + \text{NO}$ 和 $\text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$ 两个通道, 其分支比分别为 $(72 \pm 4)\%$ 和 $(28 \pm 4)\%$. 我们实验室最近用 G2MP2 方法对 CH 与 N_2O 反应体系进行了高级从头算^[22], 结果认为 CH 与 N_2O 反应直接生成 NCO 的通道存在很高的势垒. CH 与 N_2O 反应生成 NCO 的详细机理有待进一步进行研究. 虽然我们暂且不能确定 NCO 是 CH 与 N_2O 反应的直接产物还是间接产物, 但通过分析可以看出, NCO 自由基的产生方式并不影响我们对其猝灭速率常数的测量.

3.2 烷烃类分子对 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭

实验中 CHBr_3 和 N_2O 的浓度、光解光与探测光之间的延迟都固定不变, 总压保持在约 2.67 kPa, 探测光波长固定在 438.6 nm, 对应于 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+ (00^0) \leftarrow X^2\Pi_1(00^1))$ 跃迁的 Q 支. $\text{NCO}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_1)$ 时间分辨信号的数据处理方法同文献^[19]. 实验中, 测得的激发态 NCO 被烷烃类分子猝灭的荧光时间分辨谱, 以 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 作为猝灭剂存在为例, 如图 2 所示. 显然, $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 辐射的时间分辨信号呈单指数形式衰减, 即:

$$I = I_0 \exp(-k't) \quad (1)$$

式中 k' 为荧光衰减的准一级速率常数, 可以表示为:

$$k' = k_q[C] + \sum_i k_i[M_i] + k_f \quad (2)$$

第一项为猝灭剂对 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭; k_q 为猝灭速率常数; $[C]$ 为猝灭剂浓度; 第二项为“背景气”(包括 Ar、 CHBr_3 、 N_2O 、光解碎片和其它微量杂质分子)对 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭; “背景气”浓度分别为 $[M_i]$ 相应的猝灭速率常数为 k_i ; 第三项(k_f)为自发辐射速率常数. 在总压、 CHBr_3 和 N_2O 的浓度不变的条件下, 第二、三项的总贡献仅占 k' 的一小量, 且在实验中近似为常数, 这样 k' 对猝灭剂浓度 $[C]$ 成线性关系.

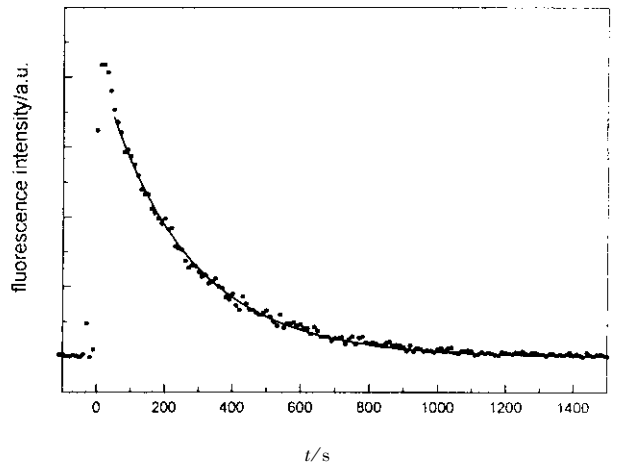


图2 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 被 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 猝灭时的典型时间衰减信号

Fig. 2 A typical LIF decay profile of the electronically excited NCO quenched by $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$

图 2 所示即为 NCO 被 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 猝灭时的时间分辨信号及其单指数拟合. 实点是实验数据, 实线部分是我们的拟合结果, 二者相符的很好. 在处理数据时, 我们通常由信号极大点延后 80 ~ 100 ns 作为拟合起点, 是为了消除由杂散光、 $\text{NCO}(X^2\Sigma^+)$ 的转动弛豫以及其它一些因素带来的干扰. 由图 2 的单指数拟合可以获得荧光衰减的准一级速率常数 k' , 将 k' 对 $[C]$ 作图, 再对其进行线性拟合, 其直线斜率即为 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+ (00^0))$ 态的猝灭速率常数 k_q . 作为例子, 我们仍给出猝灭剂为 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 时, k' 与 $[C]$ 的关系, 如图 3. 由猝灭速率常数 k_q , 我们可以通过下式计算得到猝灭截面

$$\sigma_q = k_q/V \quad (3)$$

式中, V 为碰撞对子之间的相对平均速率

$$V = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$$

k 为 Boltzmann 常数 ; T 为绝对温度 ; μ 为折合质量.

现将烷烃类分子对激发态 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭速率常数以及碰撞截面列于表 1 , 表中所列的误差皆为图 3 线性拟合的标准偏差.

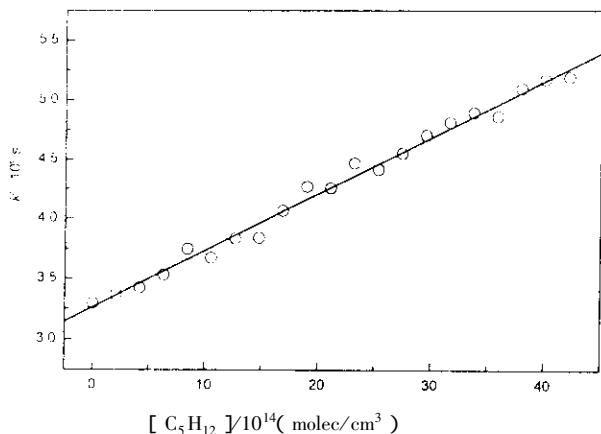


图 3 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 猝灭的准一级速率常数和 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 的浓度关系图

Fig. 3 Plot of the first-order rate constant for quenching of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ as a function of concentration of $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$

表 1 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 被烷烃类分子猝灭的速率常数和猝灭截面

Table 1 The summary of k_q and σ_q for collisional quenching processes of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ radicals by alkane molecules measured

Quencher	$k_q / (10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{molec} \cdot \text{s})$	$\sigma_q / 10^{-2} \text{ nm}^2$
CH_4	2.35 ± 0.14	31.85 ± 1.90
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	4.74 ± 0.11	97.19 ± 2.26
$c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	4.65 ± 0.12	97.96 ± 2.53
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	4.84 ± 0.21	102.36 ± 4.44
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	5.15 ± 0.19	111.51 ± 4.11
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	5.51 ± 0.26	121.53 ± 5.73

由表 1 可见 , 随着烷烃类分子中碳原子数的增加 , $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭速率常数及碰撞截面也增加 . 电子激发态 NCO 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 . 单就从测得的总包猝灭速率常数出发 , 我们还不能对其猝灭机制制作出全面准确的分析 , 但可以就此作出一些合理的推断 .

在物理猝灭方面 , 以 CH_4 为例 , 由于 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的激发能小于 3 eV , 而 CH_4 的第一电子激发能约为 8.5 eV , 远高于 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的激发能 , 因而不存在 $E-E$ 共振传能 , $E-T$

传能的几率也是很小的 , 其它的烷烃类分子也有类似的情况 , 所以比较大的能量转移应是 $E-V$ 能量转移 . 烷烃类分子为多原子分子 , 振动模越多 , 越容易发生能量转移过程 . 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 .

但从已获得的动力学数据看 , $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 与烷烃类分子的猝灭截面都较大 , 具有与“刚球碰撞模型”气动截面相当的数量级 . 而对这类碰撞对子 , 其物理猝灭的速率一般要小几个量级^[23] . 因此 , 我们有理由认为 , 烷烃类分子对 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭主要来自化学反应的贡献 . 从图 4 中可以看出 , 总体上 , 碰撞截面随猝灭剂分子中 C-H 键个数的增加而逐渐增加 . 而与 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 相比 , $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 虽然多了一个原子 , 但 $-\text{CH}-$ 基团并没有增加 , 猝灭截面基本相同 . 相对 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 与 CH_4 之间的增加值 , $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 与 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 之间的增加梯度显然较小 , 这很可能是由于位阻效应导致的 . 这意味着化学反应主要是发生在 C-H 键上 , 例如 $\text{NCO}(A)$ 从 C-H 键上抽氢 . 从化学猝灭来说 , 若不考虑空间位阻 , 烷烃分子中所有的 $-\text{CH}-$ 基团都具有近似相同的反应活性 , 故每增加一个 $-\text{CH}-$ 基团 , 反应截面会有一定的增加 . 若考虑到空间位阻效应随着分子体积的增加而增加 , 则反应截面的增加会有所减小 . 这些都能很好地解释我们实验数据的变化规律 .

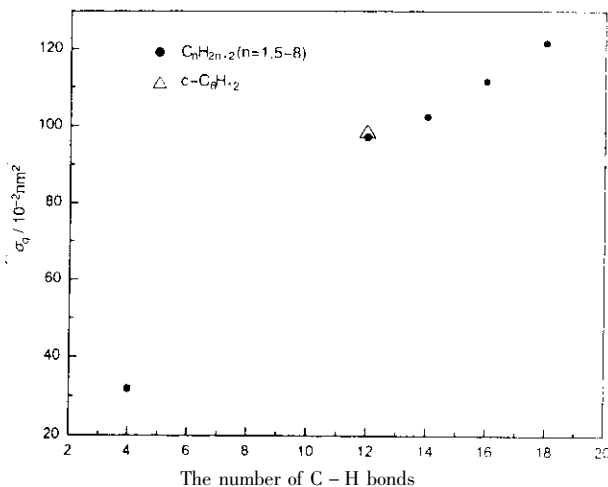


图 4 $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ 的猝灭截面和烷烃类分子中碳氢键个数的关系图

Fig. 4 The dependence of the experimental cross sections for quenching of $\text{NCO}(A^2\Sigma^+)$ by alkanes on the number of C-H bonds in alkane molecules

参 考 文 献

- [1] Holland R , Style D W G , Dixon R N , Ramsay D A. *Nature* , 1958 , **182** : 336
- [2] Dixon R N. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A* , 1960 , **252** : 165
- [3] Bondybey V E , English J H. *J. Chem. Phys.* , 1977 , **67** : 2868
- [4] Sullivan B J , Smith G P , Crosley D R. *Chem. Phys. Lett.* , 1983 , **96** : 307
- [5] Copeland R A , Crosley D R. *Can. J. Phys.* , 1984 , **62** : 1488
- [6] Dixon R N , Trenouth M J , Western C M. *Molec. Phys.* , 1987 , **60** : 779
- [7] Miller J A , Bowman C T. *Prog. Energy Combust. Sci.* , 1989 , **15** : 287
- [8] Miller J A , Bowman C T. *Int. J. Chem. Kinet.* , 1991 , **23** : 289
- [9] Hancock G , McKendrick K G. *Chem. Phys. Lett.* , 1986 , **127** : 125
- [10] Brownsword R A , Hancock G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1997 , **93** : 1279
- [11] Perry R A. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **82** : 5485
- [12] Becher K H , Geiger H , Schmidt F , Wiesen P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 1999 , **1** : 5305
- [13] Park J , Hershberger J F. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **97** : 13647
- [14] Wategaonkar S , Setser D W. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **97** : 10028
- [15] Atakan B , Wolfrum J. *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **178** : 157
- [16] Fernandez J A , Merelas I , Husain D , Sanchez Rayo M N , Castano F. *Chem. Phys. Lett.* , 1997 , **267** : 301
- [17] Baronavski A P , Owrusky J C , Pasternack L. *Chem. Phys. Lett.* , 1997 , **272** : 239
- [18] Chen C X , Ran Q , Yu S Q , Ma X X. *Chem. Phys. Lett.* , 1993 , **203** : 307
- [19] Gao Y D , Chen Y , Ma X X , Chen C X. *Chem. Phys.* , 2001 , **269** : 389
- [20] Hideo Okabe(冈田秀雄). Photochemistry of Small Molecules(小分子光化学) , Translated by Tang Guoqing(汤国庆) , Bai Yubai(白玉白) , Lu Zhigang(陆志刚). Jilin(吉林) : Jilin People 's Press(吉林人民出版社) , 1982. 261
- [21] Hovda N , Hershberger J F. *Chem. Phys. Lett.* , 1997 , **280** : 145
- [22] Liu Yunzhen(刘云珍) , Hu Changjin(胡长进) , Huang Cunshun(黄存顺) , Chen Yang(陈阳) , Chen Congxiang(陈从香). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报) , 2002 , **15** : 255
- [23] Schmidt R. *J. Phys. Chem.* , 1993 , **97** : 3658