

## CH( $A^2\Delta$ ) 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  $\text{CHBr}_3$  产生 CH 自由基, 利用精密控温仪控制反应温度, 测定  $\text{CH}(A \rightarrow X)$  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<sup>[1,2]</sup>. 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  $\text{CH}(A^2\Delta)$ ,  $\text{CH}(B^2\Sigma^-)$ ,  $\text{CH}(C^2\Sigma^+)$  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、 $\text{CS}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $(\text{CX}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOX}$ ,  $\text{CXCl}_3$  (X = H, D) 的猝灭速率常数<sup>[3,4]</sup>. 但迄今为止, CH 自由基猝灭过程的温度效应却研究较少. Crosley<sup>[5]</sup> 等人利用脉冲  $\text{CO}_2$  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<sup>[6]</sup> 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  $\text{CO}_2$  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  $\Delta t$  下, 测定  $\text{CH}(A \rightarrow X)$  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  $\pm 50\text{K}$ , 1000K 时为  $\pm 100\text{K}$ .

猝灭速率常数温度关系研究表明<sup>[7]</sup>, 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<sup>[4]</sup>, 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<sup>[3]</sup>, 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<sup>[3,4]</sup>,腔内气体总压保持在  $3465.8 \pm 266.6$  Pa. 用四倍频 YAG 激光 266nm 光解母体分子  $\text{CHBr}_3$  产生  $\text{CH}(\text{A})$  自由基,  $\text{CH}(\text{A})$  的荧光用波长为  $430 \pm 10$  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  $30^\circ\text{C}$  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  $\geq 98\%$ ),  $\text{CHBr}_3$ (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  $\sigma_{\text{ex}}$  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.  $\sigma_{\text{ex}}$  的数值也一并列入表 1.

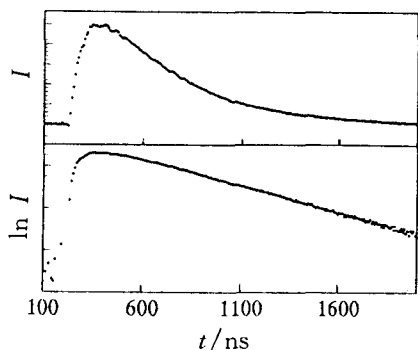


图 1  $\text{CH}(\text{A})$  被  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  猝灭的  
 $\text{CH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$  荧光信号及半对数图

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

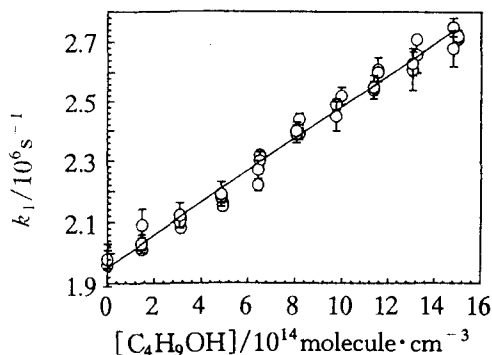


图 2 473K 时,  $\text{CH}(\text{A})$  被  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  猝灭的  
一级速率常数对  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]$  浓度图

现将  $\sigma_{\text{ex}}$  用改进的碰撞配合物模型计算的碰撞配合物生成截面  $\sigma_{\text{cf}}$  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(A<sup>2</sup>Δ)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  $\sigma$  单位为  $10^{-2}\text{nm}^2$ )

$T/\text{K}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$			$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$		
	$k$	$\sigma_{\text{ex}}$	$\sigma_{\text{cl}}$	$k$	$\sigma_{\text{ex}}$	$\sigma_{\text{cl}}$	$k$	$\sigma_{\text{ex}}$	$\sigma_{\text{cl}}$
285	$3.52 \pm 0.30$	$45.5 \pm 3.9$	54.96						
289				$4.68 \pm 0.17$	$61.2 \pm 4.5$	76.52			
297	$3.62 \pm 0.28$	$45.9 \pm 3.5$	54.01				$4.57 \pm 0.34$	$61.0 \pm 4.5$	88.25
323	$3.68 \pm 0.30$	$44.7 \pm 3.6$	51.80	$4.47 \pm 0.21$	$55.9 \pm 5.2$	75.19	$4.96 \pm 0.42$	$63.0 \pm 5.3$	88.03
353	$3.33 \pm 0.32$	$38.7 \pm 3.7$	50.37	$4.24 \pm 0.21$	$50.7 \pm 5.0$	74.52	$4.03 \pm 0.36$	$49.0 \pm 4.4$	88.00
383	$3.24 \pm 0.24$	$36.1 \pm 2.7$	49.51	$4.15 \pm 0.21$	$47.6 \pm 4.8$	74.14	$4.25 \pm 0.22$	$49.6 \pm 2.6$	88.10
413	$3.33 \pm 0.24$	$35.8 \pm 2.6$	49.02	$4.04 \pm 0.14$	$44.6 \pm 3.1$	73.94	$4.15 \pm 0.32$	$46.6 \pm 3.6$	88.27
443	$3.17 \pm 0.20$	$32.9 \pm 2.1$	48.82	$3.90 \pm 0.20$	$41.6 \pm 4.3$	73.87	$4.78 \pm 0.14$	$51.9 \pm 1.5$	88.49
473	$2.92 \pm 0.14$	$29.3 \pm 1.4$	48.81	$3.96 \pm 0.13$	$40.9 \pm 2.7$	73.90	$5.15 \pm 0.24$	$54.1 \pm 2.5$	88.73
503	$2.96 \pm 0.16$	$28.8 \pm 1.6$	48.94	$4.12 \pm 0.12$	$41.2 \pm 2.4$	73.99	$4.76 \pm 0.32$	$48.5 \pm 3.6$	88.98
533	$3.52 \pm 0.26$	$33.3 \pm 2.5$	49.16	$4.29 \pm 0.25$	$41.5 \pm 5.8$	74.13	$4.70 \pm 0.28$	$46.5 \pm 2.8$	89.24
563	$3.59 \pm 0.28$	$33.0 \pm 3.5$	49.46	$4.44 \pm 0.30$	$42.0 \pm 5.7$	74.29	$5.34 \pm 0.32$	$51.4 \pm 3.1$	89.50
593	$3.73 \pm 0.42$	$33.4 \pm 3.8$	49.80	$4.97 \pm 0.27$	$45.8 \pm 5.0$	74.47	$5.36 \pm 0.54$	$50.3 \pm 5.1$	89.75
623	$4.13 \pm 0.36$	$36.1 \pm 3.1$	50.18	$5.67 \pm 0.34$	$51.0 \pm 6.1$	74.66	$5.54 \pm 0.22$	$50.7 \pm 2.0$	90.00
653							$5.93 \pm 0.54$	$53.0 \pm 4.8$	90.24

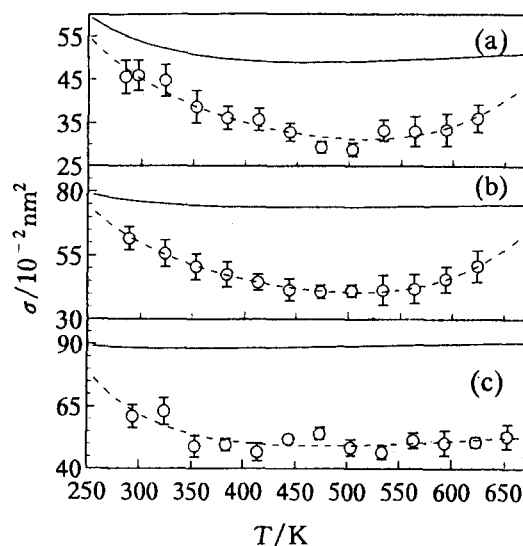


图 3 CH(A)被醇类猝灭的猝灭截面对温度的关系图

(a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , (b)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , (c)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

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

### 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<sup>[9]</sup>. 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<sup>[10]</sup>(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<sup>[4,10]</sup>计算了碰撞配合物生成截面  $\sigma_{\text{cf}}$ , 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  $\sigma_{\text{cf}}$  对实验测定的猝灭截面  $\sigma_{\text{ex}}$  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  $\sigma_{\text{ex}}$  和碰撞配合物生成截面  $\sigma_{\text{cf}}$  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  $\sigma_{\text{cf}}$  时, 通过调整  $E_a$  拟合  $\sigma_{\text{ex}}$  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( $A^2\Delta$ ) radical by alcohol molecules, such as  $C_2H_5OH$ ,  $n - C_3H_7OH$  and  $n - C_4H_9OH$ , between 290K and 653K have been measured using laser photolysis of  $CHBr_3$  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