

## $O(^1D) + Si(CH_3)_3Cl$ 反应生成振动激发的OH( $\nu \leq 3$ )

李红志 王学斌 孔繁敖 朱起鹤\*

(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)

**关键词:** 能量传输 重原子效应 红外发射谱 三甲基氯硅烷

实验光谱学和理论计算都发现,“重原子”能隔离分子中的某些振动能量,如 $SiH_4$ 中 Si—H 振动泛频的“局域模”<sup>[1,2]</sup>。Roger等<sup>[3]</sup>在研究F原子与 $M(CH_2CH=CH_2)_4$ ( $M = Sn, Ge$ )的反应中,发现了Sn,Ge对过剩能量转移到其它部分有强烈的阻碍作用(在中间态的寿命时间内)。最近,在研究 $O(^1D) + M(CH_3)_4$ 生成OH( $\nu$ )反应中,观测到类似的现象。 $M = C$ 时,Lutz<sup>[4]</sup>用激光诱导荧光方法检测OH的振动分布,振动是冷的, $\nu = 1$ 与 $\nu = 0$ 的布居比为0.05,说明过剩能量在其分解生成OH自由基之前,已经部分越过中心原子转移到其它部位。当 $M = Si$ 时,朱起鹤等<sup>[5]</sup>用激光光解时间分辨富立叶红外发射谱研究产物OH( $\nu$ )的振动激发,发现OH是高度振动激发,振动量子数达 $\nu = 4$ ,几乎达到了放热的极限, $\nu = 1, 2, 3, 4$ 的布居比为1:1:1:0.3。这一结果表明,中心Si原子几乎完全阻碍了过剩能量的传播,使在生成产物OH之前,过剩能量几乎完全保留在O原子攻击而形成的 $[CH_3O]$ 上,基本没有越过Si原子转移到其它部分。Si的这一阻碍作用直观上源于二点:一是Si与C的质量不同(纯质量因素),二是Si的电子特性也即相应的势能面与C的不同(势能面因素)。

为了从实验上证实阻碍分子内能量转移中除去纯质量影响之外的“势能面”影响,我们选择了 $O(^1D) + Si(CH_3)_3Cl$ 反应,观测其产物OH的振动分布,并与 $O(^1D) + Si(CH_3)_4(TMS)$ 的结果作比较。

实验装置详见文献[6],实验条件控制与 $O(^1D) + TMS$ 时一样。1:1的 $N_2O$ 和 $Si(CH_3)_3Cl$ 进到-24升的反应室中,总压力为1066 Pa(8 torr),ArF 193nm(Questek 2460, 100mJ/Pulse)激光引入反应室中来回反射10次,以光解 $N_2O$ 产生 $O(^1D)$ ;  $O(^1D)$ 与三甲基氯硅烷反应产物OH的红外荧光,通过高效红外收集镜收集,并经一 $CaF_2$ 透镜变成平行光进入FTIR(Nicolet 800)光谱仪,检测器为InSb。光谱分辨设在 $8cm^{-1}$ ,得到一套完整的干涉图需1536个激光脉冲。45次累加以提高S/N。记录激光光解后5, 20, 35, 50 $\mu s$ 红外信号。最后的红外光谱已减去本底辐射并校正了仪器响应。图1是典型的激光光解后5 $\mu s$ 的红外发射谱,其中3600—3200 $cm^{-1}$ 归属为OH( $\nu \rightarrow \nu - 1$ )的发射。由图可见OH的振动 $\nu = 1, 2, 3$ 的布居比为1:0.8:0.1,而完全相同的条件下(1:1  $N_2O$ , TMS, 总压1066Pa, 5 $\mu s$ ) $O(^1D) + TMS$ 的产物OH的振动激发可达 $\nu = 4$ ,  $\nu = 1/2/3/4$ 为1/1/1/0.3<sup>[5]</sup>。图中1875 $cm^{-1}$ 的强峰是NO的红外发射,2200 $cm^{-1}$ 是 $N_2O$

的 $\nu_3$ 峰。这是由于 $N_2O$ 光解生成 $O(^1D)$ 及 $N_2(\nu)$ 和 $O(^1D)$ 与 $N_2O$ 反应生成振动激发的 $NO(\nu)$ 所致<sup>[7]</sup>。

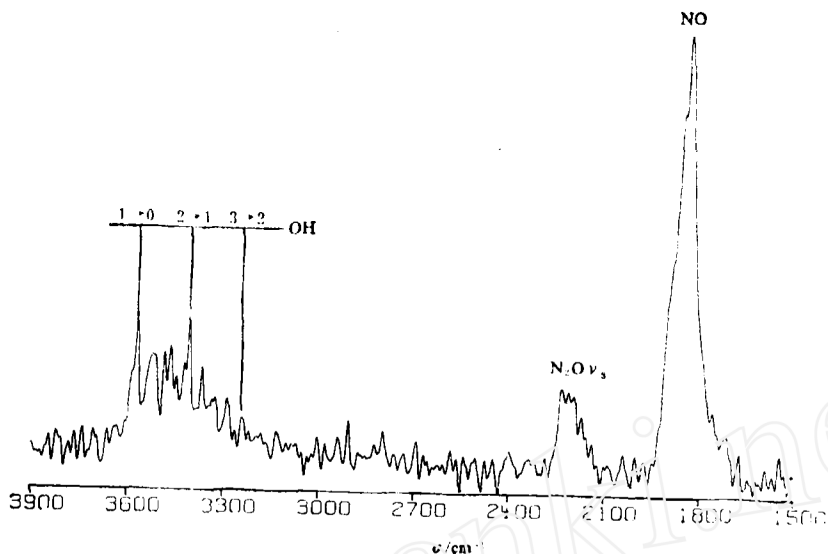


图1 激光光解后5 $\mu$ s的产物红外发射谱

Fig.1 The IR emission recorded at 5 $\mu$ s delay time after UV laser firing. The range of 3600—3200 $cm^{-1}$  corresponds to the OH( $\nu \rightarrow \nu - 1$ )  $\nu = 1, 2, 3$  emission, the strong peak at 1875 $cm^{-1}$  is NO( $\nu \rightarrow \nu - 1$ ) and the emission near 2200 $cm^{-1}$  is of  $\nu_3$  stretching mode of  $N_2O$ .

在 $O(^1D)$ 与三甲基氯硅烷，四甲基硅烷这二反应中，中心原子都是Si原子，质量完全一样，但由于Cl对Si原子的电子云影响与 $CH_3$ 不一样，亦即“势能面”参数不一样，导致了Si在阻碍过剩能量传输中的作用不同。

对“重原子”在分子内的能量转移中的作用，Hase等<sup>[8]</sup>用准经典轨道计算进行了理论上的研究，所选的体系为 $M(CH_2-CH=CH_2)_4$ ， $M = Sn, C$ ，初始条件是给其中之一丙烯基富集一定的能量，然后计算这一能量在分子内的转移。结果表明，“重原子”阻碍分子内的能量传输主要源于“纯质量”因素及“势能面”中一些参数的因素，且后者是主要的。在他们的计算中，如果仅仅把 $M = Sn$ 的哈密顿量中的Sn的质量换成C的质量，其它不变，则 $M = C$ 的能量阻碍与 $M = Sn$ 的结果相差不大；而用更加精确的描写 $C(CH_2-CH=CH_2)_4$ 的哈密顿量(不仅仅是质量的替换)来计算时，则发现C的阻碍作用大大弱于Sn。

我们的实验结果表明，由于Cl取代 $CH_3$ 改变了中心原子Si的电子特性，导致传能相差很多，从实验上证实了除去“纯质量”因素外，中心原子的电子状态在阻碍分子内能量传输中起相当大的作用。

#### 参 考 文 献

- 1 Zhu Qingshi, Zhang Baoshu, Ma Yueren, Qian Haibo. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 164, 596
- 2 Halonen L, Child M S. *Mol. Phys.*, 1982, 46, 239
- 3 Roger P, Montague D C, Frank J P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 89, 9
- 4 Luntz A C. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 1143

- 5 Wang Xuebin, Li Hongzhi, Zhu Qihe, *et al.* *Chinese Chemical Letters*, 1992, 3, 991  
6 朱起鹤, 黄寿龄, 王学斌等. *化学物理学报*, 1993, 6, 87  
7 王学斌, 李红志, 朱起鹤等. *化学物理学报*, 已接受  
8 Swamy K N, Hase W L. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 123

## VIBRATIONAL EXCITATION OF OH( $v \leq 3$ ) FROM THE REACTION OF O( $^1D$ ) + Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl

Li Hongzhi Wang Xuebin Kong Fanao Zhu Qihe\*  
(*Institute of Chemistry, CAS, The State Key Laboratory of Molecular  
Reaction Dynamics, Beijing 100080*)

### ABSTRACT

The vibrationally excited OH( $v$ ) from the reaction of O( $^1D$ ) + Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl was observed by UV laser photolysis/FTIR emission spectroscopy. The vibrational number was only up to 3 with a ratio of 1:0.8:0.1 for  $v = 1:2:3$ . Comparing this result with the similar reaction of O( $^1D$ ) + Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, which OH( $v$ ) vibrational number was high up to 4 with a ratio of 1:1:1:0.3 for  $v = 1:2:3:4$  under the same experimental conditions, it was found that the substitution of Cl for CH<sub>3</sub> affected the extent of heavy Si atom blocking the energy migration in a molecule. This result identifies the prediction that the characteristic of electrons in central atom plays an important role in intramolecular energy transfer.

**Keywords:** Intramolecular energy transfer, IR emission spectroscopy, Heavy atom effect, Chlorotrimethylsilane