

1003-7713/2004/03-225-8

综 述

时间分辨红外发射光谱法对自由基反应的研究

孔繁敖*, 董 锋

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 在过去的 15 年中, 傅立叶变换红外发射光谱法广泛应用于研究气相自由基反应. Sloan 首先研究了 $O(^1D)$ 的反应, 随后 Leone 和 Hancock 研究了 $O(^3P)$ 的反应. 此后, 孔繁敖和朱起鹤等研究了小自由基, 包括 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2H_3 、 C_2H_5 、 C_2H 、 C_3H_3 和 C_3H_5 与 O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 等分子的反应。在红外光谱中观察到各个反应的初生产物和初步反应通道, 和从头算的理论研究结合起来, 这些反应的机理已基本弄清。

关键词: 时间分辨; 红外光谱; 自由基反应; 气相

中图分类号: O644 文献标识码: A

The Studies of Free Radical Reactions

by Using Time-resolved FTIR Emission Spectroscopy

Kong Fanao*, Dong Feng

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

Abstract In the past fifteen years, free radical reactions in the gaseous phase have been widely studied by time-resolved fourier transform spectroscopy. Sloan *et al.* first investigated $O(^1D)$ reactions and then Leone and Hancock groups studied $O(^3P)$ reactions. Later, Kong, Zhu *et al.* investigated small radical, including CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_3 , C_2H_5 , C_2H , C_3H_3 and C_3H_5 , reacting with the molecules of O_2 , NO , N_2O , NO_2 . For each reaction, nascent products and primary channels are observed in the IR spectrum. Combining with *ab initio* theoretical investigations, the reaction mechanisms are almost understood.

Keywords Time-resolved, Infrared spectrum, Free radical reactions, Gaseous phase

1 引 言

气相化学反应有两类, 一类是单分子反应, 主要是分子的光分解或热分解; 另一类是双分子反应, 主要是自由基与分子(或另一自由基)发生化学反应. 认识自由基反应是化学动力学研究的基本内容. 双分子反应广泛地存在于燃烧、大气化学和环境污染过程中. 因此, 研究活泼的、常见的小自由基(包括非惰气原子)反应就成为一件很有意义的事情。

自由基反应的研究经历了几个阶段: 上世纪

60、70 年代用激波管和光吸收方法测量反应速率, 80 年代用激光诱导荧光或交叉分子束方法检测反应产物, 并且进一步确定反应通道和能量分布. 90 年代以后, 时间分辨傅立叶变换红外发射光谱(Time-resolved Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy, TR FTIR Spec.) 成为一种研究自由基反应很有效的实验方法. 它的优点是同时能检测多种反应产物, 并由此判断出基元反应通道. 还可以进一步用光谱拟合来确定产物的振动能分布. 它和上述激光诱导荧光和交叉分子束方法结合起来, 就能

基本上确定自由基反应的各种产物通道,从而了解反应的全貌.也在90年代,量子化学的普及,使得人们可以普遍计算反应的中间物和过渡态的能量和构型,勾画出反应历程的势能面.综合理论和实验的研究成果,可以使我们对自由基反应有具体而深刻的了解.可以说现在人们对重要的自由基反应已经有了全面的认识,丰富了化学反应动力学的内容.以TR FTIR 发射光谱方法检测自由基反应也有局限之处.第一,它只适合于研究高放热反应;第二,它只适合于小分子产物;第三,只适合于CO、CO₂、NO、OH等发射波长较短的产物.

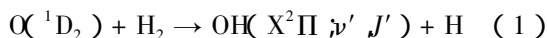
如果把氧原子也算作是自由基的话,那么世界上有四个小组用TR FTIR 发射光谱法研究了自由基反应.其中有三个小组主要研究氧原子的反应. Sloan 小组主要研究O(¹D)的反应. Leone 和 Hancock 两个小组主要研究O(³P)的反应.朱起鹤等于1990年在中国科学院化学研究所建立起激光光解/TR FTIR 光谱装置,后来孔繁敖和朱起鹤等用此装置研究分子自由基的反应,尤其是含碳氢的分子自由基跟O₂、NO、N₂O、NO₂等所发生的反应.这些反应也是燃烧及其污染形成的化学过程,有很重要的背景.本文即介绍上述四个小组用TR FTIR 光谱法研究自由基反应的结果.

时间分辨傅立叶变换红外发射光谱实验装置包括三个部分(见图1):脉冲激光器(此处为准分子激光器)、光化学反应室(包含能多次反射紫外激光和能高效聚集红外光的光学系统)和TR FTIR 光谱仪.光谱仪的时间分辨率可达3 μs,如果气压维持在10 Pa,光谱仪能分辨出平均二次碰撞的信号,并给出当时的红外发射光谱,由光谱峰可以指认初生产物,对光谱进行拟合可以确定振转能的分布.

2 氧原子的反应

2.1 O(¹D₂)+H₂ 反应^[1]

Sloan 小组最早在80年代初期将TR FTIR 方法和脉冲激光技术结合起来研究自由基反应动力学.先用紫外激光光解O₃,产生O(¹D₂),再和H₂反应:



Sloan 等人检测到初生反应产物OH($\nu \leq 4$)的振动能分布, $P(\nu = 1 \sim 4) = 0.29:0.32:0.25:0.13$. 根据实验得到的OH的振动和转动能分布, Sloan 等人认为,当O原子接近H₂分子时,发生“快速的”插入反应,形成中间体HOH,并在几个振动周期内迅速分

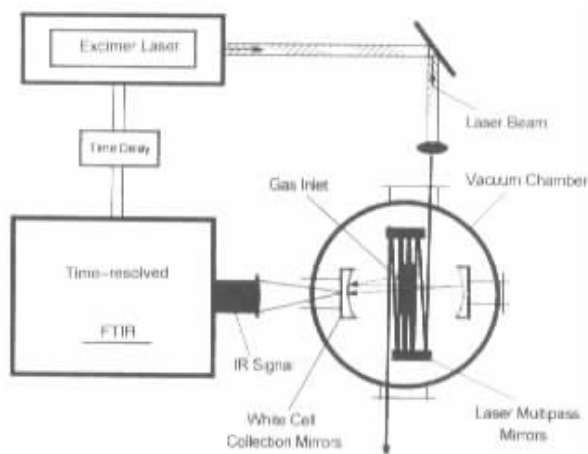


Fig. 1 Schematic diagram of the time-resolved FTIR emission spectrometer

The apparatus consists of three parts: an excimer laser, a reaction chamber and a TR FTIR spectrometer.

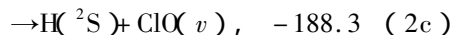
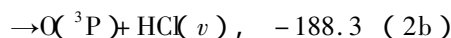
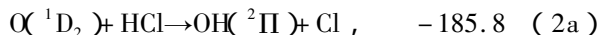
The laser beam is lightly focused by a cylinder lens and led into the chamber, and further reflected by a pair of mirrors. Another pair of gold concave mirrors (white cell) collect the IR emissions into the spectrometer.

解形成产物,释放出大量的能量,导致产物剧烈的振动激发.

2.2 O(¹D₂)+HCl 反应

O(¹D₂)与HCl的反应存在着三个反应通道:

$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



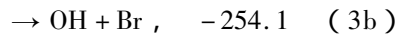
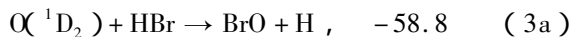
Sloan 观察到反应产物OH($\nu \leq 4$)和HCl($\nu \leq 5$)^[2],二者的振动激发剧烈,布居反转,并且有着十分相似的转动布居.实验测得OH与HCl产物通道的分支比大约为20:1. OH由反应通道(2a)产生,而振动激发的HCl由E-V传能通道(2b)产生.

2.3 O(¹D)+HBr 反应

Sloan 等人联合 Casavecchia 小组同时用交叉分子束方法和时间分辨红外发射光谱方法^[3],首次对O(¹D₂)+HBr反应动力学进行了详细的研究.

O(¹D₂)+HBr反应存在着两个反应通道:

$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



用分子束技术研究,发现在不同的碰撞能量下,产物BrO的角度分布在前后方向上基本是对称的,在向

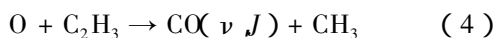
后的方向上略占优势. 从而推断反应(3a)存在两种反应机理, 其中主要的机理为 $O(^1D)$ 原子的插入反应, 形成一个长寿命的络合物; 其次是 $O(^1D)$ 原子直接夺取 Br 原子, 造成反方向的角分布略占优势. 采用红外发射光谱方法检测振动激发产物 OH, 观察到其振动量子数达到 $v=6$, 且布居反转. 根据检测结果, 他们给出反应(3a)/(3b) $\geq 0.167 \pm 0.07$. 此外, 他们还观察到 $HBr(v=1)$ 的红外发射信号, 其振动主要是由于 $OH(v \leq 6)$ 的 V-V 传能. 有趣的是 1986 年诺贝尔奖获得者 Lee 和 Polanyi 就是因为他们分别对分子束和红外光谱技术的贡献. 在这里我们再一次看到分子束技术和红外光谱发射技术结合起来对于分子反应动力学的重要贡献.

2.4 $O(^1D) + N_2O$ 反应^[4]

朱起鹤等人用 193 nm 的激光光解 N_2O , 产生 $O(^1D)$ 原子, $O(^1D)$ 又和 N_2O 分子反应, 生成 NO (v). 他们在 TR FTIR 光谱中观察到 $v \leq 11$ 的 NO, 振动温度达 9000 K, 与经典轨道计算的结果一致. 反应的过程是 O 原子直接撞击 NNO 一端的 N 原子而引起的.

2.5 $O(^3P) + C_2H_3$ 的反应

在 $O(^3P) + C_2H_3$ 反应的研究当中^[5], C_2H_3 自由基来自于 F 原子与乙烯的反应, $F + C_2H_4 \rightarrow HF + C_2H_3$. Sloan 小组观察到振动激发产物 CO ($v \leq 13$), 其振动布居是非统计模型分布. 产物 CO 产生于下面的反应,

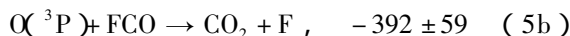
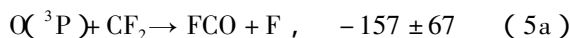
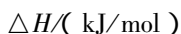


结合量子化学计算, 他们认为此反应机理应当是发生了直接反应, 而不是形成中间络合物.

2.6 $O(^3P) + CF_2$ 的反应

近些年来, 人们对含氟碳氢自由基反应给予了关注. 牛津大学 Hancock 小组利用时间分辨红外发射光谱技术研究了一系列含氟碳氢自由基, 如 CF_3 、 CHF 与 O_2 、 NO_2 、 NO 和 O 原子的反应. 通过对振动激发产物的检测, 给出初生产物的振动布居、反应通道的分支比及量子产率、反应的速率常数等数据. 实验中基态的 $O(^3P)$ 原子是通过微波放电的方法产生, 同时使用红外多光子解离(Infrared multiphoton dissociation, IR MPD)产生 CHF 、 CF_2 自由基.

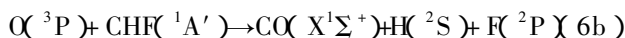
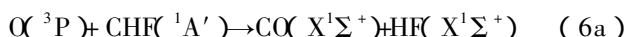
在 $O(^3P) + CF_2$ 的反应研究中^[6-8], Hancock 等人观察到振动激发产物 $CO_2(v_3)$, 他们推测它来自下面的连串反应:



产物 CO_2 振动能主要来自反应(5b)的放热, 部分来自(5a)反应产生的 FCO 的内能.

2.7 $O(^3P) + CHF$ 的反应

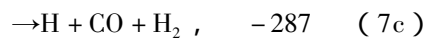
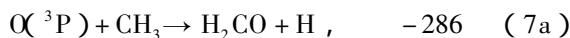
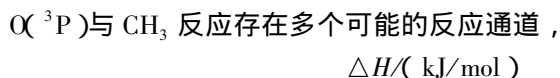
在 $O(^3P) + CHF$ 的反应研究中, 观察到振动激发产物 CO、 $HF^{(9,10)}$, 它产生的两个反应通道为:



他们在体系中加入 D_2 后观察到振动激发 DF, 证实了 F 原子的生成, 最终确定分支比为(6a):(6b) = 1.2:1.

2.8 $O(^3P) + CH_3$ 的反应^[11]

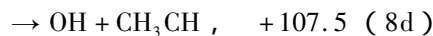
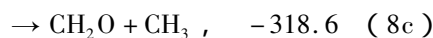
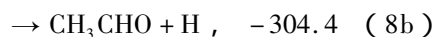
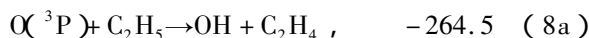
Leone 小组利用 TR FTIR 光谱技术研究了基态氧原子 $O(^3P)$ 与烷基的反应^[11-17].



对于热力学允许的反应通道(7a)和(7b)已经被许多的实验研究所证实, 而 Leone 等人首次观察到产生 CO 的反应通道(7c). 实验中使用 193 nm 激光光解 CH_3I (或 $(CH_3)_2CO$) 和 SO_2 混合气体, 同时产生 CH_3 和 $O(^3P)$ 自由基, 二者的比例为 1:15. 实验中观察到振动激发产物 $H_2CO(v_1, v_3)$ 和 $CO(v)$. CO 的振动激发达到 $v=8$, 拟合得到振动温度为(12700 \pm 1400)K. 他们排除多个可能发生的次级反应, 证明 CO 直接产生于反应通道(7c), 并估算分支比(7a):(7c)为 0.4.

2.9 $O(^3P) + C_2H_2$ 反应^[12,13]

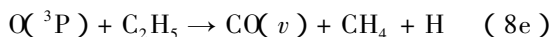
Leone 等人还研究了 $O(^3P)$ 与 C_2H_2 的反应, 检测到振动激发产物 $OH(v)$,



虽然产生 OH 的反应通道已经确认, 但 OH 振动能布居还是第一次被检测到. 最高振动量子数达到 $v=5$, 振动布居最大值在 $v=3$, 呈反转. 此外, OH 的振动布居与直接取氢反应 $H + Cl_2O$ 的产物 HCl 的

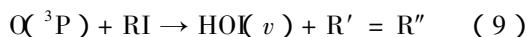
布居十分接近,都呈反转的布居形式.而与加成消除反应 $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5$ 的产物 HCl 有所不同^[14].据此,他们认为 OH 产生于直接取氢的反应机理.

由于没有理论计算的支持,他们对反应机理的探讨只能停留在定性探讨的水平上.有趣的是 Leone 等人还发现了产生 CO 的反应通道.观察到 CO 的振动达到 $v=9$,它可能来自下面的反应:



2.10 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{RI}$ 反应^[15,16]

Leone 等人发现除了含一个碳原子的 CH_3I 以外,所有含两个碳原子以上的无论是直链还是支链的碘代烷,如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$ 、 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ 和 $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ 等与基态 $\text{O}({}^3\text{P})$ 原子的反应都会产生 HOI 分子,



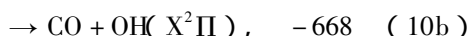
实验中,他们观察到 HOI (DOI) 的 ν_1 模 $\Delta v=1$ 和 $\Delta v=2$ 的振动,检测到 $2\nu_1 - \nu_1$ 转动分辨光谱,并通过光谱得到 HOI 的转动参数.理论计算表明,在 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的反应中 $\text{O}({}^3\text{P})$ 原子首先进攻 RI 分子的 I 原子,形成五员环中间体, $\text{H}-\text{O}$ 键在分解后强烈的收缩造成产物 HOI 的振动激发.气代实验证明了 HOI 中的 H 原子来自 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 的 $\beta\text{-C}$ 原子.

3 分子自由基的反应

气相反应大多数是自由基反应,其产物和机理大都不太清楚.90年代以来,孔繁敖研究小组选择了燃烧及 NO_x 形成中十几种最重要的小分子自由基,如 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2H 、 C_2H_3 、 C_3H_3 、 H 、 O 、 Cl 、 OH 、 HCO 等跟 O_2 、 NO 、 N_2O 或 NO_2 等发生的基元化学反应.用时间分辨红外发射光谱法进行了深入的研究,确认其主要的产物和通道.并以理论计算深入探讨了这些反应的机理.

3.1 CH 自由基的反应

CH 自由基是由 248 nm 激光光解 CHBr_3 产生. CH 与 O_2 的反应是强放热的反应,热力学允许的反应通道为:



实验中^[17]用 TR FTIR 光谱检测到产物 $\text{CO}(v)$,其振动量子数达到 $v=12$.振动温度为 $(14400 \pm 1400) \text{K}$,

平均振动能有 96.2 kJ/mol.最近,黄明宝等人在二重态势能面上的理论计算预言有大量 CO_2 生成^[18],在实验中也观察到产物 CO_2 .

当 CH 体系中加入 NO_2 时,在 TR FTIR 光谱图中(图 2),可观察到 NO 、 $\text{CO}(v \leq 3)$ 、 $\text{CO}_2(v_3)$ 、 $\text{HNO}(v_1)$ 和 OH 的红外荧光信号^[19,20].

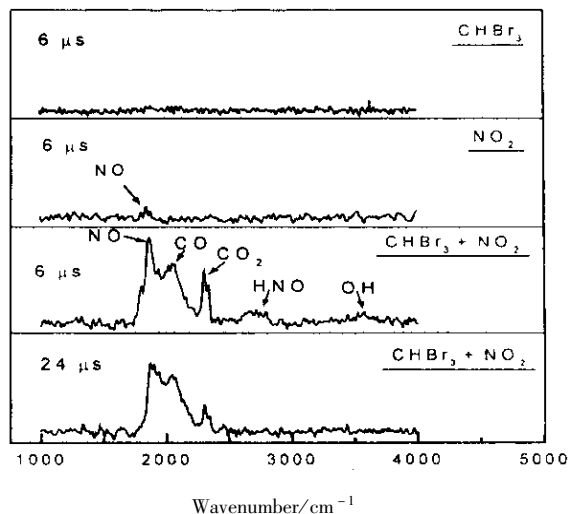
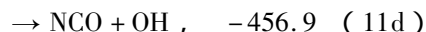
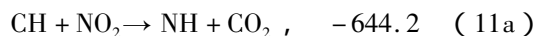


Fig. 2 The TR FTIR emission spectra for $\text{CH} + \text{NO}_2$ reaction recorded at different delay times after KrF laser firing. The spectra of the photolysis of (a) pure CHBr_3 (20 Pa), (b) pure NO_2 (90 Pa) at 6 μs , (c) CHBr_3 (20 Pa) and NO_2 (90 Pa) at 6 μs and 24 μs are shown in the figure.

CO 的信号比 NO 强 10 倍,因此,生成 $\text{HNO} + \text{CO}$ 是主要通道, $\text{HNO} + \text{NO}$ 是次要通道, CO_2 来自次级反应.

$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$



理论计算表明, $\text{CH} + \text{NO}_2$ 无势垒的反应为首先形成复合物 HCNOO ,经过多次的异构化,最终分解产生不同的产物.

3.2 CH_2 自由基的反应

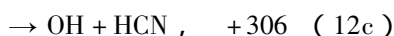
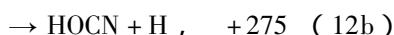
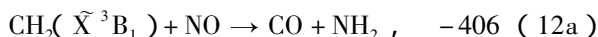
亚甲基 CH_2 是燃烧反应中重要的自由基之一,探索 CH_2 与其他小分子反应的机理对于建立正确的燃烧反应模型以及消除大气污染都有着重要的意义.孔繁敖等人利用时间分辨傅立叶红外发射仪在态-态水平上研究了 CH_2 自由基与 O_2 ^[21,22]、 NO ^[23,24] 和 N_2O ^[25,26] 的反应,观察到多个反应产物,

确定了反应通道,结合理论计算揭示反应机理.实验中分别用 308 或 351 nm 的激光辐照乙烯酮(CH_2CO),产生三重态 $\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1)$ 或单重态 $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1)$ 自由基.孔繁敖等人发现二者在反应产物、通道、机理方面都有差别. $\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1)$ 自由基与 O_2 反应有产物 CO 、 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 、 $\text{H}_2\text{CO}(\nu_1)$ 及 $\text{H}_2\text{O}(\nu_3)$ 的红外发射信号.而 $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1) + \text{O}_2$ 的反应,只观测到 CO 、 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 和 $\text{H}_2\text{CO}(\nu_1)$ 的红外发射.不仅如此,而且产物的振动激发也不同,说明这两种 CH_2 自由基反应的通道和机理不同.

$\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1)$ 与 O_2 的反应主要经过中间物的单重态势能面,最后由单重态甲酸 $\text{HCOOH}(\text{X}^1\text{A}_1)$ 解离生成 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; 而 $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1)$ 与 O_2 的反应主要经过中间物的三重态势能面,最终由三重态甲酸 $\text{HCOOH}(\text{A}^3\text{A}_1)$ 解离生成自由基产物 $\text{H} + \text{CO} + \text{OH}$ 或 $\text{CO}_2 + 2\text{H}$. 至于另一生成甲醛的通道则是经过三重态中间物过氧化亚甲基 CH_2O_2 , 后者解离生成甲醛.为了进一步验证上述机理,他们又分别用 248 和 193 nm 的激光分解甲酸分子,使之分别在单重态或三重态上分解,再以时间分辨红外光谱检测,将此光谱和 $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 光谱比较,支持了上述 $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 的反应机理^[27,28].

无论在 $\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1) + \text{NO}$ 或者在 $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1) + \text{NO}$ 的反应中,他们都观察到 CO 、 OH 、 NH_2 和 $\text{HOCN}(\text{HNCO})$ 等初生产物,确定了下面反应的存在:

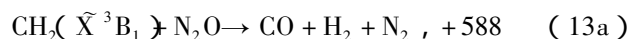
$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$



再以量子化学计算确定反应中间物都经历了 CNO 成环和开环过程.

$\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1) + \text{N}_2\text{O}$ 的反应发现了新的反应产物 CO 、 NO 和 HCN , 确定了反应通道:

$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$

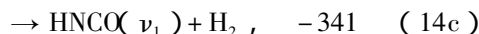
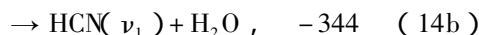
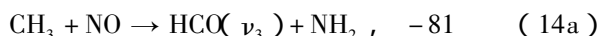


3.3 CH_3 自由基的反应

甲基是燃烧中最重要的自由基之一.在对 $\text{CH}_3 + \text{NO}$ 的研究中^[29],孔繁敖等人观察到初生产物 HCO 、 HCN 、 HNCO 和 NH_2 , 表明了下列反应通道的

存在:

$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$



其中主要反应通道 $\text{HCO} + \text{NH}_2$ 是第一次被实验证实.理论计算表明,在单重态势能面上进行的反应(14b)最容易发生,而在三重态势能面上(14a)的通道最具优势.

3.4 烯烃自由基(C_2H_3 和 C_3H_5)的反应

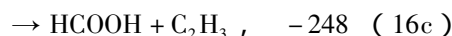
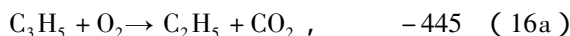
乙烯基(C_2H_3)是最简单的烯烃自由基,最近,孔繁敖小组对 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ 的反应进行了深入细致的研究^[30,31],利用时间分辨傅立叶红外发射光谱的方法检测到 $\text{H}_2\text{CO}(\nu_1)$ 、 $\text{HCO}(\nu_1, \nu_3)$ 、 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 等初生态反应产物,确定了反应通道,首次观察到 $\text{CO}_2 + \text{CH}_3$ 反应通道,

$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$



在对丙烯基(C_3H_5)和氧反应的研究中^[32]检测到基元反应产物 $\text{HCO}(\nu_1, \nu_3)$ 、 $\text{HCOOH}(\nu_1)$ 、 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 和 $\text{CH}_3\text{CHO}(\nu_2)$, 确定了下列反应通道:

$$\Delta H/(\text{kJ/mol})$$



两个烯烃自由基与 O_2 的反应有相同的产物 CO_2 、 HCO 和 CO . 另一产物乙醛(CH_3CHO)与甲醛(H_2CO)也相类似,说明这两个反应有相似的机理.深入的理论研究表明,在反应过程中形成一系列 CCO 三元环结构的中间体,使 $\text{C}=\text{C}$ 双键弱化成为单键.揭示了烯烃反应的本质^[33].

此外,在 $\text{CH}_2\text{H}_3 + \text{NO}$ 的反应中^[34],他们首次观察到 H_2CO 和 HCN 等产物,确定了反应通道(17)的存在:



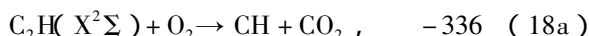
$$\Delta H = +36 \text{ kJ/mol}$$

3.5 炔烃自由基(C_2H 和 C_3H_3)的反应

炔烃自由基在贫氧燃烧中是十分重要的中间体,特别是在烟炱的形成过程中扮演着重要的角色.在对乙炔自由基(C_2H)与 O_2 反应的研究中,孔繁敖小组利用时间分辨红外发射光谱的方法观察到反应产物 $\text{CO}(\nu \leq 10)$ 和 $\text{CO}_2(\nu \leq 3)$ ^[35], 确定基元反应通

道为:

$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



光谱拟合得到产物 CO 和 CO₂ 的振动布居及产量比(图3),从而确定了反应通道的分支比为 9/1. 理论计算的结果表明, HCO + CO 反应通道的势垒较低,与实验观察相一致,从而确定反应 HCO + CO 的通道为主要反应通道.

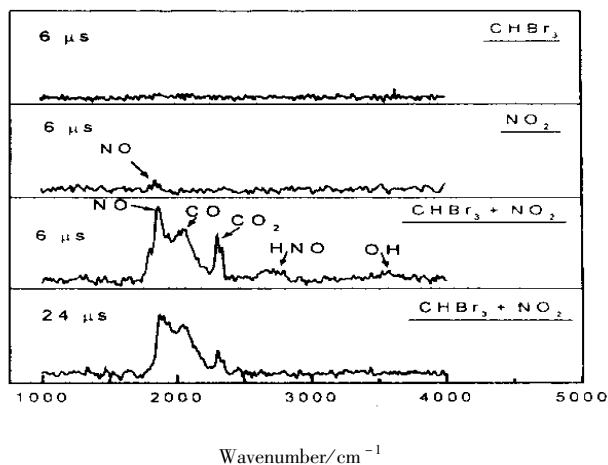
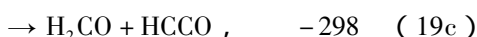


Fig. 3 The simulation of the CO and CO₂ spectra

The solid line is the observed spectrum for the C₂H + O₂ reaction at 5 μs. The dotted lines are the simulated results and the dashed lines are the simulated single ro-vibrational transitions. In the simulation, the rotational population is assumed to be thermalized with a temperature of 350 K.

在对丙炔基(C₃H₃)和氧气反应的研究中^[36],他们利用时间分辨红外发射光谱仪检测反应产物,首次观察到振动激发的初生产物 HCO、CO、CO₂ 和 HCCO. 确定了反应通道为:

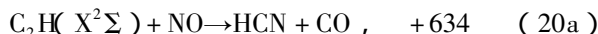
$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



CO(*v*)的振动温度为(4300 ± 200)K. CO₂的 *v*₃ 模最高振动达到 *v* = 6, 布居甚至反转. 他们还进行了理论计算,分析了反应的机理. O₂ 分子与 C₃H₃ 自由基反应的过程中形成一个环状结构的络合物,削弱了 O = O 双键. 最有利的反应是势垒较低的通道(19a)和(19b). 而反应通道(19c)和(19d)为高温反应. 加入氙气的“冷却”实验证实了上述反应的机理.

在 C₂H + NO 反应的研究中,首次观察到初生产物 CO(*v*), HCO(*v*₁, *v*₂), HNC(*v*₃)和 HCN(*v*₃). CO 振动布居 *P*(*v* = 1 ~ 4) 为 1.0、0.34、0.32 和 0.06. 根据产物的观察确定基元反应通道为:

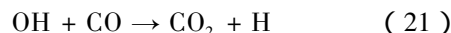
$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



他们将实验结果与理论计算相比较,认为反应为络合-分解机理,通过四员环分解成最终产物,其中无势垒的反应路径 HCN + CO 为主要通道.

3.6 OH 自由基的反应^[37]

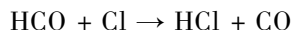
OH 自由基与 CO 的反应被称为燃烧化学中第二重要的反应,长期以来吸引了大量理论和实验研究. 最近,孔繁敖小组用 TR FTIR 光谱法深入地研究了 OH + CO 的反应,



首先他们观察到了产物 CO₂ 的非对称伸缩振动(*v*₃)的激发. 而且光谱拟合给出 CO₂ 振动布居与 Schatz 等人用全量子化学计算该反应的中间体 HOCO 解离动力学得到的布居结果很好地吻合. 其次,观察到逆反应产物 CO, 逆正反应速率之比为 11, 与包含有氢原子隧穿效应的理论预测一致.

3.7 HCO 自由基的反应

孔繁敖小组在理论和实验方面对自由基-自由基反应 HCO + Cl 进行了详细的研究,观察到振动激发的产物 CO(*v* ≤ 4), 确定了反应通道为:

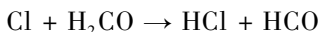


用量子化学计算其势能面,确定 HCO + Cl 的反应机理为络合-消除机理^[38].

他们对 HCO 自由基与 NO 的反应,在理论和实验方面也进行了研究. 实验中观察到初生的振动激发产物 CO(*v* ≤ 2)和 HNO(*v* ≤ 2). 实验结果表明,此反应存在一定的势垒. CO 和 HNO 的产生依赖于反应物的平动能. 量子化学计算表明,反应可以在单重态势能面发生. 反应的第一步(HCO + NO → O(C(H)NO))是一个无势垒的络合过程, H 原子由 C 迁移到 N 原子上则是一个高势垒的反应^[39].

3.8 Cl + H₂CO 自由基的反应

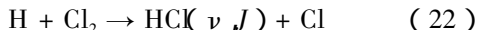
氯原子与甲醛的反应速度非常快,对于消除 Cl 原子保护臭氧层扮演着重要的角色. 通过 TR FTIR 发射光谱观察到初生产物 HCO(*v*₁, *v*₃)和 HCl(*v* = 3). 结合理论计算确定反应的主要通道为:



揭示了周边去氢的反应机理,反应过程几乎无势垒,很好地解释了此反应为快反应,且反应速率常数与温度无关的性质^[40]。

3.9 其它自由基的反应

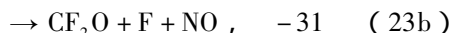
3.9.1 H + Cl₂ 反应: Sloan 等人还利用 TR FTIR 光谱方法研究了 H + Cl₂ 反应^[41]。实验中用 193 nm 激光光解 H₂S 产生具有较高平动能的 H 原子(2.3 eV),与 Cl₂ 发生碰撞反应:



实验中检测到单次碰撞条件下 HCl 的转动分辨光谱,其振动量子数达到 $v=8$, 振动布居 $P(v=1 \sim 8) = 1.0/0.84/0.74/0.59/0.34/0.24/0.17/0.13$ 。产物 HCl 的转动并不剧烈。振动和转动能占可资用能的比例分别为 0.19 和 0.10。说明反应势垒最低的路径应当形成线性结构中间体。由于没有相应的理论支持,对反应的机理没有清晰的阐述。

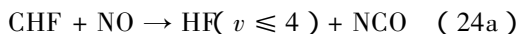
3.9.2 CF₃ 自由基与 NO₂ 的反应存在着两个通道,

$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



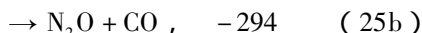
CF₃ 自由基可由 248 nm 激光光解 CF₃I 产生。Hancock 等人在实验中观察到产物 CF₂O 和 FNO 的时间分辨红外发射光谱^[42-44]。根据产物 CF₂O 的生成速率得到反应速率常数为 $k_{295} = (1.7 \pm 0.26) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule s}$ 。又测出室温下速率常数 k 随体系的压力(0.2 ~ 14.6 kPa)无明显变化。确定反应通道(23a)为主要通道(~95%)。

在 CHF + NO 反应的研究中^[45],他们观察到产物 HF($v \leq 4$),并通过加入 D₂ 产生振动激发的 DF 来检测产物 F 原子。给出反应通道的分支比(24a):(24b)为 0.6:0.4。



在 NO + NCO 的反应研究中^[46],他们检测到高振动激发产物 CO₂ 及 N₂O 的 $v_3 = -1$ 的振动。它们分别产生与两个竞争的反应通道,

$$\Delta H / (\text{kJ/mol})$$



反应通道的分支比(25a):(25b)=0.56:0.44。

3.9.3 NH₂ + NO 反应^[47]: NH₂ + NO 反应具有多个反应通道, Leone 等人在实验中检测到激发态

NH₂($\tilde{A}_2A_1, \nu_1, \nu_3$), NO(v), N₂O 和 H₂O(ν_3) 的红外发射光谱。振动激发的 NO 产生于激发态的 NH₂(\tilde{A}_2A_1) 的直接传能, N₂O 产生于 NH₂(\tilde{A}_2) 与 NO 的反应,而 H₂O 是基态的 NH₂(X) 与 NO 反应生成的。

参 考 文 献

- [1] Aker P M, Sloan J J. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**: 1412
- [2] Kruus E J, Niefer B I, Sloan J J. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 985
- [3] Balucani N, Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G, Kruus E J, Sloan J J. *Canada Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chemie*, 1994, **72**: 888
- [4] Xuebin Wang, Hongzhi Li, Qihe Zhu, Fanao Kong, Huanggen Yu. *J. Chin. Chem. Soc.*, 1995, **42**: 399
- [5] Donaldson D J, Okuda I V, Sloan J J. *Chem. Phys.*, 1995, **193**: 37
- [6] Hancock G, Heard D E. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 1991, **87**: 1039
- [7] Hancock G, Heard D E. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 1991, **87**: 1045
- [8] Hancock G, Heard D E. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **158**: 167
- [9] Heard D E, Brownsword R A, Weston D G, Hancock G. *Applied Spectroscopy*, 1993, **47**: 1438
- [10] Brownsword R A, Hancock G, Heard D E. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 1991, **87**: 2283
- [11] Seakins P W, Leone S R. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4478
- [12] Reid J P, Marcy T P, Kuehn S, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 4572
- [13] Lindner J, Loomis R A, Klaassen J J, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**: 1944
- [14] Seakins P W, Woodbridge E L, Leone S R. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 5633
- [15] Loomis R A, Klaassen J J, Lindner J, Christopher G, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 3934
- [16] Klaassen J J, Lindner J, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 7403
- [17] Ren Li (任丽), Kong Fanao (孔繁敖). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2003, **48**: 1225
- [18] Huang M B, Chen B Z, Wang Z X. *J. Phys. Chem.*, 2002, **106**: 5490
- [19] Ren L, Kong F. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 9499
- [20] Ren Li (任丽), Kong Fanao (孔繁敖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 81

- [21] Su Hongmei , Mao Wentao , Kong Fanao. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **322** : 21
- [22] Su Hongmei (苏红梅) , Mao Wentao (毛文涛) , He Yong (何勇) , Xu Lijin (徐立进) , Sun Ya (孙亚) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 1998 , **14** : 597
- [23] Su Hongmei , Kong Fanao. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 1885
- [24] Yang Jixin (杨继新) , Su Hongmei (苏红梅) , Mao Wentao (毛文涛) , Zhong Puxian (钟普贤) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 1999 , **15** : 643
- [25] Su Hongmei , Yang Jixin , Zhong Jinxian , Kong Fanao. *Chem. Phys. Lett.* , 1999 , **303** : 526
- [26] Su Hongmei (苏红梅) , Wu Chengyin (吴成印) , Yang Jixin (杨继新) , Zhong Puxian (钟普贤) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 1999 , **15** : 560
- [27] Su Hongmei , He Yong , Kong Fanao. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 1891
- [28] Su Hongmei (苏红梅) , Yang Jixin (杨继新) , Zhong Puxian (钟普贤) , Kong Fanao (孔繁敖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1999 , **12** : 519
- [29] Wang Hui (王惠) , Lu Zhou (陆洲) , Kong Fanao (孔繁敖). *Chin. Chem. Lett.* , 2001 , **12** : 971
- [30] Wang Hui , Wang Baoshan , He Yong , Kong Fanao. *J. Chem. Phys.* , 2001 , **115** : 1
- [31] Wang Hui (王惠) , Liu Jianxun (刘建勋) , Wang Baoshan (王宝山) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 2000 , **16** : 674
- [32] Dong Feng , Kong Fanao. *Chinese Science Bulletin* , 2003 , **48** : 1
- [33] Mebel Am , Diau E W G , Lin M C , Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.* , 1996 , **118** : 9759
- [34] Feng Wenhui (冯文辉) , Wang Baoshan (王宝山) , Wang Hui (王惠) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 2000 , **16** : 776
- [35] Feng Dong , Sufan Wang , Fanao Kong. *J. Phys. Chem. A* , 2003 , **107** : 9374
- [36] Su Hongmei , Yang Jixin , Ding YiHong , Kong Fanao. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **326** : 73
- [37] Ren Li (任丽) , Kong Fanao (孔繁敖). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) , 2002 , **18** : 486
- [38] Zhangwang Qu , Feng Dong , Qiyuan Zhang , Fanao Kong. *Chem. Phys. Lett.* , 2004 , **386** : 384
- [39] Dong Feng (董锋) , Lu Zhou (陆洲) , Kong Fanao (孔繁敖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 641
- [40] Feng Dong , Qu Z W , Zhang Q Y , Kong Fanao. *Chem. Phys. Lett.* , 2003 , **371** : 29
- [41] Berg P A , Sloan J J. *J. Chem. Phys.* , 1994 , **100** : 1075
- [42] Breheny C , Hancock G , Morrell C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2000 , **2** : 5105
- [43] Oum K W , Hancock G. *J. Phys. Chem. A* , 1997 , **101** : 2634
- [44] Breheny C , Hancock G , Morrell C. *Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* , 2001 , **215** : 305
- [45] Brownsword R A , Hancock G , Oum K W. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 4840
- [46] Brownsword R A , Hancock G. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* , 1997 , **93** : 1279
- [47] Marcy T P , Heard D E , Leone S R. *J. Phys. Chem. A* , 2002 , **106** : 8249