

CH₂(\tilde{X}^3B_1) 自由基与 O₂ 的反应*

苏红梅 毛文涛 何 勇 徐立进 孙 亚 孔繁敦

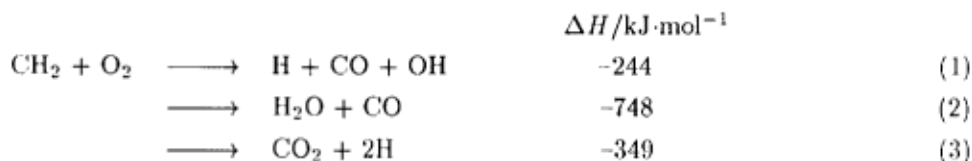
(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用时间分辨富里叶红外发射谱仪 (TR-FTIRS), 研究了 CH₂(\tilde{X}^3B_1) 自由基与 O₂ 反应的通道及产物的振动态布居. 基电子态自由基 CH₂(\tilde{X}^3B_1) 由 351nm 紫外激光光解 CH₂CO 生成. 观测到振动激发态反应产物 CO($v \leq 10$), CO₂($\nu_3 \leq 7$), OH (H₂O) 和 H₂CO 的红外发射, 证实存在生成 H₂CO 的通道. 由光谱拟合得到不同时刻 CO(v) 和 CO₂(ν_3) 的相对振动态布居, 发现 $v=4$ 能级的布居数相对于 $\nu_3 \leq 3$ 能级有明显反转.

关键词: CH₂, O₂, 反应, TR-FTIRS

亚甲基 CH₂ 与 O₂ 的反应, 是燃烧过程中重要的基元反应之一. 在燃烧反应中, 复杂碳氢化合物热解生成 CH、CH₂、C₂H、CH₃ 等自由基碎片, 再进一步与 O₂ 反应. 所以, 研究 CH₂ 与 O₂ 的反应, 对于弄清燃烧机理具有重要意义^[1].

对于 CH₂ 和 O₂ 的反应, 已有大量宏观动力学的研究, 主要研究了反应通道和宏观反应速率常数^[2-6]. 人们发现该反应的主要通道有:



另外, Hatakeyama^[7] 等人曾经用近紫外光光解乙烯酮与空气体系, 他们在稳态红外吸收光谱中, 探测到终产物 H₂CO 和臭氧 O₃, 由此推测可能还存在生成 H₂CO 和 O(³P) 的通道:



O(³P) 再进一步与 O₂ 反应生成臭氧.

单重态和三重态的 CH₂ 反应活性相差很大, 其宏观反应速率明显不同^[5]. CH₂(\tilde{X}^3B_1) 与 O₂ 的反应, 速率常数为 $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[4]. 而 CH₂(\tilde{a}^1A_1) 与 O₂ 反应的速率常数为 $7.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3], 快了一个数量级. 这些宏观动力学的研究, 未能从态-态反应的层

次上探讨反应的机理. 因此, 我们拟分别研究 CH_2 的两个能量非常接近的电子态 \tilde{X}^3B_1 和 \tilde{a}^1A_1 与 O_2 反应的速率、通道以及产物. 本文只报导对 $\text{CH}_2(\tilde{X}^3B_1)$ 和 $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 反应的研究结果.

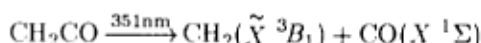
CH_2 自由基由光解乙烯酮 CH_2CO 生成^[8,9]. 我们利用 351nm 紫外激光光解 CH_2CO 产生 CH_2 自由基, 这种方法可生成纯的基电子态 $\text{CH}_2(\tilde{X}^3B_1)$ ^[8], 摒除了其它方法所产生的 $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ 干扰. 用时间分辨富里叶红外发射谱仪 (TR-FTIRS), 研究了 $\text{CH}_2(\tilde{X}^3B_1)$ 自由基与 O_2 反应的通道及产物的振动态布居.

1 实验部分

TR-FTIRS 谱仪的工作原理详见文献^[10]. 乙烯酮样品由热解丙酮方法合成并提纯^[11]. 实验时在光解室注入约 40Pa CH_2CO 和 150Pa O_2 的混合气体 (北京氧气厂电子级高纯氧), 用 170 mJ-pulse⁻¹ 波长为 351 nm 的 XeF 激光 (Lambda Physik LPX305i 型) 照射该体系, 产物的红外发射被时间分辨富里叶红外谱仪探测.

2 结果与讨论

CH_2CO 在 351nm 光解, 发生如下反应^[8]:



光解后的产物 CH_2 都是基电子态 \tilde{X}^3B_1 , 且该反应的可资用能 E_{avail} 仅为 21 kJ·mol⁻¹, 这些能量将分配给产物的平动、转动和振动. 因此光解产物的振动很难激发, 实验也观测不到 CH_2 和 CO 的红外发射信号, 形成了很“干净”的本底.

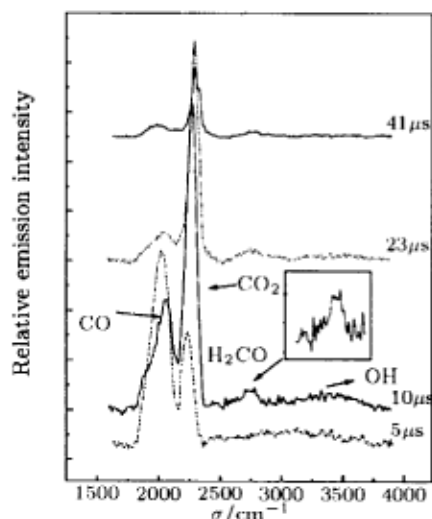


图 1 $\text{CH}_2\text{CO}/\text{O}_2$ 体系在 351nm 激光光解不同时刻的红外发射光谱图

Fig.1 The infrared emission spectra of $\text{CH}_2\text{CO}/\text{O}_2$ system at different delay time after laser shots

The figure in the small square is the amplified peak of H_2CO

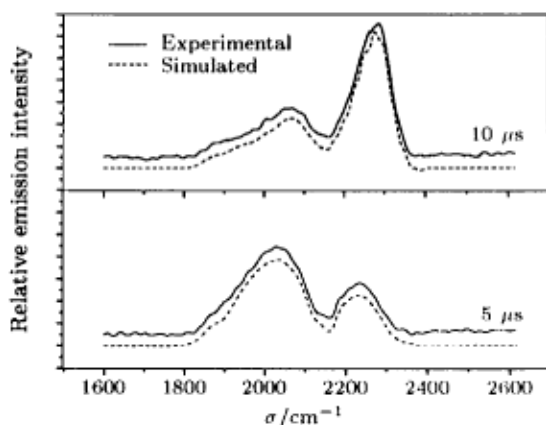


图 2 体系光解后 5 μs 和 10 μs 反应产物 CO 、 CO_2 的发射谱图及其拟合光谱图

Fig.2 The experimental and simulated infrared emission spectra of CO and CO_2 at 5 μs and 10 μs after laser shots

然而, 上述光解体系 CH_2CO 加入适量的 O_2 后则可获得很强的红外发射. 图 1 是 351 nm 激光光解 $\text{CH}_2\text{CO}/\text{O}_2$ 体系后不同时刻所获得的红外发射谱图. 在激光辐照 $5 \mu\text{s}$ 后出现于 $2160\text{--}1820\text{cm}^{-1}$ 和 $2360\text{--}2160\text{cm}^{-1}$ 的峰分别是高振动激发 CO 和 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 的红外发射.

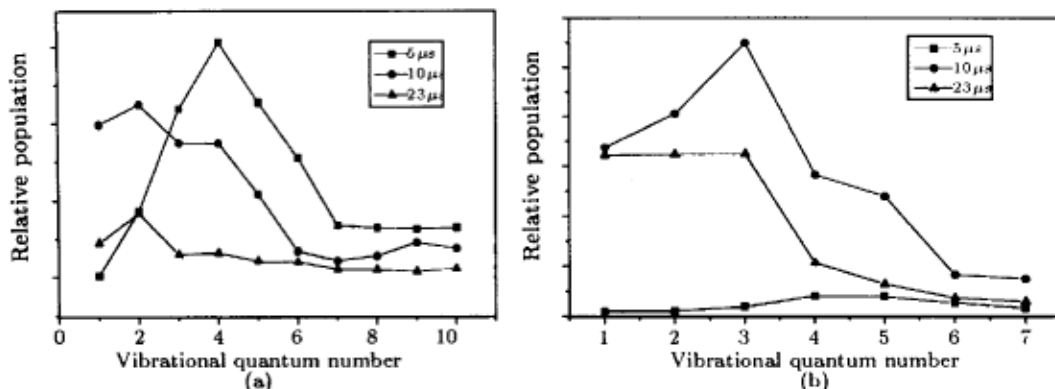


图 3 光解后不同时刻 (a) CO 和 (b) $\text{CO}_2(\nu_3)$ 的相对振动布居
 Fig.3 The relative vibrational population of (a) CO and (b) $\text{CO}_2(\nu_3)$ at different delay time

光解后 $5 \mu\text{s}$ 的谱图在 $2500\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ 之间还有一信号很弱的宽峰, $10 \mu\text{s}$ 时分为两个. 其中 $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ 之间的宽峰可能是 OH 的红外发射峰, 也可能是 H_2O 分子的对称伸缩振动 ν_1 模的红外发射, 由于信噪比较差, 无法指认该产物的振动分布. 该峰衰减速率很快, $41 \mu\text{s}$ 时已完全消失. 而另一个 $2500\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰是甲醛 H_2CO 分子的 ν_1 模 (CH 对称伸缩振动) 红外发射, 在 $10 \mu\text{s}$ 时信号最强, 且衰减速率较慢.

因此, 我们在实验中观测到了振动激发 CO、 CO_2 、OH (H_2O) 和 H_2CO 的红外发射信号, 表明前述四个反应通道都可同时发生. 实验直接观测到新生的 H_2CO , 证实了通道 (4) 确实存在. 但是, 因为我们不能区分产物 OH 和 H_2O 的光谱, 所以不能确定通道 (1) 和 (2) 是同时发生还是只有一个发生.

图 2 是体系光解后 $5 \mu\text{s}$ 和 $10 \mu\text{s}$ 反应产物 CO、 CO_2 的红外发射谱图和拟合光谱图. 在该实验条件下, 产物的转动已充分弛豫, 因此拟合时转动温度都取成 300K. 由光谱拟合可得到不同时刻 $\text{CO}(v)$ 和 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 的相对振动布居, 如图 3 所示. CO 最高振动激发到 $v=10$, CO_2 最高振动激发到 $v=7$. 产物振动激发如此之高, 是与反应大量放热有关. 我们近似认为 $5 \mu\text{s}$ 时的反应产物 $\text{CO}(v)$ 和 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 为初生态, 它们的相对振动布居数列于表 1. 这两个产物 $v=4$ 能级的布居数相对于 $v \leq 3$ 的能级有明显反转.

表 1 初生态反应产物 CO、 CO_2 的相对振动布居数

Table 1 The relative vibrational population of the nascent products CO and CO_2

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO	0.009	0.429	1.099	1.533	1.141	0.778	0.340	0.328	0.319	0.330
CO_2	0.515	0.537	0.945	1.990	1.911	1.262	0.798	-	-	-

这些产物的生成及振动激发, 与反应机理有关. CH_2 自由基与 O_2 反应, 可首先生成过氧化亚甲基 CH_2OO (methylene peroxide)^[4]. 该中间物可解离生成 H_2CO 和 $\text{O}(^3P)$, 也可经过几次异

构化后生成另外的中间物二氧甲烷 (dioxymethane) 或甲酸, 而每一个这种中间物都可能解离成相应的碎片分子或自由基, 形成不同的反应通道和产物. 要进一步澄清该反应的微观机理, 还需结合中间物和过渡态的理论计算.

参 考 文 献

- 1 Darwin D C, Young A T, Johnson H S, et al. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**:1074
- 2 Laufer A H, Bass A M. *J. Phys. Chem.*, **1974**, **78**:1344
- 3 Langford A O, Petek H, Moore C B. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **78**:6650
- 4 Böhlend T, Temps F, Wagner H Gg. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:455
- 5 Tsang W, Hampson R F. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1986**, **15**:1253-1254,1264
- 6 Dombrowsky Ch, Wagner H Gg. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:1048
- 7 Hatakeyama S, Bandow H, Okuda M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**:2249
- 8 Hayden C C, Neumark D M, Shobatake K, et al. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **76**:3607
- 9 Kelley P M, Hase W L. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, **35**:57
- 10 Zhu Qihe (朱起鹤), Huang shouling (黄寿龄), Wang Xuebin (王学斌), et al. *Huaxue Wuli Xuebao (化学物理学报)*, **1993**, **6**:87
- 11 Hurd C D. *Org. Syntheses Collective*, **1940**, **1**:330

Study of the Reaction $\text{CH}_2 (\tilde{X}^3B_1) + \text{O}_2^*$

Su Hongmei Mao Wentao He Yong Xu Lijin Sun Ya Kong Fan'ao

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

Abstract The reaction of methylene radical $\text{CH}_2 (\tilde{X}^3B_1)$ with molecular oxygen was investigated with Time-Resolved Fourier Transform Infrared spectrometer (TR-FTIRS). Pure $\text{CH}_2 (\tilde{X}^3B_1)$ radicals were produced by UV photolysis of ketene at 351nm. Vibrationally excited products CO ($v \leq 10$), CO_2 ($\nu_3 \leq 7$), OH (or H_2O) and H_2CO were observed in the infrared emission spectra. The H_2CO channel was verified as a product of elementary reaction. The nascent vibrational distribution of CO and CO_2 were obtained. The most populated vibrational level was $v=4$ for both the CO and CO_2 .

Keywords: CH_2 , O_2 , Reaction, TR-FTIRS

Received 1997-10-27, revised 1997-12-30. Correspondent: Kong Fan'ao. * The Project Supported by NSFC