

CH(A²Δ) 自由基被醇类分子猝灭动力学的 温度效应研究

陈从香* 王非 陈益新 冉琴 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要 用 266nm 激光光解 CHBr₃ 产生 CH 自由基, 利用精密控温仪控制反应温度, 测定 CH(A→X) 荧光的时间分辨信号, 测量了 290K 至 653K 范围内 CH(A) 被乙醇、丙醇、丁醇猝灭的速率常数, 利用修正的碰撞配合物模型, 定性解释了在多极吸引势与活化势垒的双重影响下, 猝灭截面与温度间的关系.

关键词 CH(A), 醇类分子, 猝灭, 碰撞配合物模型, 温度效应

CH 是一种非常活泼的自由基, 它对于燃烧、放电和星球大气研究均有重要意义^[1,2]. 由于其结构的简单和具有代表性, 也是理论研究的重要对象. 在室温下, 对电子激发态 CH 自由基的猝灭动力学研究已比较充分. 我们实验室对 CH(A²Δ), CH(B²Σ⁻), CH(C²Σ⁺) 的猝灭动力学研究, 已作了很多工作. 其中在室温下, 已获得 CH(A, B, C) 态被醇类、烷烃、卤代烷烃、CS₂, O₂, Ar, (CX₃)₂CO, CF₃COOX, CXCl₃ (X=H, D) 的猝灭速率常数^[3,4]. 但迄今为止, CH 自由基猝灭过程的温度效应却研究较少. Crosley^[5] 等人利用脉冲 CO₂ 激光闪光加热的方法研究了 1000K 以上电子激发态 CH(A) 的猝灭, Heinrich^[6] 等人对 Crosley 的方法进行了改进, 研究了室温至 1000K 的 CH(A) 猝灭的温度效应. 他们利用脉冲 CO₂ 激光加热反应体系, 在一定的延时后, 用 ArF 准分子激光光解母体分子产生 CH(A) 自由基. 通过控制两束激光的时间间隔来控制体系的温度. 在不同的延时 Δt 下, 测定 CH(A→X) 荧光色散谱, 用转动分辨的光谱拟合法来确定体系的温度(假设体系已达到平衡分布). 这种方法测定的温度误差较大, 低温范围内为 ±50K, 1000K 时为 ±100K.

猝灭速率常数温度关系研究表明^[7], 与激发态 NH, OH, PH 不同的是, CH 猝灭时, 在碰撞对分子间, 除存在各向异性的吸引势外, 还存在排斥势或位垒. 我们在研究室温下 CH(A) 被烷烃分子猝灭时^[4], 对碰撞配合物模型进行了改进, 引入了活化位垒作为可调参数, 本文利用电炉加热和精密控温仪控制温度, 在 290~653K 范围内, 测定了 CH(A) 被醇类分子猝灭的速率常数, 利用改进的碰撞配合物模型进行拟合, 估算出活化位垒的数值.

1 实验

实验装置在前文中已作过详细描述^[3], 但反应是在文献[8]使用的反应器中进行的. 现简

* 男, 56 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1996-04-01, 国家自然科学基金资助课题(29473128)

介如下:实验中用稳态流动法,气体配制及流量控制均与以前工作相同^[3,4],腔内气体总压保持在 3465.8 ± 266.6 Pa. 用四倍频 YAG 激光 266nm 光解母体分子 CHBr_3 产生 $\text{CH}(\text{A})$ 自由基, $\text{CH}(\text{A})$ 的荧光用波长为 430 ± 10 nm 的干涉滤光片分光后被光电倍增管接收. 可以认为光电倍增管接收的是 $\text{CH}(\text{A})$ 态的全部荧光. 光电倍增管输出时间分辨信号由数字存储示波器记录,并由接口输入计算机进行平均和数据处理.

实验中使用的反应器在文献[8]中作过详细描述. 腔体可以在室温至 700K 范围内进行调节. 腔体用电炉加热,用事先校准过的热电偶和恒温仪实现自动控温,控温精度可达 $\pm 1^\circ\text{C}$.

我们以 30°C 左右为间隔,测量了 290~653K 范围内 $\text{CH}(\text{A})$ 的猝灭速率常数. 实验中时间分辨信号均平均 30 次,并扣除本底以提高信噪比和消除杂散光的影响. 数字存储示波器由 YAG 二倍频 532nm 激光触发. 实验中用 Ar 气(99.999% 武钢氧气厂)为钢瓶气,未经进一步纯化. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (分析纯), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (分析纯), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (分析纯 $\geq 98\%$), CHBr_3 (分析纯)同前文[4].

2 结果

典型的 $\text{CH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 荧光时间分辨信号及其半对数关系示于图 1,半对数图上直线斜率的绝对值为 $\text{CH}(\text{A})$ 荧光衰减的准一级速率常数 k_1 . 在同一温度下,不同猝灭剂浓度的准一级衰减速率常数对浓度作图(见图 2),其直线斜率即为该猝灭剂对 $\text{CH}(\text{A})$ 的猝灭速率常数 k . 测得的结果列于表 1,表中误差为图 2 作线性拟合的标准偏差的两倍. 猝灭截面 σ_{ex} 由下式求得 $\sigma_{\text{ex}} = k\bar{v}^{-1}$ 式中 \bar{v} 为碰撞对子间的平均相对运动速度. σ_{ex} 的数值也一并列入表 1.

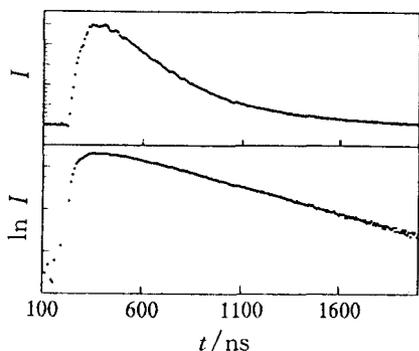


图 1 $\text{CH}(\text{A})$ 被 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 猝灭的 $\text{CH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 荧光信号及半对数图

$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}] = 9.96 \times 10^{14}$ 分子/立方厘米, $T = 473\text{K}$

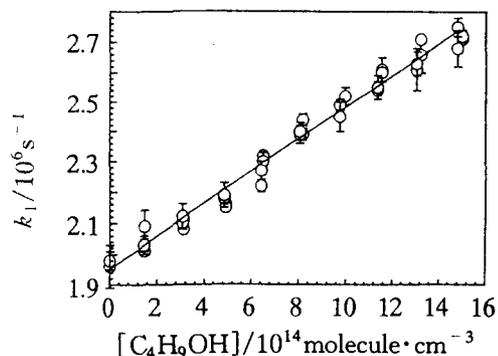


图 2 473K 时, $\text{CH}(\text{A})$ 被 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 猝灭的一级速率常数对 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]$ 浓度图

现将 σ_{ex} 用改进的碰撞配合物模型计算的碰撞配合物生成截面 σ_{cf} 与温度的关系示于图 3.

从图 3 可以看出,猝灭截面都有随温度升高,先下降后上升的趋势. 我们分别用 $\sigma = A_1 \exp(-E_1/RT) + A_2 \exp(-E_2/RT)$ 及 $\sigma = A(T/K)^n \exp(-E/RT)$ 进行了拟合,其中 $A_1, E_1,$

表 1 CH(A²Δ)被醇类猝灭的速率常数及截面(误差为标准偏差的两倍,
速率常数 k 的单位为 $10^{-10}\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 截面 σ 单位为 10^{-2}nm^2)

T/K	C ₂ H ₅ OH			C ₃ H ₇ OH			C ₄ H ₉ OH		
	k	σ_{ex}	σ_{cl}	k	σ_{ex}	σ_{cl}	k	σ_{ex}	σ_{cl}
285	3.52±0.30	45.5±3.9	54.96						
289				4.68±0.17	61.2±4.5	76.52			
297	3.62±0.28	45.9±3.5	54.01				4.57±0.34	61.0±4.5	88.25
323	3.68±0.30	44.7±3.6	51.80	4.47±0.21	55.9±5.2	75.19	4.96±0.42	63.0±5.3	88.03
353	3.33±0.32	38.7±3.7	50.37	4.24±0.21	50.7±5.0	74.52	4.03±0.36	49.0±4.4	88.00
383	3.24±0.24	36.1±2.7	49.51	4.15±0.21	47.6±4.8	74.14	4.25±0.22	49.6±2.6	88.10
413	3.33±0.24	35.8±2.6	49.02	4.04±0.14	44.6±3.1	73.94	4.15±0.32	46.6±3.6	88.27
443	3.17±0.20	32.9±2.1	48.82	3.90±0.20	41.6±4.3	73.87	4.78±0.14	51.9±1.5	88.49
473	2.92±0.14	29.3±1.4	48.81	3.96±0.13	40.9±2.7	73.90	5.15±0.24	54.1±2.5	88.73
503	2.96±0.16	28.8±1.6	48.94	4.12±0.12	41.2±2.4	73.99	4.76±0.32	48.5±3.6	88.98
533	3.52±0.26	33.3±2.5	49.16	4.29±0.25	41.5±5.8	74.13	4.70±0.28	46.5±2.8	89.24
563	3.59±0.28	33.0±3.5	49.46	4.44±0.30	42.0±5.7	74.29	5.34±0.32	51.4±3.1	89.50
593	3.73±0.42	33.4±3.8	49.80	4.97±0.27	45.8±5.0	74.47	5.36±0.54	50.3±5.1	89.75
623	4.13±0.36	36.1±3.1	50.18	5.67±0.34	51.0±6.1	74.66	5.54±0.22	50.7±2.0	90.00
653							5.93±0.54	53.0±4.8	90.24

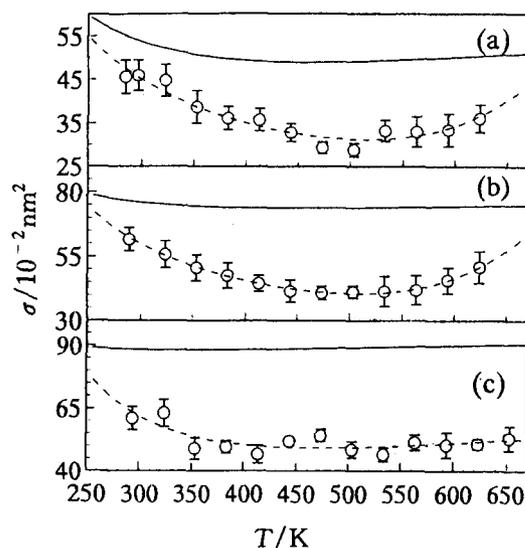


图 3 CH(A)被醇类猝灭的猝灭截面对温度的关系图
(a)C₂H₅OH, (b)C₃H₇OH, (c)C₄H₉OH.

其中实线代表用修正的碰撞配合物模型的

理论计算结果, 虚线代表实验结果对双指数公式的拟合结果

A_2, E_2, A, E 均为常数, 拟合出的各参数列于表 2, 其中双指数拟合效果较好, 将其拟合结果用虚线示于图 3.

表 2 猝灭截面对 $\sigma = A(T/K)^n \exp(-E/RT)$ 与 $\sigma = A_1 \exp(-E_1/RT) + A_2 \exp(-E_2/RT)$ 拟合参数

猝灭剂	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH
$\ln(A/10^{-2}\text{nm}^2)$	-8.3 ± 6.6	-14.0 ± 12.5	-8.3 ± 6.8
n	1.6 ± 0.8	2.5 ± 0.6	1.7 ± 0.6
$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-6.9 ± 2.8	-10.0 ± 2.0	-6.8 ± 2.3
$\ln(A_1/10^{-2}\text{nm}^2)$	12.6 ± 14.6	11.7 ± 11.5	2.4 ± 3.5
$E_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	55.0 ± 44.0	46.0 ± 4.5	-4.0 ± 6.4
$\ln(A_2/10^{-2}\text{nm}^2)$	19.0 ± 3.0	3.0 ± 0.3	4.5 ± 4.7
$E_2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1.9 ± 0.4	-2.7 ± 0.0	6.1 ± 14.5

3 讨论

我们曾在室温下测定过醇类分子对 CH(A) 猝灭的速率常数^[9]. 这次测定的结果比文献 [9] 的数据小 30% 左右. 这个误差尚难以从实验上给出准确的解释, 两次实验的不同之处是文献 [9] 中测定的主要是 CH(A→X) 发射的 Q(0,0) 带头, 这次测定的是 CH(A→X) 的全部发射, 所以信号更强些, 可能误差要小一些.

实验结果表明, CH(A) 被乙醇、丙醇、丁醇的猝灭截面随温度升高表现出先下降再升高的趋势, 既不符合 Arrhenius 关系 (随温度升高而上升, 由反应位垒控制), 也不符合简单的碰撞配合物模型^[10] (单调下降, 由多极吸引势控制). 参考文献 [4, 5] 指出, 这是由于多极吸引势及反应势垒共同作用的结果. CH(A) 与猝灭剂之间的吸引势包括偶极—偶极, 偶极—四极, 偶极—诱导偶极相互作用和色散力四种分子间作用力, 而在形成碰撞配合物时存在一排斥位垒 E_a , 这时碰撞对子间的有效作用势为:

$$V_{\text{eff}}(r) = Eb^2/r^2 - C_3/r^3 - C_4/r^4 - C_6/r^6 - C_8/r^8 + E_a$$

其中 E 为动能, b 为碰撞参数, C_3, C_4, C_6, C_8 为常数, r 为碰撞对子间距离. 采用取向平均方法^[4, 10] 计算了碰撞配合物生成截面 σ_{cf} , 结果列于表 1 并示于图 3. 现就碰撞配合物模型作如下讨论:

(1) 文献 [10] 给出的碰撞配合物模型中, 实际是将碰撞对子都作为几何点考虑的. 当相对平动能 E 增加, 生成碰撞配合物时, 碰撞对子之间的距离 R_0 就减小. 在我们的计算中, 当平动能 E 大到一定数值时, R_0 小到比 CH 和醇分子的半径和远小得多, 这是不合理的. 我们在计算中对 R_0 的数值进行了限定, 碰撞对子为乙醇时, R_0 不小于 0.48 nm; 丙醇时, R_0 不小于 0.52 nm; 丁醇时, R_0 不小于 0.56 nm. 通过碰撞配合物形成截面 σ_{cf} 对实验测定的猝灭截面 σ_{ex} 的逼近, 估算出活化位垒 E_a 为: 乙醇, $E_a = 3.6 \text{ kJ/mol}$; 丙醇, $E_a = 1.7 \text{ kJ/mol}$; 丁醇, $E_a = 1.0 \text{ kJ/mol}$.

(2) 根据碰撞配合物模型, 猝灭截面 σ_{ex} 和碰撞配合物生成截面 σ_{cf} 间存在如下关系: $\sigma_{\text{ex}} = P\sigma_{\text{cf}}$. 式中 P 称之为猝灭几率. 对于同一猝灭剂分子, 不同温度下猝灭几率应一样. 我们在计算 σ_{cf} 时, 通过调整 E_a 拟合 σ_{ex} 以使 P 值尽可能一致. 但由于该模型自身比较粗糙, 未考虑猝灭剂

的结构,仍不能得到完全一致的 P 值,而获一取值范围.在我们研究的范围内,对乙醇、丙醇, $P = 0.6 \sim 0.8$; 丁醇 $P = 0.6 \sim 0.7$.

致谢 李全新博士和张洪刚同学在实验中给予大力帮助,作者在此向他们表示衷心的感谢!

References

- 1 W. C. Gardiner, Jr, "Combustion Chemistry", Springer, Berlin, 1984.
- 2 K. H. Becker, J. Lodel, "Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten", Springer, Berlin, 1985.
- 3 C. Chen, X. Wang, S. Yu, Q. Lu, X. Ma, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 197, 286.
- 4 C. Chen, Q. Ran, S. Yu, Q. Lu, X. Ma, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99(2), 1070.
- 5 N. L. Garland, D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 134, 89.
- 6 P. Heinrich, F. Stuhl, *Phys. Chem.*, **1995**, 199, 105.
- 7 D. R. Crosley, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6237.
- 8 Q. Li, S. Yu, C. Chen, X. Ma, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101(7), 5700.
- 9 C. Chen, Y. Sheng, S. Yu, X. Ma, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101(7), 127.
- 10 P. W. Fairchild, G. P. Smith, D. P. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 1795.

Temperature Effect on Quenching of CH(A) by Alcohol

CHEN Cong - Xiang* WANG Fei CHEN Yi - Xin
RAN Qin MA Xing - Xiao

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

Abstract The quenching rate constants of CH(A²Δ) radical by alcohol molecules, such as C₂H₅OH, *n*-C₃H₇OH and *n*-C₄H₉OH, between 290K and 653K have been measured using laser photolysis of CHBr₃ at 266nm to produce CH(A) radical and time-resolved fluorescence measurements. Under the simultaneous effects of multipole attractive potential and repulsive barrier, the temperature dependence is analyzed qualitatively based on a modified collision complex model.

Keywords CH(A), alcohol, quenching, modified collision complex model, temperature effect