

[通 讯]

亚稳态  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$  的猝灭动力学\*

王鸿梅 唐晓闫 储焰南 周士康

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光谱学实验室; 环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

**摘要** 在流动余辉装置上, 研究了  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭动力学过程. 获得了  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  等 16 种分子与  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  发生猝灭反应的速率常数. 初步分析表明: 醇类分子  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}(n=1, 2, 3, 4)$  中的 C—H 键的数目与其对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭速率成正比;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  等非极性无机小分子对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭作用不明显, 强极性分子  $\text{SO}_2$  对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭作用较强. 卤代烷烃中的卤素原子的大小对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭过程发挥着较重要的作用; 而氯代烷烃中氯原子的个数与猝灭速率之间的关系不明显.

**关键词:**  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ , 猝灭速率常数, 醇类分子, 碰撞络合物, 动力学

**中图分类号:** O643.1

由于在星际化学、燃烧化学和酸雨的形成过程中的重要作用, 一氧化硫自由基  $\text{SO}$  一直受到人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 但是, 和具有相同价电子数的  $\text{O}_2$  的 Herzberg 态 ( $A^3\Sigma_u^+$ ,  $A'^3\Delta_u$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ ) 比较<sup>[4-6]</sup>, 人们目前对于  $\text{SO}$  电子激发态 ( $A'^3\Sigma^+$ ,  $A'^3\Delta$ ,  $c^1\Sigma^-$ ) 的认识和研究还相当缺乏. 2002 年以前, 人们对这几个电子态的研究还只是集中在固相基质中氧硫化合物的光声光谱<sup>[7-9]</sup>, 而对于其动力学过程, 至今还未见文献报道. 近年来, Chu 和 Wang 等人<sup>[10-11]</sup> 在流动余辉装置上, 利用混合气体放电和能量转移等方法陆续成功地实现了对  $\text{SO}(A'^3\Sigma^+, A'^3\Delta, c^1\Sigma^-)$  三个电子态的气相发射光谱的观测, 找到了制备  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的实验方法.

本文在成功制备  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的基础上, 研究了  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  等 16 种分子与  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的反应过程.

## 1 实验部分

实验装置参见文献<sup>[10]</sup>.  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  通过 Ar 与  $\text{SO}_2$  混合气体的空心阴极放电产生, 放电电压和电流约为 310 V 和 0.1 mA, 产物光谱在距离放电区下游约 25 mm 的第一光学窗口观测, 如图 1 所示. 通过调节 Ar 与  $\text{SO}_2$  的比例可以获得单纯的  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow$

$X^3\Sigma^-)$  发射光谱. 实验过程中, 我们着重观测了在不加入猝灭剂的情况下, 发射最强的  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-, v''=7)$  在流动管中的光谱的强度变化. 结果发现, 在第一窗口可以记录到强度约为  $3000 \text{ photon} \cdot \text{s}^{-1}$  的发射, 在距离该窗口下游约 300 mm 的第二观察窗处记录到的发射强度约为  $1000 \text{ photon} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

猝灭剂与  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$  反应的猝灭速率可由

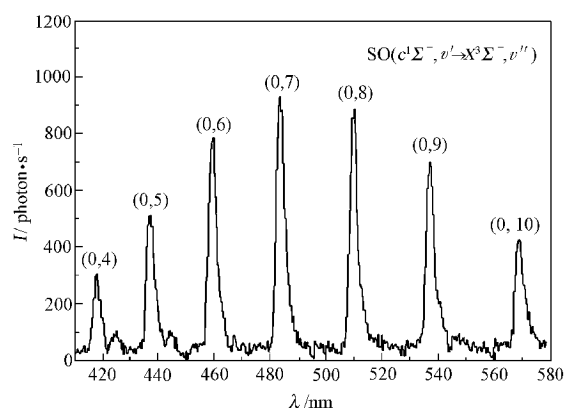


图 1  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-)$  的发射光谱

Fig.1 The emission spectrum of  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-)$  recorded downstream 300 mm from quencher inlet

下式获得,

$$\ln(I_0/I_t) = \eta^{-1}(k_Q[Q] + \tau^{-1} + k_w + k_q[q])t \quad (1)$$

$I_0$ 是在 $t=0$ 且未加入猝灭剂时测得的 $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-)$ 的发射强度;  $I_t$ 是当 $t > 0$ , 猝灭剂浓度为 $[Q]$ 时 $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-)$ 的发射强度;  $k_Q$ 为猝灭速率常数;  $k_q$ 和 $k_w$ 分别为载气杂质和流动管壁对 $\text{SO}(c)$ 的猝灭速率常数;  $\tau$ 是 $\text{SO}(c)$ 的辐射寿命,  $t$ 是猝灭剂与 $\text{SO}(c)$ 反应的时间. 因子 $\eta=1.6$ 用来修正气体在流动管中的线型为抛物线型流<sup>[12]</sup>. 实验测得气体在反应管中的流动速率约为 $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 与猝灭剂反应的时间则约为 $6 \text{ ms}$ . 实验过程中, 由于反应气体中的杂质浓度一定,  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$ 的寿命也一定, 因此通过定点测量的方法就可以略去上述两因素对猝灭速率的影响, 从而使得公式(1)得到简化,

$$\ln(I_0/I_t) = \eta^{-1}k_Q[Q]t \quad (2)$$

此处的 $I_0, I_t$ 分别表示猝灭剂浓度 $[Q]=0$ 和 $[Q] > 0$ 时,  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma^-)$ 的发射强度; 在所有实验中, 反应时间 $t$ 均为 $6 \text{ ms}$ .

激发态 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 被16种分子猝灭的速率常数列入表1. 实验误差为 $\pm 20\%$ . 部分猝灭剂与 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 反应过程中的 $\ln(I_0/I_t)$ 随 $[Q]$ 变化的曲线见图2和图3.

在实验中出现的误差源于在猝灭速率测量过程中反应时间的计算. 为了检验实验数据的可靠性, 利用同样方法我们测量了 $\text{CO}(a^3\Pi, v'=0)$ 被 $\text{SO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 猝灭的速率常数 ( $k_{\text{SO}_2}=1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{N}_2}=1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 并与其他实验小组的实验结果 ( $k_{\text{SO}_2}=1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{N}_2}=1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[13]</sup> 进行比较, 表明两者符合得很好, 说明我们获得的关于 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的实验数据是可靠的.

表 1  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$ 与部分有机和无机分子反应的猝灭速率常数  $k_Q$  和猝灭截面  $\sigma$

Table 1 The quenching rate constants  $k_Q$  and cross section  $\sigma$  of  $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$  by various inorganic and organic molecules at 300 K

Reagent	$10^{13}k_Q^*$	$\frac{10^2\sigma}{\text{nm}^2}$	Reagent	$10^{11}k_Q^*$	$\frac{10^2\sigma}{\text{nm}^2}$
$\text{SO}_2$	230.0	4.8	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	13.0	32
$\text{O}_2$	14.0	0.2	$\text{CS}_2$	19.0	41
$\text{CO}_2$	0.39	0.007	$\text{CH}_3\text{OH}$	2.4	4.2
$\text{N}_2$	0.13	0.002	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5.3	10
$\text{He}$	-0.019	-0.0001	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	8.0	16
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3.5	0.08	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	13.0	28
$\text{CHCl}_3$	1.6	0.04	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1.6	4.3
$\text{CCl}_4$	4.3	0.1	$\text{C}_6\text{H}_6$	32.0	69

\* $k_Q$  in  $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

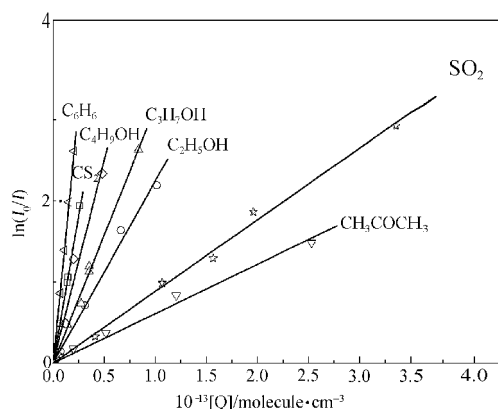


图 2  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 与 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CS}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6$ 反应的一阶猝灭曲线

Fig.2 First-order quenching plots for  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  by  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CS}_2$ , and  $\text{C}_6\text{H}_6$

初步分析表 1, 图 2, 图 3 和图 4 中内容后发现, 醇类分子对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭作用随着 C—H 键数目的增加而增强(见图 4). 比较利用碰撞络合物模型计算出的分子的有效碰撞截面, 发现两者具有相似的变化趋势, 因此, 可以认为, 在醇类分子对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭过程中, 分子间的多极吸引势发挥了一定的作用. 其次, 卤代烷烃中的卤素原子的大小对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭影响较大. 例如,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭速率相差约三个数量级, 显然, Br原子与Cl原子的差别在很大程度上影响了两卤代分子对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭过程. 氯代烷烃中的Cl原子数目与氯代烷烃对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭速率之间并没有呈现明显的规律.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ 和 $\text{CCl}_4$ 对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 的猝灭速率是以 $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CCl}_4$ 变化. 非极性分子 $\text{CCl}_4$ 对 $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 具有最明显的猝灭作用, 这表明, 非极性分

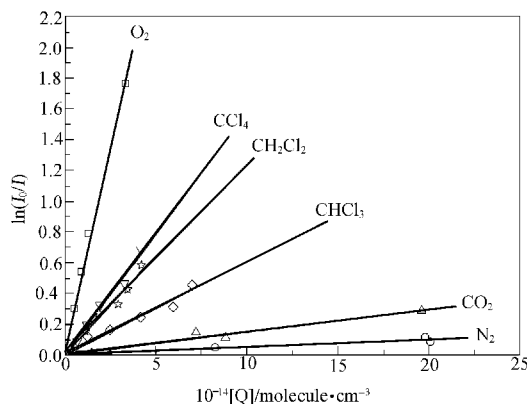


图 3  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ 与 $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ 反应的一阶猝灭曲线

Fig.3 First-order quenching plots for  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  by  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$

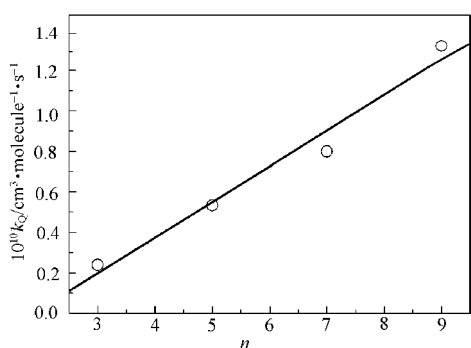


图4 猝灭速率常数 $k_0$ 随醇类分子中C—H的数目变化的曲线

Fig.4 Plot of  $k_0$  vs the number of C—H in  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ )

子的体积和大小在其对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭过程中起着非常重要的作用. 第三, 无机小分子对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭通常小于有机分子的作用, 而且分子的极性在对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭过程中也起着相当重要的作用. 此外, 从表 1 中的数据可以明显看出, 在 16 种分子对  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  的猝灭反应中,  $\text{C}_6\text{H}_6$  具有最大的猝灭速率, 我们认为这可能与苯分子的环状结构有关.

### 3 结论

实验结果表明, 所研究的 16 种分子对  $\text{SO}(c)$  的猝灭反应所经历的具体过程不尽相同. 但是醇类分子对  $\text{SO}(c)$  的猝灭速率常数随分子中 C—H 键数目的增加而增加的特性表明, 该类分子与  $\text{SO}(c)$  分子

间的多极吸引势发挥了一定的作用. 此外, 非极性分子的大小和体积以及极性分子的极性强弱都对  $\text{SO}(c)$  的猝灭有较大的影响.

致谢 韩海燕, 黄国栋, 金顺平, 李建权等参加了本项目的实验和讨论, 在此表示感谢.

### References

- 1 Clerbuz, C.; Colin, R. *J. Mol. Spectrosc.*, **1994**, **165**: 334
- 2 Elks, J. M. F.; Western, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 7699
- 3 Lellouch, E.; Strobel, C. T.; Belton, M. J. S.; Summers, M. E.; Pubert, G.; Moreno, R.; Russell, C. T.; Kivelson, M. G. *J. Geophys. Res.*, **2001**, **106**: 33267
- 4 Laurence, G. M.; Barth, C. A.; Argabright, V. *Science*, **1977**, **195**: 573
- 5 Slanger, T. G. *Science*, **1978**, **202**: 751
- 6 Slanger, T. G.; Huestis, D. L. *J. Geophys. Res.*, **1981**, **86**: 3551
- 7 Lee, Y. P.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.*, **1978**, **69**: 3063
- 8 Tevault, D. E.; Smardzewski, R. R. *J. Chem. Phys.*, **1978**, **69**: 3182
- 9 Zen, C.; Tang, T.; Lee, Y. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 8054
- 10 Chu, Y. N.; Wang, H. M.; Li, J. Q.; Cheng, P.; Cao, D. Z. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **366**: 147
- 11 Wang, H. M.; Tang, X. S.; Zhou, S. K.; Zhang, W. J.; Chu, Y. N. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **407**: 78
- 12 Cao, D. Z.; Li, S. T.; Chu, Y. N.; Xia, Y. X.; Song, G. Q.; Wang, H. Q.; Gu, Y. S. *Chin. J. Chem. Phys.*, **1994**, **7**: 27 [曹德兆, 李书涛, 储焰南, 夏宇兴, 宋国卿, 王海庆, 顾月姝. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1994**, **7**: 27]
- 13 Taylor, G. W.; Setser, D. W. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **58**: 4840

### Studies on the Quenching of $\text{SO}(c^1\Sigma^-, v'=0)$ \*

WANG, Hong-Mei TANG, Xiao-Shuan CHU, Yan-Nan ZHOU, Shi-Kang

(Laboratory of Environmental Spectroscopy; Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract** On a flowing afterglow apparatus, the quenching of  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  by  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , or  $\text{CCl}_4$  was studied firstly and successfully. The quenching rate constants of  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  by them were measured. By analysis, it demonstrates that the quenching rate constants of  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$  by the alkanol molecules,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ), are semi-proportional to the number of C—H bond in them; the quenching by the non-polar small molecules, such as  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  is not efficient; while it is obvious by  $\text{SO}_2$  because of its strong polarity. The size and volume of halogen atoms in the halomethane molecules play an important role in quenching  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ , and it seems that there is no evident correlation between the quenching rate constants and the number of the chlorine atom in the chlomethane molecules.

**Keywords:**  $\text{SO}(c^1\Sigma^-)$ , Quenching rate constant, Alkanol molecules, Collisional complex, Dynamics

Received: August 18, 2005; Revised: September 23, 2005. Correspondent: WANG, Hong-Mei (Email: hmwang@aiofm.ac.cn; Tel: 0551-5591076). \*The Project Supported by the Presidential Fund of Hefei Institute of Physical Science(20020606)