

第三届全国化学动力学会议 论文摘要



中国化学学会

1990.6 上海

目 录

I. 邀请报告

- I-1. 环己烯与环己二烯的初级分解过程……………赵新生 李远哲 (1)
- I-2. UV Laser Induced Photodissociation, Desorption and Reaction
Dynamics on Surfaces……………T. J. Chuang (3)
- I-3. 量子反应散射计算的进展与问题…………… 邢从豪 (4)
- I-4. Laser Spectroscopy of Exotic Chemical Species: Transient,
Weakly Bound, Reactive, and Surface Adsorbed Molecules……………
…………… Hai-Lung Dai (戴海龙) (5)
- I-5. 双共振多光子电离中的偏振效应及碰撞传能分子取向
变化规律……………沙国河 (6)
- I-6. 化学激光和反应产物的振动能分布……………陶愉生 (8)
- I-7. [2+2]环加成反应机理的研究进展……………傅孝愿 (9)
- I-8. 多束源双级时间飞渡质谱仪……………高振 (11)
- I-9. 激波管——激光纹影及丙烷高温裂解反应动力学研究……………杨惠星 (12)
- I-10. O(³P)原子和醇类分子及硅烷化学反应动力学研究……………陈从香 (13)
- I-11. 氯分子束与金属表面的激光蚀刻反应动力学……………郑企克 (15)

II. 论文摘要

A. 气相化学反应动力学

- A1. 稀有气体亚稳态原子与 CCl₄, CBr₄ 的能量转移反应……………
…………… 顾月姝 郭敬忠 刘传朴 曹德兆 廖常煊 印永嘉 (17)
- A2. He(2³S) 与卤代甲烷传能反应中激发态碎片的形成速率……………
…………… 郭敬忠 顾月姝 曹德兆 蔡继业 刘传朴 印永嘉 (19)
- A3. He(2³S)与含氢卤代甲烷反应产生的 CH(A²Δ, v'=0) 转动分布……
…………… 郭敬忠 顾月姝 刘传朴 李保中 印永嘉 曹德兆 蔡继业 (21)
- A4. 用对比速率法在单脉冲加热型化学激波管中研究 TiCl₄ 裂解动力学
……………何宇中 范秉诚 崔季平 (23)
- A5. 用分子束方法研究 CH₄ 及 N₂ 在 Ni 表面激活解离吸附
……………席光康 王金合 王君容 李胜林 (24)
- A6. 用电子谱与分子束研究 Ni/C 的加氢反应
……………席光康 F. Steinbach, W. Fohl (26)
- A7. 全氟丙酮的红外光解动力学……………余爱水 李长林 (28)
- A8. 1,2-二氯乙烷的紫外激光光解反应动力学……………赵炜 李长林 (29)
- A9. 有 CF₃ 自由基存在时 C₂F₄ 的氧化反应通道……………钱汝麟 李长林 (30)

- A10. 快速原子 H^* 与 CO 的多次碰撞动力学过程 蔡继业 汪晨熙 钟丽云 曹德兆 刘颂豪 (31)
- A11. BrCN 在 248nm 的光解动态学 林 桦 Elizabeth A. Johnston, William M. Jackson (33)
- A12. 单脉冲化学激波管对环氧氯丙烷裂解反应动力学研究 龚佑祥 覃志伟 杨惠星 韩德刚 (34)
- A13. N_2 分子激发态的研究 渠 祁 杨惠星 韩德刚 (35)
- A14. 卤代卡宾的光谱和生成动力学研究 周士康 史济良 邱元武 (36)
- A15. 速度取向的多普勒光谱及其在光解离动力学中的应用 徐铸德 (38)
- A16. $CO(a^3\pi, V')$ 在 He 中的振动弛豫 曹德兆 蔡继业 (39)
- A17. 连续二氧化碳激光引发的 1,2-二氯乙烷光敏化链反应的动力学 马培华 刘匡林 陈关城 (40)
- A18. 两阶段同位素选择性红外多光子离解分离 ^{13}C 马培华 (42)
- A19. 态-态振动能量跃迁的直接时间分辨研究: 碘分子的自碰撞和与氦原子碰撞过程 向天翔 孙 胜 龚顺生 王嘉铭 (44)
- A20. 分子态选择性碰撞诱导离解的理论和实验研究 向天翔 李重德 王理宗 (46)
- A21. 自由射流反应器: 低温离子-分子反应动力学研究 曾宪康 L. K. Randeniya, M. A. Smith (48)
- A22. 利用 LIF 研究 $C(^3P) + NO(X^2\Pi)$ 反应产物 $CN(X^2\Sigma^+)$ 不同振动态生成速率 徐大东 李学初 陈 宏 彭连顺 李 建 楼南泉 (49)
- A23. IIA 族原子与卤代烃反应的动态学规律研究 韩克利 何国钟 楼南泉 (51)
- A24. 亚稳态 $Ba(^3D), Ca(^3P)$ 与各种二氯苯和氯甲苯的化学发光反应研究 何国新 李芙蓉 何国钟 楼南泉 (52)
- A25. OH 与 N_2O 反应速率常数的测定 王守志 李学初 楼南泉 (53)
- A26. $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ 反应中 OH 内能态完全分布的激光诱导荧光测定 A. Irvine, Ian Smith, R. Tuckett 杨学锋 (55)
- A27. 吸附过程中脱附速率的压力依赖性 宋 真 张林虎 程润生 吕日昌 (57)
- A28. 碘甲烷、碘乙烷在 193nm 光解离时碎片碘原子的时间飞渡谱研究 莫宇翔 齐建新 李 哲
Lisa Yeh 吕日昌 杨学锋 何国钟 (58)
- A29. 用化学激光法研究 $O(^1D) + CHCl_2$ 反应产物 HF 及 HCl 的初始振动能分布及反应分支比 杨学峰 李 正 王 科 顾玉昆 刘成山 陶愉生 (60)
- A30. NO 的双光子激发荧光光谱和电离谱: $\gamma(2,0)$ 带 郭建明 陆庆丘 孔繁教 陈扬浸 何矿林 (62)

- A31. 亚磷酸三甲酯 $P(OCH_3)_3$ 的红外光解动力学研究
 陶 李 陆庆正 孔繁教 (64)
- A32. $N(^4S)$ 与正戊烷、正己烷、正庚烷反应速率常数的测定
 朱焚霞 陈从香 马兴孝 (66)
- A33. 高振动激发的乙烯分子与钠原子 V-E 能量转移的温度关系
 郭全新 俞书勤 陈从香 马兴孝 (67)
- A34. SiH_4 解离性光电离的研究
 刁培谦 陆庆正 孔繁教 (68)
- A35. 二氧化硫与戊烷光化学烟雾形成动力学研究
 凌建国 俞书勤 (69)
- A36. 一氧化碳电子激发态的碰撞传能研究
 (一) $A^1\Pi(v=0) \rightarrow e^3\Sigma^-(v=1)$ 碰撞传能与能级微扰的关系
 沙国河 张万杰 姜 波 张存浩 (70)
- A37. 一氧化碳电子激发态的碰撞传能研究
 (二) $e^3\Sigma^-(v=1)$ 叁重态 F 组元间的能量转移的倾向规律
 沙国河 张万杰 姜 波 张存浩 (72)
- A38. 四氯化碳的多光子电离
 孙雪中 杨达林 方万全 武小军 凌 云 朱起鹤 (74)
- A39. 二硫化碳的多光子电离
 孙雪中 杨达林 方万全 武小军 凌 云 朱起鹤 (75)
- A40. OH 与酮类分子反应速率常数研究
 焦文化 邱晓雄 (76)
- A41. CO_2 激光诱导丙烯酸乙酯聚合规律研究
 顾 懿 刘沛源 王治雄 (77)
- A42. 在极低压的碰撞动力学研究中有关扩散问题的考虑
 汪晨熙 蔡继业 刘颂豪 (79)
- A43. 表面活化络合物的反应动力学行为
 姜炳南 黄世煜 李 伟 刘伟成 刘昌其 (80)
- A44. 金属表面化学蚀刻反应动力学: $Cu-Cl_2$ 体系的热反应与激光化学反应
 卢平和 李雨林 秦启宗 (82)
- A45. 1064nm 激光诱导 Si(111) 和 Ge(111) 表面蚀刻反应动力学
 张抗战 李雨林 杨永炎 秦启宗 (83)
- A46. 超声分子束研究激光诱导 Cl_2 和 Ta 表面反应动力学
 卢平和 李雨林 张抗战 金忠翻 秦启宗 (84)
- A47. 氯与 GaAs(100) 表面的热反应和激光化学反应产物的质量分布研究
 李思义 李雨林 金忠翻 郑企克 秦启宗 (85)
- A48. 氯分子束与 InP 表面刻蚀反应的动力学研究
 金忠翻 李思义 李雨林 余 敏 秦启宗 (86)
- A49. 单重态乙烯酮的光解离
 William H. Green Jr., Arthur J. Mahoney 郑企克 C. Bradly Moore (87)
- A50. CO 激光诱导 UF_6 光化反应动力学研究
 徐葆裕 刘 勇 董文博 赵 炜
 郑成法 赵有源 黄国益 钱红声 (88)

- √A51. C_2H_5I 解离碎片—碘原子的多光子电离谱
 郑成法 杜小洋 潘循晰 余敏 (89)
- √A52. 碰撞诱导的 NO 分子($A^2\Sigma^+$)转动能量转移..... 王庆宇 李郁芬 (90)
- √A53. $Mn(CO)_5C_2H_4CH_3$ 在 193nm 和 248nm 激光作用下的解离动力学研究
 侯惠奇 章壮健 M. F. Vernon S. Brandov (91)
- √A54. $Fe(CO)_5$ 与 CO 在低温基体中的复合反应动力学
 郎嘉敏 余敏 郑企克 (92)
- A55. 分子束技术研究氯与砷化镓表面的热反应
 侯惠奇 ChaoChin Su, Matt Vernon (94)
- √A56. $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ 和 $W(CO)_6$ 在 248 nm 激光作用下的解离动力学
 侯惠奇
 章壮健 陈善华 B. Venkatavaman G. Bandukwalla M. Vernon (95)
- √A57. 丁二酮在激光激发下的发光与猝灭动力学
 郑伟杰 苏竞 薛建军 王志麟 秦启宗 (97)
- A58. 激光催化聚合苯乙烯和苯乙炔
 张杰 金佩 余永柏 周以华 鲁崇贤 傅克坚 (98)
- A59. CW- CO_2 激光引发合成甲胺动力学及提高量子效率的研究
 陈民生 李同王 金家骏 (99)

B. 液相化学反应动力学

- B1. 变温法对抗坏血酸水溶液化学动力学性质的研究
 胡良才 李三鸣 王淑芬 (101)
- B2. 稀土与双偶氮变色酸反应系列的动力学和机理特征
 林智信 安从俊 杨林 陈母华 王丽莎 方贤安 (103)
- B3. 镧—三溴偶氮胂配位反应的跳浓弛豫动力学研究..... 杨林 林智信 (105)
- B4. 唐松草新碱水溶液氧化降解动力学..... 马宛龙 苏德森 顾学裘 (107)
- B5. 希夫碱钴配合物的氧合动力学..... 万学适 陈逸华 (108)
- B6. 正交多项式法研究 V₀ 水溶液变温动力学
 李三鸣 胡良才 王淑芬 李榭林 (109)
- B7. 四氢萘裂解反应机理研究..... 应立明 覃志伟 杨惠星 韩德刚 (110)
- B8. 钼氧卟啉与二甲亚砷的液相反应动力学研究
 崔晓莉 杨惠星 韩德刚 (112)
- B9. 铁卟啉和超氧化物反应动力学研究..... 姚晖蓉 杨惠星 韩德刚 (114)
- B10. Zn(II) 离子同四吡啶基卟啉衍生物配合物的形成反应动力学和机理
 郭文勇 任建国 秦子斌 (115)
- B11. $Mo(V)O(OH)TPPS$ 与邻苯二酚的电子转移反应动力学.....
 罗仁生 任建国 秦子斌 (117)

- B12.  (X = H, CH₃, Br) 与 CH₃I 反应动力学研究

- 胡科诚 王建潮 (119)
- B13. 苯磺酸甲酯的醇解反应——亲核性和自缩合作用
..... 赖国华 胡科诚 金松寿 (121)
- B14. 卤化物 (LiCl , LiBr , LiI) 和苯磺酸甲酯的亲核取代反应——
亲核性和选择性溶剂化作用..... 赖国华 胡科诚 金松寿 (122)
- B15. 混合萃取体系的动力学反应机制研究..... 於静芬 吉 晨 熊毅钢 (123)
- B16. 芳香亚胺化合物与环戊二烯的 Azo-Diels-Alder
反应动力学研究..... 黄锦珂 王绍钊 伍宣池 (125)
- B17. 4,4'—二甲氧基二苯硫酮与双烯化合物的 Diels-Alder 反应动力学
溶剂效应的研究..... 黄锦珂 叶林顺 (127)
- B18. 4,4—二甲氧基二苯甲硫酮与山梨酸及山梨酸甲酯的
Diels-Alder 反应动力学的研究..... 黄锦珂 韦春梅 (129)
- B19. $[\text{H}^+]$ 对 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{etaH})]\text{Br}_3$ 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 间
电子转移反应速度的影响..... 刘锡兰 邱体孝 (131)
- B20. $\text{Mo}(\text{VI})$ —邻羟基苯胺— N,N,O —三乙酸与 Cu^{2+}
取代反应的动力学及机理..... 王勇为 张华麟 (132)
- B21. 二硝基重氮酚在甲醇—水溶液中光解反应动力学的初步研究
..... 周名华 陈俊南 朱鹤荪 (133)
- B22 超常价态过渡金属 $\text{Fe}(\text{VI})$ 研究 I
——停止流动法研究 K_2FeO_4 氧化乙醇胺的动力学及机理.....
..... 高 英 王之朴 (134)
- B23 超常价态过渡金属 $\text{Fe}(\text{VI})$ 研究 II
——高铁酸钾氧化乙醇酸钠的动力学及机理.....
..... 高 英 王之朴 (135)
- B24. 超常价态过渡金属 $\text{Fe}(\text{VI})$ 研究 III
——停止流动法研究 K_2FeO_4 氧化酒石酸钠的动力学.....
..... 高 英 王之朴 (136)
- B25 超常价态过渡金属 $\text{Ag}(\text{III})$ 研究 (IV)
——二过碘酸合银 (III) 氧化果糖的动力学.....
..... 谢恩海 梁晓军 王之朴 (137)
- B26 超常价态过渡金属 $\text{Ni}(\text{IV})$ 研究 (II)
——停止流动法研究 $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ 氧化巯基乙醇的动力学及机理
..... 梁晓军 王之朴 (138)
- C. 化学动力学理论**
- C1. H-L-H 型 $\text{Cl} + \text{HCl}$ 反应的 TST-CEQ 计算..... 居冠之 陈德展 (139)
- C2. 变分过渡态理论对 $\text{H} + \text{H}_2$ 及其同位素选态反应的研究
..... 居冠之 杨玉伟 邢从豪 (140)
- C3. $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应的理论动力学与热力学研究
..... 居冠之 刘文剑 (141)

- C4. 原子—双原子分子碰撞电离反应截面的理论研究 蔡政亭 (142)
- C5. $\text{Cl} + \text{HCl}$ 碰撞的振动去激研究 陈德展 居冠之 (144)
- C6. CH_3N 势能面上重排反应的动力学研究
..... 陈彬 赵成大 傅强 林宪杰 (146)
- C7. 甲亚胺脱氢和异构化反应的模式选择研究 赵成大 陈彬 傅强 (148)
- C8. 甲胺脱氢反应的动力学研究 傅强 陈彬 赵成大 (149)
- C9. 广义动力学方程 王强 (150)
- C10. 乙炔与氯化铝加成反应的反应路径解析 苏忠民 黄敬安 赵成大 (152)
- C11. 表面反应的位能面研究 周鲁 刘红卫 滕礼坚 (153)
- C12. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ 反应的准经典轨迹研究 周鲁 郭风 (154)
- C13. 咪唑与单线态氧 $1,2$ -加成反应机理的研究
..... 马思渝 丁燕波 傅孝愿 (155)
- C14. Wittig-Horner 反应的动力学研究 赵华明 蓝仲薇 余孝其 (157)
- C15. $\text{H} + \text{BrCH}_3$ 体系低能反应动力学的 QCT 研究 冯火诚 蔡政亭 (159)
- C16. 具有奇异分枝现象的化学动力学机理 冯长根 张秦 曾庆轩 (161)
- C17. $\text{Et}_3\text{N} + \text{EtI}$ 和 $\text{CH}_3\text{I} + \text{LiCl}$ 反应动力学溶剂效应的理论研究
..... 陈六平 韩世钧 (162)
- C18. 振荡反应中的反馈机制 杨道武 王坚 余训民 (164)
- C19. 正则变分理论对基元反应 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CS}(^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$
的速率常数的计算 俞雪珍 王学水 (165)
- C20. 用瞬时碰撞模型计算反应产物的转动取向
..... 李润君 韩晓利 吕日昌 何国钟 楼楠泉 (167)
- C21. 碱金属二聚物与卤素原子反应动力学的准经典轨线计算
..... 陈开奇 孙本繁 何国钟 (168)
- C22. $\text{Na}_2 + \text{O}_2(0)$ 体系势能面与反应动力学 孙本繁 K. Bergmann (169)
- C23. AlH_2 自由基分解反应的从头计算研究
..... 顾建平 黄明宝 孔繁教 刘颂豪 (170)
- C24. OH 卤代乙烷反应速率常数的计算 邱联雄 (171)
- C25. 一般非理想 Schlögl 体系的相分离耗散分岔 徐文柳 刘瑞杰 (172)
- C26. 反应物转动对 $\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ 反应的影响 谢理 (174)
- C27. 相空间矩运动方程及其在 IVR 中的应用 葛华才 江连霖 (175)
- C28. 演化算子用于研究分子内振动弛豫
..... 陈桥 张亚明 陆靖 江连霖 (177)
- C29. Liouville 空间密度算子的 Wigner 表象在动力学中的应用
..... 江连霖 丁耀强 谢理 陆靖 (178)

D. 实验新技术及其他

- D1. 时间分辨红外光谱及其微秒光激发动力学系统
..... 胡基尧 孙素琴 卢明军 张振策 杨景波 魏成行 (180)
- D2. 惰性气体三倍频技术产生真空紫外辐射的研究

 陶宗明 刘巨林 郭建明 孔繁教 马兴孝 赵光南	(181)
D3.	强吸收介质中的辐射传播..... 刘世林 马兴孝	(183)
D4.	多光子电离光电子飞行时间能谱仪 杨达林 凌云 武小军 张其菲 曾建如 潘承璜 朱起鹤 曾朝伟 钟其昌 李文恩	(185)
D5.	FD-1 型分子束实验装置的研制 杨永炎 章壮健 李雨林 卢平和 秦启宗	(187)
D6.	固体药物双呋喃氟脲嘧啶分解动力学..... 王晶 郑俊民 苏德森	(188)
D7.	氯化钠热分解循环中多相反应动力学(I) 李宏涛 刘薇 刘子祥	(189)
D8.	氯化钠热分解循环中多相反应动力学(II) 刘薇 李宏涛 刘子祥	(191)
D9.	NABT 与 MMA 聚合反应动力学分析 李青山 李荫常 王文志 叶大铿	(193)
D10.	用非等温 DSC 研究热固性树脂固化反应动力学..... 叶素	(195)
D11.	开放流动体系内萤石(CaF_2)溶解作用的化学动力学研究 张荣华 Borcsik M., Crerar D.	(197)
D12.	萤石(CaF_2)溶解作用中的非稳态化学动力学问题 张荣华 胡书敏 王军 廖英 Borcsik M., Crerar D.	(199)
D13.	动力学参数 RMP 值推测环糊精包结物结构的研究 章道道 黄乃聚 姜筱燕 杨彪	(201)
D14.	己内酰胺双核铜络合物热分解反应 动力学及热稳定性质的研究..... 李大珍 邓希贤 张蔚婕 刘鲁美	(202)
D15.	高速瞬态记录仪在激光化学中的应用..... 王砚芳	(204)

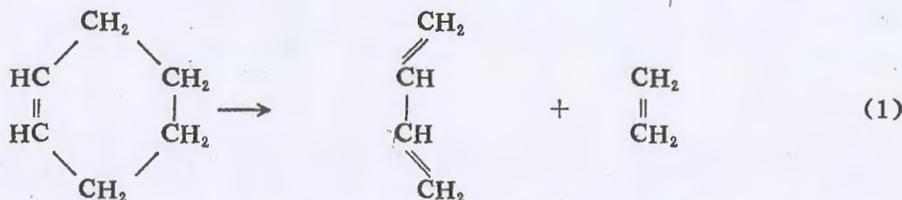
邀 请 报 告

环己烯与环己二烯的初级分解过程

赵新生 李远哲

(Department of Chemistry, University of California, Berkeley, U. S. A.)

环己烯的分解是一个极为有趣的过程，因为它涉及著名的 Diels-Alder 反应的逆过程：



根据微观可逆性原理，对于 Diels-Alder 反应的研究可以从正反两个方向进行。然而实验上讲从分解反应的方向 (1) 来研究有很大优势，反应物的状态容易控制，反应的几率 (~ 1) 远远大于加合反应的几率。虽然 Diels-Alder 反应被认为是协同反应的一个典型例子，理论上对是否有双自由基反应的可能仍是争议的，而实验上的直接观测也一直因没有适当的方法而成为一个尚未实现的课题。

当分子吸收光子被激发后，能量是如何在分子内贮存的？这是对化学领域来说一个最重要和基本的问题之一。特别是我们是否有可能使能量聚集在某些特定的区域或状态，从而使人们控制化学反应的愿望在分子水平上实现，或者能量在分子内的分布服从(或接近)统计规律？大量实验证明：对于原子数目适中的分子体系，红外多光子吸收导致的分解遵循统计分布，因此我们可以以此作为参考，对比其他方式的激发，推演出其他激发方式导致的分解的机理。

这一研究的目的是回答 Diels-Alder 反应的协同性以及光子激发分子的形式及能量对分解反应机理的影响。我们应用分子束交叉激光束，以四极质谱监测分解产物的角度分布及时间分布，从对飞行时间谱及角度分布的分析，我们得到环己烯与环己二烯分解的通道以及反应动态学的规律。

反应装置已见于文献^[1]。对于环己烯与 1,4-环己烯的超声分子束中的分子，以两种不同的激发方式照射，紫外电子激发及红外多光子振动激发。激光束的光源分别为 193 nm 准分子激光器与 CO₂ 激光器。这一研究的主要结论如下：

1) 正逆向的 Diels-Alder 反应是一个高协同的反应，即便是在分解反应物内能高于 619 千焦耳/摩尔的情形下，仍然没有观察到双自由基的反应通道。

2) 虽然在环己烯与环己二烯中都观察到了氢的消除反应，二者的机理很不相同：对环己烯，反应是在电子激发态的势能面上进行的，对于 1,4-环己二烯所有观察到的反应都是在电子基态上进行的。这些结果表明，这两个分子在电子激发后分子内转换到电子基态(但是是高振动激发的形式)上，是主要的过程，不过对环己烯我们看到分子内转换与直

接从电子激发态上的分解之间的竞争。分子内转换后的分解反应与直接从激发态上的分解反应有很不相同的动态学特征。

3) 紫外电子激发与红外多光子振动激发的直接实验对比表明, 分子内转换后的分解反应和红外多光子激发的分解反应一样遵循统计规律。我们的结果揭示, 对于这类反应, 最初的激发方式或分子内能的高低对反应产物平动能分布的影响, 远远小于反应坐标势能面的影响。平动能的最可几分布主要由反应坐标上的势垒高度及产物一侧的势能面性质决定。

1985年11月15日收到原稿, 1986年1月15日收到修改稿, 1986年2月15日收到第二次修改稿。



摘要: 研究了在紫外光激发和红外多光子激发下, 分子内转换后的分解反应和红外多光子激发的分解反应。结果表明, 对于这类反应, 最初的激发方式或分子内能的高低对反应产物平动能分布的影响, 远远小于反应坐标势能面的影响。平动能的最可几分布主要由反应坐标上的势垒高度及产物一侧的势能面性质决定。

关键词: 紫外光激发; 红外多光子激发; 分子内转换; 分解反应; 平动能分布; 反应坐标; 势垒高度; 势能面性质

1. 引言

分子内转换 (Internal Conversion, IC) 是分子在电子激发态上发生的一种非辐射跃迁过程。在紫外光激发下, 分子通常首先被激发到电子激发态, 然后通过 IC 跃迁到基态。在红外多光子激发下, 分子也可以通过多光子吸收跃迁到基态。这两种激发方式在分子内转换后的分解反应中起着重要的作用。

2. 实验原理

本实验采用紫外光激发和红外多光子激发两种不同的激发方式, 研究了分子内转换后的分解反应。通过测量反应产物的平动能分布, 探讨了激发方式对反应动力学的影响。

3. 结果与讨论

实验结果表明, 对于这类反应, 最初的激发方式或分子内能的高低对反应产物平动能分布的影响, 远远小于反应坐标势能面的影响。平动能的最可几分布主要由反应坐标上的势垒高度及产物一侧的势能面性质决定。

UV Laser Induced Photodissociation, Desorption and Reaction Dynamics on Surfaces

T. J. CHUANG (庄东荣)

(IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099, USA)

The subject of photochemical interactions involving electronic excitation of the adsorbate-surface complexes on well characterized solid surfaces investigated under UHV conditions has attracted considerable attention in recent years. The questions of quantum yields, molecular and bond selectivities, the energetics of fragmentation, as well as product formation and desorption are among the topics under close examinations. In the continuing effort to better understand the basic surface photochemical processes, we have studied the UV radiation effects on CH_2I_2 adsorbed on Al, oxidized Al, Al_2O_3 and Ag as well as NH_3 and C_2H_4 on Al and oxidized Al surfaces with x-ray photoemission, Auger spectroscopy, thermal desorption and time-of-flight mass spectrometry. The systematic study reveals the characteristic electronic, thermal and "explosive" desorption patterns and the strong reaction pathway dependence on the substrates. In addition to CH_2I_2 , we have investigated the photofragmentation and photodesorption behavior of NO , N_2O and NO_2 adsorbed on Pt(111) excited at various excimer laser wavelengths. It is found that for the nitrogen oxides on Pt, the substrate-mediated electronic effect, such as "hot electrons", may play an important role in causing the molecular desorption. This is in great contrast to the CH_2I_2 system in which the adsorbate-mediated electronic excitation dominates. Furthermore, for N_2O and NO_2 excited at a deep UV wavelength, we have observed additional channels leading to molecular decomposition. These various photoexcitation mechanisms and their consequences on the surface photochemistry will be discussed. Recent developments to study the dynamics of surface reactions involving angle- and state-resolved techniques as well as the 2-dimensional imaging of photochemical processes at gas-solid interfaces will also be presented.

量子反应散射计算的进展与问题

邓从豪

(山东大学理论化学研究室)

量子反应散射的非弹性散射表达式

邓从豪 丁世良

(山东大学理论化学研究室)

反应散射截面的计算比非弹性散射截面的计算复杂得多，因为反应散射中，反应物排列通道与产物排列通道要采用不同的坐标系，在求解反应散射截面的过程中，需要用坐标变换和波函数在一定界面匹配，这是更复杂的工作，在非弹性散射中，不必需要坐标变换，在整个散射过程中，一个坐标代表平动，其它坐标代表振动和转动。

对于原子和双原子的反应散射，我们采用原子间的两个间距作变量，经过坐标的质量标度化，旋转，再质量标度化，我们得到通用于全坐标空间的运动方程，采用极坐标，并将极点选取在远离坐标原点，深入平台区中，则在整个空间，径距与最低能量道中径距之差可以作为振动坐标，沿最低能量道的极角可以作为平动坐标，从而反应散射方程类似于非弹性散射方程，不必需要坐标变换，在反应物排列通道和产物排列通道的渐近区，本文的振动坐标与反应物和产物中双原子分子的振动坐标一致。

在反应散射中一般用 Delvis 传播法求解，本文也可用此法求解，但如果反应系统的超势能面有解析的表达式，则本文亦可以同非弹性散射一样求解。

Laser Spectroscopy of Exotic Chemical Species: Transient, Weakly Bound, Reactive, and Surface Adsorbed Molecules

Hai-Lung Dai (戴海龙)

(Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104 U.S.A.)

Using laser spectroscopic techniques such as Stimulated Emission Spectroscopy and Stark Level Crossing Spectroscopy, in combination with molecular beam techniques, we can now study vibrational levels from 0 to 10^4 cm^{-1} with sub-Doppler resolution and single rotational level selectivity, for molecules with concentrations as low as 10^{-4} Torr. Low frequency intermolecular vibrational levels in a weakly bound complex can be directly observed for the elucidation of intermolecular forces. Short-lived radicals can be studied at high vibrational excitation. The reaction of a molecule with vibrational energy higher than dissociation barrier can be examined with single quantum state resolution. Furthermore, application of nonlinear optical techniques such as second harmonic generation allows us to probe the spectroscopy, structure, and energy transfer dynamics of the surface layer of atoms and molecules adsorbed on surfaces.

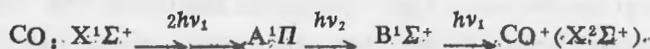
双共振多光子电离中的偏振效应及 碰撞传能分子取向变化规律

沙国河 E. Hintsala 孙维忠 姜波 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

电子激发态分子的碰撞能量转移研究近年来十分活跃,利用高分辨的激光光谱探测技术,不仅可作到电子,振动,转动态的分辨,而且可区分不同宇称态的传能情况,进而发现了若干决定传能动力学的“倾向规律”(Propensity rules)。最近,我们利用双共振多光子电离中谱线强度与两束激光的偏振特性的关系,从中取得激发态分子碰撞传能前后分子“取向”(Orientation)的变化的信息。这里,分子取向是以其总角动量子数 J 的空间投影 M 表征的。我们的实验结果表明,在弹性碰撞时,分子取向守恒,而在转动传能碰撞时, $|\Delta M| \leq |\Delta J|$ 。

我们研究的双共振多光子电离过程为:



这是一个 $(2+1+1)$ 四光子电离过程。两束光同轴对射,皆为圆偏振光,若改变任一束光的电场旋转方向,则可得到不同的谱线强度分布。假若二圆偏光同方向旋转, $X \rightarrow A$ 泵浦跃迁为 $O(J)$ 支,我们计算得到 $A \rightarrow B$ 第二共振跃迁的 $P(J-2)$ 和 $R(J-2)$ 谱线的强度比,在远离饱和并且无碰撞条件下为:

$$K = \frac{S_R}{S_P} = \frac{(2J-5)(J-2)^2}{(2J-1)(J-1)^2} \times \frac{\sum_{M=-J}^J F_3(M)}{\sum_{M=-J}^J F_4(M)}$$

$$F_3(M) = (J-M)(J-M-1)(J-M-2)^2(J-M-3)^2$$

$$F_4(M) = (J-M)(J-M-1)(J-M-2)(J-M-3)(J+M)(J+M-1)$$

我们实验测定的 K 值约为按上式计算值的 0.7 倍。例如 $J=13$ 时, K (计算) = 13, 而 K (测量) = 9。假若用自然光泵浦,即激发态分子取向完全无规时, $K^i = 1.1$ (这里 i 代表各向同性)。因此,测量得到的 K 值大小代表了分子取向的程度。我们的实验发现,经过碰撞传能后, K 值减小,这可理解为,碰撞使分子发生转动弛豫时,其取向也发生“弛豫”。我们定义去极化率 D (Depolarization) 以表征分子“取向弛豫”的程度:

$$D = 1 - \frac{K_J - K_j^i}{K_0 - K_0^i}$$

上式中 K_0 代表无碰撞时母线的值。 K_J 为传能到 J 转动态的值。当 $D=0$ 时,表示分子取向守恒,而 $D=1$ 表示完全弛豫。我们实验测量结果发现:当 $\Delta J=0$,即弹性碰撞时, $D \approx 0$,因此 $\Delta M \approx 0$ 。而经过 $R-T$ 传能碰撞后,即 $\Delta J \neq 0$ 时, $D > 0$,且随 $|\Delta J|$ 增大而增大。而对于相同的 $|\Delta J|$, D 随 J_0 增大而减小 (J_0 为母线 J 值)。取 D 对 $|\Delta J|/J_0$ 作图,所有试验点

落于一曲线上，此曲线显示当 $|\Delta J|/J_0 \rightarrow 1$ 时， $D \rightarrow 1$ 。若我们设碰撞传能分子的取向变化服从 $|\Delta M| \leq |\Delta J|$ 的倾向规律，则可以很好解释此试验的结果。我们看到文献上 A. J. McCaffery 对于 $\text{Li}_2(^1\Sigma^+) - \text{He}$ 碰撞曾得到类似的规律。理论上已有不少工作，在 IOS (Infinite order sudden) 近似下，只对于运动坐标系有 $\Delta M = 0$ 的结论，而对于实验室坐标下的情况尚无明确结果。

化学激光和反应产物的振动能分布

王 科 吕少平 刘成山 李开晏 李 正 李百恕
邵君龙 杨学锋 杨虹熠 顾玉昆 陶愉生 黄毓林

(大连化物所, 分子反应动力学研究室)

从1980年起开始建立化学激光光栅选频技术测定基元化学反应产物初始振动能分布的基础研究实验室。迄今在实验技术、方法和反应的研究方面有了不同于国外的如下创新: (1) 建立了一台四米长闪光灯泵浦的化学激光器, 从而可研究国外未曾认真用化学激光技术研究过的低增益体系的微观反应动力学, 延长了同轴闪光灯的寿命达数千次以上(国外同类实验室的闪光灯只能用百余次), 首次把腔内衰减增益法用于振-转跃迁激光测定反应分支比, 并采用一种简单易行的技术寻找新激射物的波长。(2) 在方法上发现降低反应物分压可减少光解出的热原子的多余平动能产物的转动非平衡、振动弛豫二次反应、以及超辐射等有害因素。在振动弛豫速率常数齐备的情况下, 利用测得的跃迁支的阈值时间佐以动力学模拟计算, 可以反推出 $t=0$ 时的更好的产物初始振动能分布。(3) 在基元反应的微观动力学研究方面, 发现了 $O(^1D_2)+D_2$ 和 $O(^1D_2)+CH_4$ 两个化学激光新体系, 探测出重要同温层化学反应 $O(^1D_2)+CHClF_2$ 的一个新激射通道(HCl^+)及分支比 $[HF]/[HCl]$ 。发现了46条化学激光的新谱线。测出高增益的 $F+CH_4, H_2, C_2H_6$ 及低增益的 $O(^1D_2)+H_2, D_2, CH_4, CHClF_2$ 等七个基元化学反应的最完整和比以前更精确的产物初始振动能分布。结合这些反应的微观历程探讨了测得的能量分布数据, 它们在强激光及同温层化学方面有实际的潜在应用价值。最后论述了本方法的优缺点和展望了它的前景。

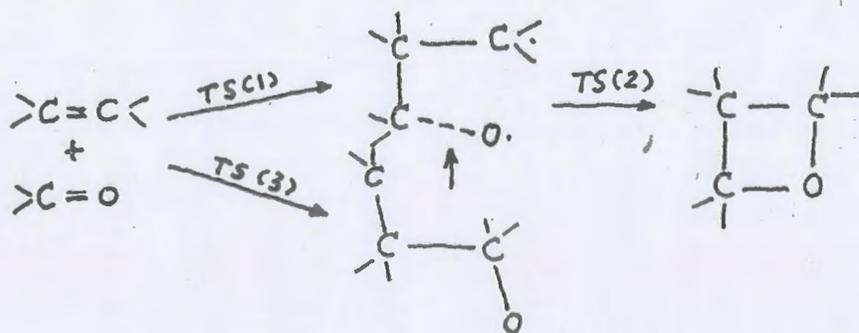
[2+2] 环加成反应机理的研究进展

傅孝愿

(北京师范大学化学系)

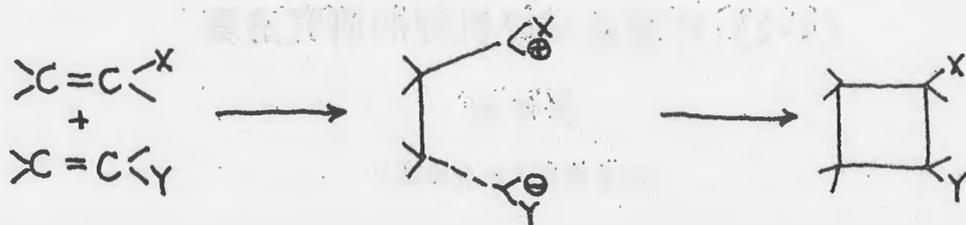
环加成反应是有机化学中的一类重要反应。自六十年代末期以来, Woodward, Hoffmann 以及唐敖庆等人利用 Hückel 分子轨道方法对环加成反应的机理进行了理论研究, 系统地总结出协同反应的基本规律。对于乙烯的环加成反应, 对称守恒原理和前线轨道理论都认为同面-同面 $[2s+2s]$ 的反应方式是热禁阻的, 而同面-异面 $[2s+2a]$ 的反应方式是热允许的, 限于当时的条件, 未能进行过渡态的精确计算。八十年代以后, 量子化学的计算方法有了较大的发展, (可以用能量梯度方法优化过渡态并借助振动分析确认其存在。) 为深入研究这类反应提供了条件。1985年, Bernardi 等人^[1]用 MCSCF 方法对乙烯的环加成反应的协同过程及分步过程进行了较为全面的计算, 发现分步过程比协同过程的活化能低, 即有利的反应机理是首先形成一个碳碳键, 经旁式丁烷双自由基中间体, 然后再闭环为环丁烷。协同反应的 $[2s+2a]$ 过渡态能量较高, 主要是因为几何构型不利形成有效的轨道重叠之故。

我们利用 UHF/3-21 G 的从头计算分子轨道法对乙烯和甲醛的环加成反应进行了计算^[2]。结果表明, 分步过程比协同的 $[2s+2a]$ 的过程活化势垒低, 两种分步过程(首先形成碳碳键或首先形成碳氧键)的活化势垒相差不大, 而首先形成碳碳键的活化势垒低 $60\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 它是最有利的过程。详细步骤如下:



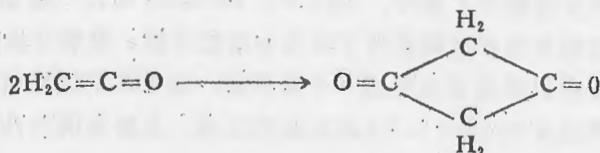
第一步为速控步骤 ($TS(1)$ 和 $TS(2)$ 的能量基本相同), 活化势垒约为 $92\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。第二步的活化势垒为 $33.6\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

另外, 当烯烃的取代基为富电子基(X)而另一烯烃含缺电子基(Y)时, 容易发生具有两性离子中间体的分步反应:



由于分步过程中形成的中间体的 σ 键可以自由旋转，所以产物缺乏立体专一性，这已由实验证明。

在形成 $[2_s + 2_s]$ 过渡态时，如果位阻较不大，而且反应分子包含有利于轨道重叠的条件时，协同过程也可能发生。如烯酮的二聚反应^[3]。当两个烯酮分子以同面—异面方式接近时，反应的活化势垒不高 ($124.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ —— $\text{MP}_2/4-31 \text{ G}$ 结果)：



同样，烯酮与乙烯的环加成反应亦可以同面—异面的协同过程发生。

[1] Bernardi, F. et. al., J. Am. Chem. Soc., 107 2260(1985)

[2] Chen, G. J., Fang, D. C. and Fu, X. Y., Int. Quantum Chem. QCS 501(1989)

[3] Fu, X. Y., Fang, D. C. and Ding, Y. B., J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 167 349(1988)

多束源双级时间飞渡质谱仪*

陆庆正

张志萍

高建谥

王砚方

郑兰荪

(中国科技大学)

(厦门大学)

高振

武小军

冯万勇

张其菲

孔繁教

(中国科学院化学所)

双级时间飞渡质谱仪(Tandem TOF MS)是将产生的第一级 TOF MS 分开后,经电开关选择出特定质量数的离子,再经过解离和第二级 TOF MS 分离,最后由接收器接收这些次级离子并对产物的结构和性质进行系统的研究。

中国科技大学近代化学系,厦门大学化学系和中科院化学所合作,在国内首先研制了多束源双级时间飞渡质谱仪,现已在中科院化学所分子反应动力学实验室安装调试。

图一是多束源双级时间飞渡质谱仪的结构示意图。根据不同的研究对象,该装置设计了三种不同类型的束源。(图略)

第一是供研究气体分子的气体离子源。将气体样品注入电离室,被电子脉冲引出的灯丝电子流电离,被电离的气体离子流在离子引出脉冲作用下流入气压小于 10^{-5} 托的真空腔供双级质谱研究。

第二是激光束—分子束交叉束源。被激光解离产生的离子在加速电场的作用下形成定向飞行的离子流进入双级质谱仪。

第三是供研究原子簇的原子簇离子源。原子簇离子产生的基本过程是,使高压脉冲氮气流经一直径两毫米的孔道和样品表面, Q 开关 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器的倍频输出聚焦在样品上,所产生的高温等离子体迅速与氮气流混合,被带经两个直径不同的孔道进行频繁的三体碰撞,逐渐形成了二聚体、三聚体以及更大的原子簇分子和离子。当束流进入气压维持在 10^{-4} 托真空腔时达到了超音速,所产生的原子簇分子和离子被充分“冷冻”到了基态,接着束流经分束器,选出无碰撞的平行飞行的束流。

无论气体离子还是原子簇离子,在双级质谱研究时都要经偏转板和“聚焦透镜”整形,并选择合适的加速电场,以便缩小时空分散度,提高检测信号的强度和分辨率。本装置的第二级解离选用了脉冲调频染料激光器,产物由微通道板检测,信号经前置放大器放大后可直接用示波器观察,记录,也可由瞬态记录仪记录并转由 IBM-PC 微机处理与显示。为实现对装置的全微机控制,本装置配备了程控脉冲发生器。可由微机设置各脉冲的输出时间与宽度,用于触发激光器,加速电场和数据采集等。

* 本工作得到国家自然科学基金资助。

激波管—激光纹影及丙烷高温裂解反应动力学研究

杨惠星

(北京大学化学系)

激波管是高温气相化学反应动力学研究的重要工具。应用激波管进行研究,检测是关键所在,它要求具有单次、快速、高灵敏度、高分辨率等特点。一般情况下,检测速度和检测灵敏度是相互矛盾,激光纹影技术则相反,测量的反应速度越快,其灵敏度越高。这表明,激光纹影技术把灵敏度和时间响应有机结合一起。

激波管可以在很短时间内(例如 10^{-8} 秒),使温度升到几千度高温,它具有均匀性及无器壁效应等优点,激光纹影技术则是利用光学的基本原理建立起来。当一束光线垂直地射入有折射率梯度的任何介质,光线将发生偏转。在激波作用下,体系温度升高并发生化学反应,因而在激波管轴向方向贡献密度梯度,导致光偏转,偏转角和密度梯度成正比。对于单一化学反应可证明^[1],偏转角与化学反应成正比,对于多步化学反应,则每一个反应的贡献具有加和性,利用这样特点,再配合使用大型计算机,可以得到复杂反应的反应机理。

实验装置有几个难点必须克服:1. 由于偏转角很小,如一般只有 10^{-7} rad数量级,所要求测定是微秒量级反应动力学,因此要求有高的时间和空间分辨;2. 实验要求得到的是定量的化学动力学结果,因此要求有一套讯号校正系统;3. 要求高的稳定性。

应用建立起来的激波管—激光纹影装置进行了一系列高温裂解反应动力学测定,本文主要介绍在 1600°K 范围的丙烷高温裂解反应动力学。

实验测定是在入射激波时间范围内。反应温度是利用测定激波速度进行计算。激波管的高压段充入氮气,低压段用氦气作为稀释气。整个装置配有真空系统。实验结果应用计算机进行计算。

根据丙烷裂解反应的实验结果,本文提出了包含有31步基元反应的反应机理(篇幅关系,31步机理不列出)。计算结果表明,提出的反应机理能从定量上较好地符合实验结果。实验结果也表明,丙烷的高温裂解与低温下裂解反应机理有很大不同^[2]。

[1] Lifsz, A. ed., "Shock wave in Chemistry" P. 219(1982)

[2] Allara, D. L., Edelson, D., Int. J. Chem. Kinet., 7 479(1975)

O(³P)原子和醇类分子及硅烷化学反应动力学研究

陈从香 高义德 朱梦霞 俞书勤

(中国科技大学 近代化学系)

O(³P)原子是大气化学和燃烧化学过程中的重要自由基,它和许多分子及自由基的化学反应动力学被广泛地进行了研究。然而,它和醇类及硅烷分子的反应则研究得较少。考虑到未来醇类物质有可能作为燃料被使用,以及硅烷在半导体工业中的重要地位,对这些分子和O(³P)原子反应动力学进行研究有着很强的应用背景。此外研究极性基团OH对醇分子反应活性的影响对基础研究也有着重要的意义。

本工作中用流动微波放电—化学发光技术测定了O(³P)原子和若干醇分子及硅烷分子在290—500K左右的化学反应速率常数。结果为:

$$1. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{正丙醇} \quad k = \left(3.22 \begin{matrix} +1.67 \\ -1.08 \end{matrix} \right) \times 10^{-11} \exp[(-3.59 \pm 0.31) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

$$2. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{异丙醇} \quad k = \left(5.59 \begin{matrix} +1.73 \\ -1.32 \end{matrix} \right) \times 10^{-12} \exp[(-2.39 \pm 0.20) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

$$3. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{正丁醇} \quad k = \left(5.41 \begin{matrix} +1.33 \\ -1.07 \end{matrix} \right) \times 10^{-11} \exp[(-3.09 \pm 0.16) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

$$4. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{叔丁醇} \quad k = \left(4.95 \begin{matrix} +0.96 \\ -0.81 \end{matrix} \right) \times 10^{-10} \exp[(-6.00 \pm 0.14) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

$$5. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{叔戊醇} \quad k = \left(1.08 \begin{matrix} +0.15 \\ -0.13 \end{matrix} \right) \times 10^{-9} \exp[(-6.01 \pm 0.10) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

$$6. \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{硅烷} \quad k = (1.05 \pm 0.36) \times 10^{-10} \exp[(-3.06 \pm 0.10) \text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}]$$

前人工作表明,上述反应的初级过程都为O(³P)原子对氢原子的抽提反应。根据分子性质加和性和原子间作用力为短程力原理,我们将部分文献报道的和我们测定的化学反应速率常数数据进行了分析,估算了各类C—H键和O(³P)反应速率常数的Arrhenius参数。发现极性OH基团使其 α 位C—H键减弱,反应活性增强。正丁醇中的OH基团对C—H键的诱导作用可以传递得更远些。除正丁醇外,其它醇分子中OH基非 α 位的C—H键和O(³P)反应活性和烷烃中同类键相似,远小于 α 位的反应活性。

为了将实验测得的结果外推,以便用于燃烧化学过程研究,我们用过渡态理论将实验结果外推到200—2000K范围内,并将计算结果拟合成三参数公式形式,即 $k(T) = aT^n \exp(-E/RT)$ 。结果如下:

	a	n	E/kCal·mol ⁻¹
1. O(³ P) + CH ₃ OH	4.8 × 10 ⁻¹⁹	2.71	3.63
2. O(³ P) + C ₂ H ₅ OH	1.27 × 10 ⁻¹⁹	2.88	2.79
3. O(³ P) + n-C ₃ H ₇ OH	5.06 × 10 ⁻²⁰	3.00	1.70
4. O(³ P) + i-C ₃ H ₇ OH	2.38 × 10 ⁻²³	3.99	0.44
5. O(³ P) + n-C ₄ H ₉ OH	9.7 × 10 ⁻²¹	3.20	0.58

6. $O(^3P) + t-C_4H_9OH$	2.14×10^{-18}	2.55	3.21
7. $O(^3P) + t-C_5H_{11}OH$	9.01×10^{-20}	2.97	2.25
8. $O(^3P) + i-C_5H_{11}OH$	6.11×10^{-25}	4.44	1.65
9. $O(^3P) + SiH_4$	7.67×10^{-19}	2.59	0.72

上述所有的速率常数表达式的单位都为 $cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

氯分子束与金属表面的激光蚀刻反应动力学*

李雨林 卢平和 杨永炎 金忠翻 余敏 秦启宗 郑企克

(复旦大学 激光化学研究室)

复旦大学激光化学研究室近年来开展了连续超声氯分子束与 Cu、Al、Ni、Ti、Mo 和 Ta 等金属表面的激光诱导蚀刻反应动力学研究。按照激光蚀刻反应的三种不同的类型、即自发反应、被动反应和扩散反应^[1]，本文分别选择 Al-Cl₂、Ti-Cl₂ 和 Cu-Cl₂ 体系作为各类的代表，研究了它们在三种不同波长 (355, 560 和 1064 nm) 的脉冲激光辐照下金属表面蚀刻反应的动力学。

由时间分辨质谱测定了反应产物的质量分布和飞行时间谱 (TOF)，实验结果表明由脉冲激光触发的瞬态记录仪测得的产物离子的 TOF 谱一般可用 Maxwell-Boltzman (MB) 热分布公式拟合。由于有些离子的信号还属于某些高质量数的母体中性分子在质谱计的离子器中产生的电离碎片，它们的 TOF 谱可以用多组份 MB 公式进行拟合。例如，用 1064 nm 激光辐照的 Cu-Cl₂ 体系中测得的 Cu⁺ 离子的 TOF 谱包含了中性产物 Cu₃Cl₃ 和 CuCl 的贡献。但是，对于一些在室温下易挥发的产物，室温下就能脱附，由激光引起的脱附往往并不明显，因此无法测得其 TOF 谱。例如，Al-Cl₂ 体系在热反应中 Al₂Cl₆ 是主要产物，但在脉冲激光辐照下却未能测得 Al₂Cl₆ 的 TOF 谱，这是值得注意的问题。

入射 Cl₂ 分子的平动能和激光能量密度的增加都能提高上述蚀刻反应的产率。对于自发反应和扩散反应体系，如 Al-Cl₂ 和 Cu-Cl₂ 体系，没有明显的入射平动能的阈值。激光能量密度对于不同的反应体系都有明显的影响，并且都存在一个阈值。但是在 1064 nm 激光辐照下的能量密度阈值要比 355 和 560 nm 时测得的约高出 5 至 10 倍，这可能与 1064 nm 光子能量较低以及激光引起产物脱附的机理不同有关。

最后，还讨论了上述各类激光蚀刻反应的动力学过程。

[1] W. Sesselmann, T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B3 1507(1985).

* 国家自然科学基金资助项目

论 文 摘 要

摘要：本文旨在探讨中国现代文学的发展脉络，从五四新文化运动开始，到新中国成立后的文学变革，再到改革开放后的多元化发展。文章通过分析不同时期的文学思潮、代表作家及其作品，揭示了文学与社会、政治、文化之间的互动关系。在五四时期，文学成为启蒙民众、改造社会的利器；在革命年代，文学则承担起宣传鼓动、塑造英雄人物的使命；而在当代，文学则在市场经济和全球化的冲击下，呈现出更加复杂多元的面貌。本文认为，中国现代文学的发展始终伴随着对民族传统、外来文化的吸收与融合，其未来走向仍将取决于社会变革与文化创新的步伐。

稀有气体亚稳态原子与 CCl_4 、 CBr_4 的能量转移反应

顾月妹* 郭敬忠* 刘传朴* 曹德兆 廖常焕 印永嘉*

(中国科学院 安徽光机所开放实验室)

用能量不同的稀有气体亚稳态原子 $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})$ 、 $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$ 和 $\text{He}(2^3\text{S})$ 分别与 CCl_4 和 CBr_4 发生反应, 生成各种激发态碎片, 获得了 $\text{CCl}(\text{A}-\text{X})$ 、 Cl_2^* 和 Br_2^* 的发射光谱, 讨论了传能反应的机理。

实验是在快速流动体系中完成的, 气体在反应管中的线速度约 80 米/秒。气体压力为 0.8-1.2 托。亚稳态的产生是利用冷阴极放电, 放电电压随稀有气体种类不同而有较大的差别。稀有气体在放电时往往会伴有离子生成, 为了使传能反应的能量载体是单一的亚稳态, 必须小心控制操作条件, 并用 N_2 作为诊断剂^[1]。在我们的实验条件下无离子生成。

$\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})$ 、 $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$ 和 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与 CCl_4 和 CBr_4 反应时生成的激发态碎片如下:

反应	激发态碎片
$\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2}) + \text{CCl}_4$	$\text{CCl}(\text{A})$
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CCl}_4$	$\text{CCl}(\text{A}), \text{Cl}_2^*$
$\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2}) + \text{CCl}_4$	无
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CBr}_4$	Br_2^*

由光谱图可知 Cl_2^* 的发射光谱是 $\text{Cl}_2(\text{E}^3\Pi_{0_g^+} \rightarrow \text{B}^3\Pi_{0_u})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{D}'\Sigma_u^+ \rightarrow \text{x}^1\Sigma_g^+)$ 的混合发射。而 Br_2^* 的发射光谱由四组跃迁谱带混合组成, 这四组跃迁为: Br_2 的 $(\text{D}^0\text{O}_u^+ - \text{x}^1\Sigma_g^+)$, $(\text{D}'\text{Z}_g - \text{A}^3\Pi(\text{Z}_u))$, $(\text{E}^0_g - \text{B}^3\Pi(\text{O}_u^+))$ 和 $(\text{D}'\text{Z}_g - ^3\Delta_{2u})$ 。

当 $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})$ 与 CCl_4 反应时未接收到激发态碎片的发射光谱, 这并不说明传能反应没有进行, 由于受检测方法的限制, 某些产物如 $\text{CCl}(\text{x})$ 或 ArCl 等未能检测到。

亚稳态原子与 CCl_4 、 CBr_4 发生传能反应时, 激发态碎片的形成有以下几种过程:

第一种为多步过程, 例如 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与 CCl_4 反应时可能首先生成基态的碎片 $\text{CCl}(\text{x})$, 然后 $\text{CCl}(\text{x})$ 再进一步与 $\text{He}(2^3\text{S})$ 反应生成激发态碎片 $\text{CCl}(\text{A})$ 。这种多步反应的过程, 在光化学反应中是常见的。

第二种为离子—电子复合过程。例如: 在 CCl_4 的反应中, 由于 CCl_4 分子的电离能低于 $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$ 和 $\text{He}(2^3\text{S})$ 的能量, 因此发生传能反应时, CCl_4 分子可能首先发生电离, 生成离子分子, 然后离子分子进一步与热电子发生作用最终生成激发态碎片 $\text{CCl}(\text{A})$ 。这种过程在 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与四原子以下的小分子传能反应中是经常见的。大量的实验结果已使人们普遍接受了这一规律。

第三种为一步解离激发过程。

我们的实验证明在 $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$ 、 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与 CCl_4 、 CBr_4 的传能反应中, 激发态碎片的形成既不是通过多步过程, 也不经历离子—电子的复合过程, 而是由一步解离激发形成的。这

种过程与用射频放电技术使 CCl_4 分子解离生成 $\text{CCl}(\text{A})$ 的机理相似^[2]。也与 $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{NH}_3$ 传能反应中 $\text{NH}(\text{A}, \text{C})$ 的形成机理相似^[3]。

CCl_4 和 CBr_4 是五原子分子，在高电子激发能级，它们的电子能级、振动、转动能级相互交叠，能级密度很大，几乎形成了一个准连续区。因此当具有较高能量的 $\text{He}(2^3\text{S})$ 、 $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$ 原子与它们发生传能反应时，分子从能量载体获得能量达到一个超电子激发态，然后迅速发生解离形成各种激发态碎片。我们认为这种解离机理可能适用于 He, Ne 等具有较高能量的亚稳态原子与较大分子的传能反应。

- [1] L. G. Piper, L. Gundel, J. E. Velazco and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 62(1975)3883,
[2] F. W. Breitbarth, D. Berg and H. J. Tiller, *Chem. Phys. Lett.*, 135(1987)435,
[3] K. Someda, T. Kondow and K. Kuchitsu, *J. Phys. Chem.*, 92(1988)368.

He(2³S)与卤代甲烷传能反应中激发态碎片的形成速率

郭敬忠* 顾月姝* 曹德光 蔡继业 刘传朴* 印永嘉*

(中国科学院 安徽光机所开放实验室)

本文利用流动余辉技术研究了亚稳态氦与CHCl₃、CH₂Cl₂、CH₂Br₂和CH₃I的传能反应。测定了CH(A),CH(B),CH(C)等电子激发态碎片的形成速率。

氦气经分子筛纯化后通入由金属钼片和钨棒组成的放电腔中。产生的亚稳态原子He(2³S)流进反应系统与试剂反应生成各种碎片。根据激发态碎片的发射光谱,可确定碎片的性质。各反应生成的主要产物如下。

反 应	激发态碎片
He(2 ³ S) + CHCl ₃	CH(A),CH(B),CH(C) CCl(A),Cl ₂ [*] ,H [*]
He(2 ³ S) + CH ₂ Cl ₂	CH(A),CH(B),CH(C) CCl(A),Cl ₂ [*] ,H [*]
He(2 ³ S) + CH ₂ Br ₂	CH(A),CH(B),CH(C) Br ₂ [*] ,H [*]
He(2 ³ S) + CH ₃ I	CH(A),CH(B),CH(C) I [*] ,H [*]

由于上述反应中生成的产物能够发射较强的荧光,因此可以用参考反应法测定某一碎片的形成速率^[1]。

对某一反应 $E^* + BC \rightarrow E + B + C^*$, 如果激发态产物 C^* 的寿命较短 ($\tau < 10^{-6}$ sec), 可以忽略猝灭及无辐射衰变时, 则 C^* 的稳定光辐射速率 I_{C^*} 就等于它的形成速率 $\frac{dC^*}{dt}$, 所以:

$$I_{C^*} = k_{C^*}[E^*][BC]$$

如果另一个反应 $E^* + AB \rightarrow E + B + A^*$ 的速率常数 k_{A^*} 已被准确测得, 那末此反应就可以作为参考反应。通过比较产物 A^* 和 C^* 的发光强度 I , 就可以获得 k_{C^*} , 计算公式如下:

$$\frac{I_{C^*}}{I_{A^*}} = \frac{k_{C^*}[E^*][BC]}{k_{A^*}[E^*][AB]} \quad (1)$$

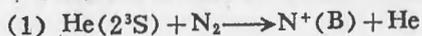
式中[BC]和[AB]为二个反应物的浓度。实验前将试剂AB和BC配成已知比例的混合气体贮存在贮气球中。使用时将此混合气通入反应营中,使反应物BC和AB同时与He(2³S)发生反应。式(1)中的[E*],由于在相同状态下,可以消除。则(1)式可改写为:

$$k_{C^*} = k_{A^*} I_{C^*} [AB] / I_{A^*} [BC]$$

若反应中激发态产物的寿命较长,则可用下式计算:

$$\frac{I_A^*/\tau_A^{*-1}}{I_C^*/\tau_C^{*-1}} = \frac{k_A^*[E^*][AB]}{k_C^*[E^*][BC]} \quad (2)$$

在亚稳态 He 的传能反应中，常用的参考反应有二个^[2]：



本实验用 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与 CO 的传能反应作为参考反应。该反应的速率常数 $k_{\text{CO}^+} = 2.1 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。

实验时将 CO 分别与 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 和 CH_3I 配成一定比例的混合气体，然后测定各个传能反应的发射光谱。由光谱图获得各种激发态碎片的总发射强度（振-转带的总包），并对波长响应进行校正。由于 $\text{CH}(\text{A}, \text{B}, \text{C})$ 等碎片的寿命较短，激发态碎片的形成速率常数可用公式 (1) 进行计算。结果如下：

应 反	$k \times 10^{11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$			
	$k_{\text{CH}(\text{A})}$	$k_{\text{CH}(\text{B})}$	$k_{\text{CH}(\text{C})}$	$k_{\text{CCl}(\text{A})}$
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CHCl}_3$	4.990	0.543	0.146	0.253
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.345	1.566	0.744	0.188
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CH}_2\text{Br}_2$	3.140	0.627	0.423	
$\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CH}_3\text{I}$	3.183	0.604	0.280	

[1] D. S. Richards and D. W. Setser, Chem. Phys. Lett., 138 (1987) 215.

[2] J. H. Kolts and D. W. Setser "Reactive Intermediates in the Gas Phase" Academic Press New York, 1979, Chapter 3.

He(2³S)与含氢卤代甲烷反应产生的CH(A²Δ, v'=0)转动分布

郭敬忠 顾月姝 刘传朴 李保中 印永嘉

(山东大学 化学系)

曹德兆 蔡继业

(安徽光机所)

由反应 $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 产生多种激发态碎片。获得了转动结构分辨较好的 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 发射光谱。从光谱图, 我们测定了 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 的转动分布并研究它的转动弛豫过程。

实验中亚稳态 $\text{He}(2^3\text{S})$ 由阴极放电产生, 体系的总压力约为 1.0 托。其中试剂的流量约为 He 的千分之一。当亚稳态 $\text{He}(2^3\text{S})$ 分别与 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CHBr_3 、 CH_2Br_2 、 CH_3Br 、 CH_2I_2 和 CH_3I 发生传能反应时, 可生成 $\text{CH}(A, B, C)$ 等多种激发态碎片。接收它们的发射光谱。并对发射最强的 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 谱带进行慢扫描, 获得转动结构分辨较好的光谱图。由光谱图研究它们的转动分布。

对某一单独的振动跃迁, 若粒子数在转动能级上的分布服从 Boltzmann 分布, 则光谱强度与转动量子数的关系可由下式表式:

$$I_{N'N''} \propto \nu^3 S_{N'N''} e^{-hCB_{v'}N'(N'+1)/kT_{v'}}$$

式中 $S_{N'N''}$ 为转子的线强度可由文献计算^[1]。以 $\ln(I/\nu^3)$ 对 $N'(N'+1)$ 作图, 得一直线。从直线斜率求得转动温度 $T_{v'}$ 。

由于 $\text{CH}(A^2\Delta - X^2\Pi, v'=0 - v''=0)$ 的各转动支中, R 支对 $T_{v'}$ 较为敏感, 所以上述的计算中仅测量了 R 支的光强 $I_{N'N''}$ 与 N' 的关系。然而从光谱图中发现, 当 N' 较低时存在 R 支与 Q 支的交叠。因此我们只考虑 N' 较高时的分布。实验测得的转动温度为: $2940 \pm 500\text{K}(\text{CHCl}_3)$; $3140 \pm 500\text{K}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$; $2340 \pm 500\text{K}(\text{CHBr}_3)$; $3170 \pm 500\text{K}(\text{CH}_2\text{Br}_2)$; $2960 \pm 500\text{K}(\text{CH}_3\text{Br})$; $3100 \pm 500\text{K}(\text{CH}_3\text{I})$ 。实验中 He 的压力均为 1.0 托。

为了考察以上得到的 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 转动分布是否代表新生态分布。我们从实验和碰撞动力学计算二方面研究了它的转动弛豫。

在 $\text{He}(2^3\text{S})$ 与 CH_2Cl_2 的传能反应中, 我们测定了压力对 $T_{v'}$ 的影响, 以 $T_{v'}$ 对 P 作图, 外推至 $P=0$, 得到初生态的转动温度 $T_{v'}(P=0) = 3180 \pm 500\text{K}$ 。此值与 $P=1.0$ 托时的值 $T_{v'} = 3140 \pm 500\text{K}$ 基本相同。说明在我们的实验条件下, He 对 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 的碰撞弛豫速率较小。

根据气体分子碰撞理论, 双分子碰撞的碰撞数为:

$$Z_{AB} = (\pi d_{AB})^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} \frac{N_A N_B}{V^2}$$

由上式我们可以估算出当 He 的压力为 1.00 托时, 每个 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 自由基遭遇的碰撞数为 7.69×10^6 次/秒。而 $\text{CH}(A^2\Delta)$ 的自然寿命为 470ns, 因此在其寿命期间经历的碰撞约为 4 次。据文献报道, He 对 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 的转动弛豫速率常数 $k = 1.6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 所以 He 对 $\text{CH}(A^2\Delta)$ 的碰撞转动弛豫几率为:

$$P = \frac{1.6 \times 10^{-11}}{(\pi d_{AB})^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}} = 0.067$$

此结果表明在每 100 次碰撞中只有约 7 次碰撞发生转动弛豫所以在实验条件下, $\text{CH}(A^2\Delta)$ 的寿命期间内发生转动弛豫的几率近似为零。

以上实验和计算结果都表明, 实验中获得的 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 的转动温度可以代表新生态转动分布。

关于各传能反应中 $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ 转动激发的形成过程, 我们认为可能类似于 $\text{He}(2^3S)$ 与 NH_3 反应中 $\text{NH}(A, C)$ 的形成机理, 即通过半碰撞(half-collision)解离模型^[2], 高激发的母体分子解离时离去原子(或分子)的轴向反冲导致母体碎片的转动激发。

[1] Bass, R. Ch and Beenakker, C. I. M., Computer Physics Communications, 8(1974)236.

[2] Someda, K., Kondow, I. and Kuchitsu, M., J. Phys. Chem., 92(1988)368.

用对比速率法在单脉冲加热型 化学激波管中研究 TiCl_4 裂解动力学*

何宇中** 范秉诚 崔季平

(中国科学院力学研究所)

本工作在恒温于 80°C 的单脉冲魔洞型加热化学激波管中进行。用环己烷作为已知反应速率常数的对比标准物和自由基清扫剂,用气相色谱仪跟踪环己烷分解产物 C_2H_4 的含量,以研究反应时间为 $500\mu\text{s}$ 间隔内, TiCl_4 分解过程的暂态反应,首次确定出如下结果:

(1) 高温下 TiCl_4 裂解的第一个通道是:



而不是三中心消去反应:



(2) 测得该通道的反应速率常数为:

$$K(\text{TiCl}_4 \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{Cl}\cdot) = 10^{14.4} \exp(-31000/T) \text{sec}^{-1}$$

(3) 用离子火焰检测器(FID),发现在火焰喷口处壁面有 TiO_2 (金红石膜) 薄膜生成。

* 本工作得到国家自然科学基金支持

** 联系人

用分子束方法研究 CH₄及N₂在Ni表面激活解离吸附

席光康 王金合 王君容 李胜林

(南开大学 电子科学系)

解离化学吸附是许多表面反应的出发点,对双原子分子,其基本步骤包括断裂一个键,同时在表面形成两个新的键。对于化学吸附存在两种不同的机制,一种是前驱态—化学吸附机制,一种是直接化学吸附机制。本文运用分子束方法研究了平动能的变化对CH₄及N₂在Ni(多晶)表面解离吸附的影响,以判断其吸附机制,无求出吸附势垒高度。

实验在NK-1型分子束—表面散射装置上进行,该装置由分子束系统、束调制室及超高室等组成,超高室内装有俄歇谱仪作表面分析、氩离子枪作样品表面清洁,四极质谱计作分压强测量,在五维可调的样品架上装有纯度优于99.99%的Ni(多晶)箔(8mm×8mm×0.2mm)超高室的本底真空度为10⁻⁸Pa。分子束系统可提供束压为10⁻⁴Pa的分子束。

实验分三步进行:①样品清洗:将样品放入氧中(压强为10⁻⁴Pa)加热氧化,然后用氩离子枪轰击以去掉表面污染,直至表面清洁为止,表面清洁度用俄歇谱来检测。②改变分子平动能、通过轻质量的气体氢与试验气体混合,以加大试验气体分子的平动能。当试验气体在分子束中所占比例由100%—0.1%,则CH₄束的平动能由10.1—63.9KJ/mol, N₂束的平动能由83—111.1KJ/mol。③测试试验气体解离吸附初始沾着几率S₀,S₀可通过分子束表面散射后试验气体分压强随时间的变化来得到,其公式为:S₀=(P₂-P₁)/P₂-P₀。式中P₀为未进束时试验气体分压强,P₁,P₂为进束后裸表面及吸附饱和表面散射的气体分压强,为避免伴送气体H₂在表面吸附,样品保持在500K下进行试验。

对一维势垒模型,S₀(E_iθ_i)仅与分子法向动能E_N=E(cos²θ_i)有关,本实验中θ_i=30°,故E_N= $\frac{3}{4}$ E。实验结果表明,当E_N<44.0KJ/mol(对CH₄),E_N<46.1KJ/mol(对N₂)时未观察到解离吸附,高于上述值,即E_N=44.0—47.9KJ/mol时,S₀=0—0.54(对CH₄);E_N=46.1—83.3KJ/mol时,S₀=0—0.03(对N₂)。上述实验结果表明,S₀是随着E_N的增加而增加,因此该种化学吸附机制是属于直接型的,而不是先经过前驱态过渡到化学吸附的。

为求解离吸附的势垒,可将S₀(E_N)转换成S₀(T),两者可用下列积分联系起来:

$$S_0(T) = \int_0^{\infty} F(E_N) \cdot S_0(E_N) dE_N$$

其中F(E_N)为归一化法向动能束流分布,即

$$\int_0^{\infty} F(E_N) dE_N = 1$$

$$F(E_N) dE_N = (kT)^{-1} \exp(-E_N/kT) dE_N$$

故
$$S_0(T) = \int_0^{\infty} (kT)^{-1} S_0(E_N) \exp(-E_N/kT) dE_N$$

设 $S_0(E_N)$ 小于能量阈值时为零, 高于阈值时, $S_0(E_N)$ 线性增加, 由此得出:

对 CH_4/Ni (多晶) 体系:

$$S_0(E_N) = \begin{cases} 0 & E_N < 44.0 \text{ KJ/mol} \\ 0.0568(E_N - 44.0) & 44.0 \leq E_N \leq 51.3 \text{ KJ/mol} \\ 1 & E_N > 51.3 \text{ KJ/mol} \end{cases}$$

对 N_2/Ni (多晶) 体系:

$$S_0(E_N) = \begin{cases} 0 & E_N < 46.1 \text{ KJ/mol} \\ 0.0034(E_N - 46.1) & 46.1 \leq E_N \leq 1244.4 \text{ KJ/mol} \\ 1 & E_N > 1244.4 \text{ KJ/mol} \end{cases}$$

将 $S_0(E_N)$ 代入, 可求得 $S_0(T) \sim T$ 关系, 从而得到解离吸附的势垒 ΔE 分别为 46.6 KJ/mol (对 CH_4/Ni (多晶) 体系); 50.2 KJ/mol (对 N_2/Ni (多晶) 体系)。

上述解离吸附势垒的存在可能是多相催化中产生压强效应 (低/高压间隙效应) 的原因。因此一般需在高压强下产生的催化反应, 可在超高真空条件下通过加大分子束平动能的方法来加以模拟。这为实用研究与基础研究建立起有机的联系。

用电子谱与分子束研究 Ni/C 的加氢反应

席光康

(南开大学电子科学系)

F. Steinbach, W. Fohl

(西德汉堡大学物化研究所)

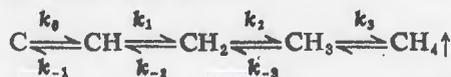
由于其实用性与理论意义, 碳氢化合物的形成机制一直引起人们的重视与兴趣。本文运用电子谱与分子束技术直接观察 Ni 表面吸附 C(Ni/C) 的加氢反应生成碳氢化合物的动力学过程。

实验装置由分子束源、超高真空室及分析仪器等组成。束源采用超声分子束源, 可提供强度为 $10^{14} \sim 10^{16}$ 分子/厘米²·秒的分子束。超高室内装备有俄歇谱 (AES)、光电子谱 (XPS, UPS) 作表面成分及化学态分析, 氩离子枪 (AIG) 作表面清洗, 四极质谱计 (QMS) 作残气及热脱附谱分析, 样品用纯度优于 99.99% 的 Ni (多晶) 箔 (8mm × 8mm × 0.2mm, 放置在温度可变 (100—600K)、五维可调的样品架上。超高室的本底真空度为 10^{-8} Pa。

实验分三步进行: ①样品清洁: 在 800K 下样品长时期 (7—12 小时) 加热, 然后用在 700K 下用 AIG 轰击半小时, 可反复进行直到表面清洁为止 (用 AES 检测); ②Ni/C 样品的制备: 连续通入高强度 ($\sim 10^{14}$ 分子/厘米²·秒) 甲醇分子束作用在 375~425 K 的 Ni₁ 表面 2 小时, 以使甲醇在 Ni 表面分解出 C 及碳氢化合物吸附在 Ni 表面; 断开分子束, 同时把样品加热至 525K 几小时, 以防止残气在表面吸附, 并使 C 扩散进入 Ni 体内; 用 AIG 轰击 650K 的 Ni 表面几分钟以去除表面 C 及碳氢化合物; 在 650 K 下加热处理 Ni 表面 1 小时, 以便 Ni 体内的 C 扩散到表面形成 Ni/C (用 AES 与 XPS 观察); ③Ni/C 的加氢反应的观察: 将样品降温至 100K, 通入 H₂, 并改变样品温度 (100—600K), 用 QMS, XPS, AES, UPS 检测表面脱附产物, 表面成分与化学态的变化。停止通 H₂ 后, 改变样品温度作同样的观察。

实验结果: ①热脱附谱: 在 100 K 下, Ni/C 复盖 10^4 L 的氢, 观察到的 H₂ 的脱附峰在 425K, 比纯 Ni 表面高 50K, 峰宽为 140K (FWHM), 比纯 Ni 宽 70K; 而 CH₄ 的脱附峰为 200K, 并一直延伸至 600K (H₂ 全部脱附)。②x 光电子谱: 通 H₂ 前, C1s 有以 283. eV (活性 C) 为中心较宽的峰; 通 H₂ 后在 140K 有 283.3 eV (CH) 峰出现并延伸到 575 K; 283.7 eV (C₂H_x) 峰也在 740K 出现, 到 440K 强度下降; 284.7 eV (CH₂) 也在 140K 出现, 但到 290K 强度就下降, 285.4 eV (CH₃) 在 240—440 K 有不明显的较宽的峰, 287.5 eV (C_nH_m) 在 390 K 以上出现。停止通 H₂ 后作同样观察, 获得类似的谱峰特性, 只是 C1s 峰更尖一些, 另外在 325K 以上则只有 C, CH, C₂H_x 的峰是稳定的。③俄歇谱, 紫外光电子谱对 Ni/C 加氢反应作了同样的观察, 可以看出碳氢化合物的形成过程, 但不及 XPS 谱线明确。

Ni/C 样品的加氢反应过程可表述如下:



对于没有最后脱附产物($K_3=0$)，表面各成分浓度关系为：

$$\begin{aligned} (\text{CH}) &= (\text{C})k_0/k_{-1}, & (\text{CH}_2) &= (\text{C})k_0k_1/k_{-1}k_{-2}, \\ (\text{CH}_3) &= (\text{C})k_0k_1k_2/k_{-1}k_{-2}k_{-3} \end{aligned}$$

上式适合于停止通 H_2 或通 H_2 但表面温度低于 190K 的情况。

对于连续通 H_2 ，连续有脱附产物，则为：

$$(\text{CH}_i) = (\text{C})k_0/k_i \quad i=1,2,3$$

根据上述方程可对加氢反应加以分析：① $T_s < 190\text{K}$ ，脱附未发生， CH_x 各峰强度接近，因而 $k_i/k_{-(i+1)}$ 对不同 i 有相同值；② $400\text{K} > T_s > 190\text{K}$ ， 190K 开始脱附， k_3 增加，导致表面 CH_3 减少，因而 $\text{C}1s$ 峰变窄，温度增加， K_0, K_1, K_2 都增加， CH_x 增加，因而 $\text{C}1s$ 峰又变宽；③ $T_s > 400\text{K}$ ， H_2 脱附形成表面缺氢，有利于去氢反应的进行，即 k_{-3}, k_{-2}, k_{-1} 增大， CH_2, CH_3 减小，因而 $\text{C}1s$ 峰又变窄。停止通 H_2 后的特性所以与通 H_2 时有区别也可用表面缺氢来解释。

从整个光电子谱讯号强度及其与温度和时间关系，可看出 Ni/C 加氢反应形成 CH_4 过程中， CH 的形成是最快步骤，而 CH_2 是最慢步骤，因而碳氢键的形成都是从 CH 开始的。形成 CH 与 CH_2 的快慢不同可用两者中 $\text{C}1s$ 电子结合能相差很大来解释。由热脱附谱观察到 H_2 的脱附峰在 Ni/C 上比纯 Ni 高 50K，这说明吸附 C 不仅作为 H_2 的反应物，而且是 H_2 的贮存器，起到了助催作用，这种双重作用在实用催化剂中也是常见的。

全氟丙酮的红外光解动力学*

余爱水** 李长林

(上海复旦大学激光化学研究室)

人们对 CF_3COCF_3 光解研究十分活跃,这是由于它有激光分离同位素的应用背景及红外多光子理论研究的价值。我们首次测定了 CF_3COCF_3 激光光热光谱,并对 CF_3COCF_3 解离作了研究。

光热信号测量来源于共振吸收激光的受激分子退至基态时将能量传递于铂丝,引起阻值变化,这个变化我们用自制的光热探测器测量。将 TEACO_2 激光在 $00^\circ 1. \sim 01^\circ 0$ 跃迁的 $R(6) - R(30)$ 间扫描,测量 CF_3COCF_3 吸收的光热信号,得到了 CF_3COCF_3 光热光谱。与红外光谱比较,有明显的红移,且随着能量的增加,红移现象愈加明显。

另外,我们还观察到了外加气体对光热信号的增强作用。

CF_3COCF_3 解离,其最大值明显偏离线性红外谱的中心位值,红移显著,这是多光子解离能级的非线性的必然结果。外加气体对解离的影响与气体性质有关。 NO 的加入既能提高光学泵浦的速率,又能抑制传递反应的发生,而使得解离率增加。 H_2 的加入也能提高光泵速率,使得解离率增加。由于 NH_3 的去活化性能特别大, CF_3COCF_3 的解离率没有增加。但是,无论上述那种气体,当所加压力进一步增加时,其解离率下降,这是由于碰撞去活化占据了主导地位。

另外,我们测定了 CF_3COCF_3 解离阈值。根据 CF_3COCF_3 红外解离率与脉冲数的关系,得出其解离为一级反应。

* 国家自然科学基金资助项目

** 硕士研究生

1,2-二氯乙烷的紫外激光光解反应动力学

赵 炜 李长林

(上海复旦大学激光化学研究室)

1,2-二氯乙烷裂解反应是一个自由基链反应。一般而言,自由基链反应的引发所需要的能量远远大于链传递过短。在热反应中,为了克服较高位垒,必须在较高的温度下进行,这便是目前工业生产中1,2-二氯乙烷需要在较高温度下裂解的动力学基础。但是在光化学反应中,特别是应用了紫外激光技术,就可以使这一裂解反应在较低的温度下进行。

本工作是在1,2-二氯乙烷中加入极少量的氯气,使用氯气有强烈吸收的氮分子激光引发产生氯自由基,以进一步引发1,2-二氯乙烷裂解产生氯乙烯,得到了1,2-二氯乙烷在较低温度下裂解反应的部分动力学数据。

本工作得到以下几条结论:

(1) 紫外激光引发1,2-二氯乙烷裂解生产氯乙烯较传统热裂解方法在降低反应温度方面有显著的优点。

(2) 在较低反应温度下,光引发反应1,2-二氯乙烷有明显的转化率,而热引发几乎不发生。

(3) 提高激光的重复频率,可以极大的缩短反应时间,提高1,2-二氯乙烷转化率。

(4) 在250℃,1,2-二氯乙烷的转化率可达70%以上。

有 CF_3 自由基存在时 C_2F_4 的氧化反应通道*

钱汝麟** 李长林

(上海复旦大学激光化学研究室)

由于 C_2F_4 及 CF_3Br 等氟化物在工业及家用中都有广泛使用, 不可避免地被逸入大气, CF_3Br 很容易产生 CF_3 自由基, 而 C_2F_4 原是一个很稳定的化合物, 但是有 CF_3 自由基存在情况下, C_2F_4 便能发生氧化, 因此研究有 CF_3 自由基存在下, C_2F_4 的氧化反应机理不仅有理论上的兴趣, 并且对保护大气环境有实际意义。

本文利用 CO_2 激光解离 CF_3Br , 使之产生 CF_3 自由基, 然后测量 $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{O}_2$ 的反应率与各种因素的关系。

用激光照射 $\text{CF}_3\text{Br} - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{O}_2$ 体系所产生的反应有几种可能的通道:

(1) CF_3Br 在激光照射下吸收能量, 形成一个热浴, 使温度升高, 促使 C_2F_4 与 O_2 反应。然而我们用同样条件照射 $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{O}_2$ 体系, 根据计算, 该体系温度升高值基本相同, 但是 C_2F_4 与 O_2 并不反应。说明 C_2F_4 的氧化反应不是靠热效应引起。

(2) CF_3Br 在激光照射下变成 CF_3Br^* , 然后将能量传递给 C_2F_4 , 使之成 C_2F_4^* , 再发生氧化反应。然而, 以 $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{O}_2$ 作对比试验, 虽说 SF_6 中的某些模与 C_2F_4 的一个基频相近, 其 $v-v$ 能量转移的效率应该比 CF_3Br 高, 然而 $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{O}_2$ 基本不反应。这说明 C_2F_4 氧化反应主要不是靠光敏反应来进行的。

(3) 排除了上面两种可能, 本文证实了 $\text{CF}_3\text{Br} - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{O}_2$ 体系的反应是通过自由基的链反应, CF_3Br 在激光照射下, 先产生 CF_3 自由基, 进一步产生 CF_2 自由基, CF_2 作为链的载体, 使 $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{O}_2$ 产生一个链反应。根据链反应推导速率方程, 与实验结果相符。

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在无锡江南大学应用化学系

快速原子 H^{*} 与 CO 的多次碰撞动力学过程

蔡继业 汪展熙 锦丽云 曹德兆 刘颂豪

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

激光诱导的平动(T)—振动(V)能量转移对于研究非弹性碰撞过程具有特殊的优点,因此这种方法可用到很多化学反应系统,等离子体研究,同位素分离等多种过程。目前大量有关 T—V 激发的研究如 CO, CO₂, N₂O, HBr 一直在进行中。在这些研究工作中,很重要的一点是发生的 T—V 转移是在一系列能量逐渐减小的碰撞过程中进行的。因此,观察到的是多次碰撞的结果。

我们用一个多次碰撞的动力学模型来描述快速原子 H^{*} 与 CO 的 T—V 转移过程。已有一系列实验进行过 T—V 转移的研究,方法是用一束 193 nm 准分子激光光解 H₂S 与 CO 的混合气,压力范围在几十 m Torr 至几 Torr。光解得到的 H^{*} 具有 18500 cm⁻¹ 能量。在 H^{*} 与 CO 及 H₂S 的碰撞过短中,逐步失去能量,将 CO 激发。

准分子激光光解 H₂S 的过程是:



对于 H^{*} 与 CO 及 H₂S 的 T—V 激发过短,考虑到三次碰撞的动力学过程是:



式中 H['] 是 H^{*} 与 CO 第一次碰撞后损失一部分能量的快速原子, H['] 仍能与 CO 碰撞并将 CO 激发:



式中 H^{''} 是 H^{*} 与 CO 二次碰撞后的快速原子, H^{''} 还能将 CO 激发。式(1)、(2)、(3)中 CO⁺ 指 CO 的振动激发粒子。



上面过程(1)–(3)是 H^* 与 CO 碰撞将 CO 激发。(4)–(6)是热平衡过程, 是 CO 将 H^* 冷却的过程。(7)–(9)也是热平衡过程, 是 H_2S 将 H^* 冷却的过程。

由上述过程解动力学方程可得, 在时间 $t \gg r_A^{-1}, r_B^{-1}, r_D^{-1}$ 时,

$$\begin{aligned} \frac{[CO^*]}{[H^*]_0} &= [CO] \left\{ \frac{k_1}{r_A} + \frac{k_2 r_C}{r_A r_B} + \frac{k_3 r_C r_E}{r_A r_B r_D} \right\} \\ &= [CO] \frac{k_1}{r_A} \left\{ 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{r_C}{r_B} + \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{r_C}{r_B} \cdot \frac{r_E}{r_D} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

(10)式表示了一氧化碳 CO 的激发态量子产额和第一次、第二次、第三次碰撞的定量关系。式中 k_i 是速率常数, $r_A = (k_1 + k_4)[CO] + k_7[H_2S]$, $r_B = (k_2 + k_5)[CO] + k_8[H_2S]$, $r_C = k_1[CO]$, $r_D = (k_3 + k_6)[CO] + k_9[H_2S]$, $r_E = k_2[CO]$ 。

在(10)式中, r_A 是快速氢原子的衰减速率, 可由时间分辨的荧光的上升时间测得。采用不同的 CO 和 H_2S 混合比, 测量量子产额 $[CO^*]/[H^*]$, 可得到激发 CO 的速率常数 k_1 , 其方法见文献 [2]。

由双分子反应的速率 $k_i = \pi \sigma^2 \bar{u}_i N_0$ ($\pi \sigma^2$ 为 T-V 转移的截面, \bar{u}_i 为热 H 的平均平动速率, N_0 为气体浓度) 可得到, 对于 CO 的 $v=1$ 振动模, H^* 经第一次碰撞, 损失能量 2100 cm^{-1} , 速率由 \bar{u}_1 变为 \bar{u}_2 , 再经第二次碰撞, 速率变为 \bar{u}_3 。可算得 $\bar{u}_2 = 0.94 \bar{u}_1$, $\bar{u}_3 = 0.88 \bar{u}_1$ 。还可得到 $k_2 = 0.94 k_1$, $k_3 = 0.88 k_1$ 。同理可得 $k_5 = 0.94 k_4$, $k_6 = 0.88 k_4$, $k_8 = 0.94 k_7$, $k_9 = 0.88 k_7$ 。再由:

$$\frac{r_C}{r_B} = \frac{k_1[CO]}{(k_2 + k_5)[CO] + k_8[H_2S]} = \frac{k_1}{(k_2 + k_5) + k_8[H_2S]/[CO]} \quad (11)$$

$$\frac{r_E}{r_D} = \frac{k_2[CO]}{(k_3 + k_6)[CO] + k_9[H_2S]} = \frac{k_2}{(k_3 + k_6) + k_9[H_2S]/[CO]} \quad (12)$$

实验已测得 H^* 与 H_2S 碰撞而冷却的速率为 $k_7 = 1.19 \times 10^5 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ [2]。假定 k_4 的速率相类似于 H^* 与 CO_2 的情形, 即 $k_4 \approx 1.89 \times 10^4 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \approx 3 k_1$, $k_7 \approx 18 k_1$, 则对于 $H_2S:CO = 5:95$ 的混合气, 可估计 $r_C/r_B \approx 1/4$, $r_E/r_D \approx 1/4$ 。因此, 由(10)式可得 $[CO^*]/[H^*] = [CO](k_1/r_A) [1 + 1/5 + 1/20]$, 因此第二次碰撞的作用相当于第一次的 $1/5$, 第三次碰撞的作用相当于第一次的 $1/20$ 。而对于 CO 的 $v=2$ 振动态, 第二次碰撞的作用相当于第一次的 $1/10$ 以下, 可以忽略不计。因此, 在文献的实验结果中, CO 振动激发后 $v=1$ 的粒子数分布 0.74, $v=2$ 的粒子数分布 0.15, $v=3$ 的粒子数分布 0.08 等等, 由于多次碰撞的影响, 使 $v=1$ 的粒子数分布偏大。其偏大的数量估计为五分之一即 20%。

[1] C.R.Quick, Jr. and D.S.Moore, J.Chem.Phys., 79,759(1983).

[2] 蔡继业、汪展熙、刘颂豪, J.A.O' Neill, G. W.Flynn, 《光学学报》Vol. 8, No.4., 324(1988).

[3] 蔡继业、汪展熙、刘颂豪, J.A. O'Neill, G.W.Flynn, 《化学物理学报》Vol. 1, No. 3, 188(1988).

BrCN 在 248 nm 的光解动力学

林 桦

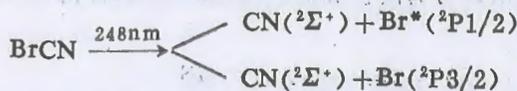
(复旦大学物理二系, 上海, 200433)

Elizabeth A. Johnston, William M. Jackson

(Dept. of Chem., Univ. of California, Davis, CA95616, USA)

研究小分子的光解动力学是人们了解化学反应微观过程的重要途径, 其实验结果可直接用于验证理论模型, 因而成为目前化学动力学中非常活跃的领域之一。本文通过对典型的小分子体系—BrCN 的研究, 探讨了光解过程中几个重要的矢量相关性, 获得了有关激发态寿命, 几何构型及对称性等大量信息, 并阐明了在 248 nm 处光解 BrCN 时存在的双通道效应。

BrCN 的光解是一快速的, 直接解离过程, 使用偏振激励进行光解, 碎片可保留其空间分布的各向异性, 且有较多的光解过剩能量分配到 CN 的平动自由度, 从而引起谱线的 Doppler 增宽大于探测激光的线宽, 基于上述的特点, 本文首次将偏振, 亚 Doppler 线宽等先进的光谱技术与激光诱导荧光方法相结合, 研究了 BrCN 在其 A 连续态的光解性质, 实验使用的偏振的 248 nm 的光解光束是由 k_rF 准分子激光器经石英偏振器起偏提供的, 产物 CN 则由另一束具有亚 Doppler 线宽, 偏振的准分子 (XeCl, 308 nm) 泵浦的染料激光, 经共振激发 CN B²Σ⁺ ← x²Σ⁺ 跃迁 Δv=0 序列来检测, 检测光相对于光解光有 50 ns 的时间延迟, 得到的双峰状的 CN (v=0) 的转动态分布表明在该波长下的光解可能具有双通道的影响。本文通过对高分辨谱中 CN 的 Doppler 轮廓的拟合, 从实验上进一步证实了这两个通道的存在, 它们分别对应于产生 Br(²P_{3/2}) 和 Br*(²P_{1/2}) 即:



并定量地给出了以上两通道的分支比。指出低转动态的 CN 与 Br* 相关, 而高转动态的 CN 则与 Br 相关, 本文还根据谱线 Doppler 轮廓和强度随检测光的偏振方向和入射方向相对于激励光偏振方向的变化, 得到了 CN 的速度角分布和转动角动量的分布的空间非均匀性, 发现较多的 CN 具有与母体分子 BrCN 跃迁矩相平行的反冲速度和与之相垂直的转动角动量, 指出激发涉及的 BrCN A ← x 的跃迁具有平行带跃迁特征, 从而形象地描述了 BrCN 的光解过程。

单脉冲化学激波管对环氧氯丙烷裂解反应动力学研究

龚佑祥 覃志伟 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

本文以单脉冲化学激波管为主^[1]，辅以静态热管反应器研究环氧氯丙烷的单分子裂解过程。

环氧氯丙烷与环氧乙烷和环氧丙烷不同，它既含有环氧环又含有活泼氯基团。

实验的定性分析结果表明：(1) 反应产物包括乙炔、乙烯、甲醛、丙烯醛、一氧化碳和氯化氢；(2) 加入自由基捕捉剂 NO 对反应产物分布和反应速率都无明显影响，这说明小分子的产物是环氧氯丙烷直接裂解产物，不是多次链的结果；(3) 不同反应产物随温度增高大致同样增高。

经研究表明，环氧氯丙烷分解预期是首先通过四中心过渡态先脱氯化氢^[2]，然后再开环进行反应，经分析我们认为存在如下三个并行反应，即



采用相对速度常数法，用异丙基溴裂解生成丙烯的反应为内标，测得环氧氯丙烷总裂解反应速率常数为

$$k = 10^{14.5} \exp(-52.1/RT) \text{Sec}^{-1}$$

其中各步反应的速率常数为

$$k_1 = 10^{9.97} \exp(-40.6/RT) \text{sec}^{-1}, \quad k_2 = 10^{13.4} \exp(-53.1/RT) \text{sec}^{-1},$$

$$k_3 = 10^{15.3} \exp(-55.9/RT) \text{sec}^{-1}$$

(1) 覃志伟等“单脉冲化学激波管的环氧丙烷异构反应动力学”，物化学报待发表

(2) Eycms P. J. 等 Int. J. Chem. Kinet. 10, 655 (1978)

N₂ 分子激发态的研究

渠 邪 杨惠莹 韩德刚

(北京大学化学系)

N₂ 分子激发是一个很旧的课题, 但某些现象至今尚未引起人们的注意。

在流动放电体系中, 应用微波放电激发 N₂ 分子, 采用化学发光方法检测激发态 N₂ 分子的猝灭情况。本实验主要检测下列过程, 即



其发光波长 $\lambda = 337 \text{ nm}$, 发光强度 $I_{337} \propto [\text{N}_2(\text{C})]$ 。实验结果发现, 不同猝灭剂对 N₂ 分子的猝灭呈现不同现象。某些分子在浓度很低时对该峰有增强作用, (浓度范围很窄) 但浓度高时则发生猝灭; 某些分子则直接发生猝灭而无增强; 某些分子在浓度很低时使峰发生位移。并有增强作用, (位移和增强作用的浓度范围也很窄), 但浓度高时, 则发生猝灭。这是一个很有趣现象, 本文对这现象进行一些研究和讨论。本文同时还测定一些分子的猝灭速率常数。

[1] G. 赫兹堡 “分子光谱和分子结构” 科学出版社

[2] L. E. Bullock J. Mole. Spect. 39, 519(1971)

卤代卡宾的光谱和生成动力学研究

周士康* 史济良** 邱元武***

(安徽光机所激光光谱学开放实验室)

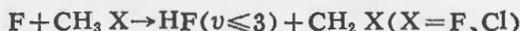
卤代卡宾是在理论化学、光化学、大气污染、燃烧化学中都起重要作用的自由基。从光谱学的角度,过去大多数是用基体隔离(Matrix isolation)技术研究,因而谱线偏离了位置,而且得不到任何动力学信息。我们用激光诱导荧光和化学发光的方法,研究了卤代卡宾的光谱和生成机理等动力学过程,并和量子及半经典的计算作了比较。

用从头计算方法的 Gaussian' 82 程序,研究了卤代卡宾 HCX(X=F, Cl), CXY(X, Y=F, Cl, Br)的最低三个电子组态分别为:基态 1A_1 或 $^1A'$; 单重激发态 1B_1 或 $^1A''$; 三重激发态 3B_1 或 $^3A''$ 。并计算了在三个电子态时的键长、键角、转动常数和振动基频。理论计算还给出各分子的简正坐标、力常数、电子总能量、能级、电荷、偶极矩等。全面的理论计算结果对解释实验结果起了重要作用。特别要指出的是计算首次预言了 CF_2 3B_1 态的对称振动模基频 $\nu_1=990\text{cm}^{-1}$, 与实验测得的 988cm^{-1} 惊人地符合。

实验在交叉分子束装置上进行,但多数实验是在较高气压(10^{-1}mbar)时多次碰撞条件下进行的。连续波激光波长 $530-680\text{nm}$ 。信号由光电倍增管、光子计数器、多道分析仪接收并由微机处理。

实验结果如下:

1. $F+CH_3X(X=F, Cl)$ 这两个反应的化学发光都观察到 $HF(v'=3\rightarrow 0)$ 、 $CHF(\tilde{A}^1A''\rightarrow \tilde{X}^1A')$ 和 $CH(A\rightarrow X)$ 跃迁的光谱。而用激光诱导荧光则观察到 $CHF \tilde{A}\leftarrow \tilde{X}$ 的若干个子带的光谱。X=Cl 时还记录了 $CHCl \tilde{A}\leftarrow \tilde{X}$ 弯曲振动光谱。由所得光谱拟合得分子常数,测量与计算误差在 $\pm 3\text{cm}^{-1}$ 以内。动力学分析可得反应机制为:



2. $O+CF_2=CFX(X=F, Cl, Br)$ 前人工作发现这些反应物为 CF_2O 和 CFX 。而我们在化学发光中观察到的 $CF_2 a^3B_1\rightarrow \tilde{X}^1A_1$ 的跃迁则证明了这些反应尚存在自旋守恒的通道:



所得的光谱常数,特别是其中的 ν_1 与从头算预言的符合得很好。

3. $F+CH_2Cl_2$, $O+CHCl=CCl_2$, $O+CF_2=CCl_2$

这三个反应的化学发光和 LIF 都第一次观察到 $CCl_2 \tilde{A}\rightarrow \tilde{X}$ 和 $CHF \tilde{A}\leftarrow \tilde{X}$ 弯曲振动

跃迁的光谱。其生成卡宾的通道为氟原子两次夺氢的过程或氧原子进攻碳原子使乙烯双键破裂。

4. $F + CH_2Br_2$ 为第一次用光谱方法研究卡宾的反应。从所得的 CBr_2 光谱求得光谱常数, 其中 $\nu_{0,0}$ 的值与前人用基体隔离技术所得的相差为 76cm^{-1} 。这是由于基体的影响引起了前人所得光谱产生位移。

由此得出结论:

卤代卡宾的光谱具有近对称陀螺子带结构的特点且弯曲振动跃迁由很多振动带组成。这表明卤代卡宾为近对称陀螺分子且其基态和激发态的键角相差较大。对氟原子与卤代烷形成卡宾的反应, 第一步都是形成 $HF(v \leq 3)$ 的反应, 卡宾的形成是第二步或以后。对氧原子与卤代乙烯的反应, 自旋守恒与自旋不守恒的通道同时存在。

速度取向的多普勒光谱及其在光解离动力学中的应用*

徐铸德

(浙江大学化学系)

本文发展了一种新的多普勒激光光谱技术……速度取向多普勒光谱,简称 VADS (Velocity Aligned Doppler Spectroscopy)。用其测定了一系列含氢化合物光解离产物的速度和内能分布,并据此探讨了解离过程的机理。

激光多普勒光谱已在分子动力学中被用来测量分子的运动速度,多普勒位移(线宽)可确定速度的大小,而谱线线形则反映速度矢量的空间角分布。但在通常的多普勒光谱技术中,不同速率(速度的大小)的分子在探测光束的入射波矢方向可以有相同的速度投影分量,从而导致相同的多普勒位移。这样就极大地增加了从实验线形中得到确定的速度分布的困难。

VADS 技术应用脉冲的解离激光和探测激光以及特殊的构型安排,并在二者间引入适当的时间延迟,从而实现了仅仅测量沿着探测光束方向运动的解离产物。大大简化了所得谱图,从而使一些原本非常复杂,甚至无法解析的图谱可以得到明确的解析。对于远为复杂的实际情况,也可从不同延迟时间的线形变化来分析其速率分布和空间角分布。详细的数学模型和理论公式推导另见报导。

应用 VADS 技术研究了双原子分子 HBr 和 HI,三原子分子 H_2S 和多原子分子 NH_3 , PH_3 , AsH_3 等体系的光解离过程。氢原子用双色双光子电离法探测(VASD 技术的原理可以应用到其它方法如 MPI 和 LIF 等,并已见报导)。193nm 和 248nm 的准分子激光器用作解离光源。准分子激光泵浦的染料激光器调谐在 365nm 的紫外波段(UV),经 Kr 三倍频后得到 121nm 的真空紫外激光(VUV)。氢原子先被 VUV 通过 Lyman- α 跃迁激发,然后被 UV 电离。氢离子由时间飞行质谱(TOFMS)检测,信号经过快速数字取样仪进入计算机处理。

实验测定了解离产物氢原子的初始速度(大小和方向)分布,由此得到另一产物的内能分布。据此对解离分子的激发态势能面及激发和解离机理作了深入的讨论。

本文还分析了 VADS 技术的优缺点及其适用范围。讨论了它的发展前景和发展方向。

- [1] J.P. Simons, *J. Phys. Chem.*, 88, 1287 (1984).
- [2] S. Klee, K.H. Gericke, and F. J. Comes, *J. Chem. Phys.*, 85, 40 (1986).
- [3] Z. Xu, B. Koplitz, S. Buelow, D. Baugh, and C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.*, 127, 534 (1986).
- [4] Z. Xu, B. Koplitz, and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 87, 1062 (1987).
- [5] B. Koplitz, Z. Xu, and C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.*, 137, 505 (1987).
- [6] Xu, B. Koplitz, and C. Wittig, *J. Phys. Chem.*, 92, 5518 (1988).
- [7] Z. Xu, B. Koplitz, and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 90, 2692 (1989).
- [8] R. N. Dixon, J. Nightingale, C. M. Western, and Xi Yang, *Chem. Phys. Lett.*, 151, 328 (1988).

*. 本工作主要部分在南加州大学化学系 C. Wittig 教授指导下完成,合作者有 B. Koplitz 博士。

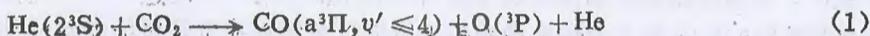
CO($a^3\Pi, v'$)在He中的振动弛豫

曹德兆 蔡继业

(中国科学院安徽光机所 激光光谱学实验室)

亚稳态分子 CO($a^3\Pi$) 的能量超过 6 eV, 荧光寿命约为 7 ms, 因此是一个很好的贮能分子, 它在分子碰撞的能量转移过程中起着很重要的作用。在寻找新的近紫外短波长气体激光工作物质时, CO($a^3\Pi$)将受到人们越来越广泛的注意。

我们用流动余辉技术研究了 CO($a^3\Pi, v'$) 在 He 中的振动弛豫过程, CO($a^3\Pi, v'$) 是用下述反应产生的:



He(2^3S) 由空心阴极放电产生, 放电电压随反应管中压力的变化而不断调整, 一般为 500 V, d. c., 放电电流为 5—10 ma。流动系统使用了一台抽速为 150 立升/秒的机械增压泵, 反应管中气体的流速每秒约为 50 米。由于 CO ($a \rightarrow X$) 为禁戒跃迁, 荧光光谱很弱, 所以必须仔细调整实验条件才能获得高质量的荧光光谱, 我们使用的探测系统由下列仪器组成: 44W 光栅单色仪 (上海光学仪器厂), C31034 光电倍增管 (用循环致冷器冷却至 -30°C 至 -50°C), 5 Cl 光子计数器。

测定了在 0.1 至 7 托之间各不同压力下 CO ($a-X$) 的荧光光谱, 从光谱图上可以直观地看到, 随着压力的变化, CO($a-X$) 各振动谱带的相对强度也发生了明显的变化。

各振动能级上的粒子数相对分布由下面的关系求出:

$$N_{v'} \propto \frac{\sum_{v''} I_{v'v''}}{v_{v'v''}^3 |\text{Re}|^2 g_{v'v''}} \quad (2)$$

式中, $I_{v'v''}$ 是某一振动带的相对发射强度, $v_{v'v''}$ 为相应的跃迁频率, $g_{v'v''}$ 为 Frank-Condon 因子, Re 为跃迁的电偶极矩。整个探测系统对光谱的强度响应在本所的辐射定标实验室进行标定, 误差 $< 5\%$ 。

用与文献 (1) 类似的方法, 求出了 $v' \leq 4$ 各振动能级上的粒子数初生态分布, 其相对比值为: $v'_0 : v'_1 : v'_2 : v'_3 : v'_4 = 0.20 : 0.30 : 0.24 : 0.18 : 0.08$ 。

根据各振动能级上粒子数相对分布随压力变化的关系, 通过稳态条件

$$\frac{dN_{v'}}{dt} = 0 = R_{v'} - N_{v'}(T_{v'} + Z_{v'} + P_{v', v'-1}) + P_{v'+1, v'} N_{v'+1} \quad (3)$$

即可求出 CO($a^3\Pi, v'$) 与 He 碰撞而产生的 V-T 及 V-V 转移速率。式 (3) 是经过简化以后的稳态方程, 其中各项的物理意义及简化条件请参阅文献 (1) 及其他文献。

(1) T. CAO et al. J. Physical Chemistry, 92, 1169 (1988)

连续二氧化碳激光引发的 1,2-二氯乙烷光敏化链反应的动力学

马培华 刘巨林 陈关城

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁)

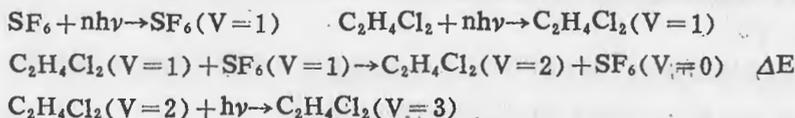
激光引发链反应,特别是由准分子激光引发的1,2-二氯乙烷的氯化氢消去链反应,由于量子效率高,反应所在较低温度下进行等特点在工业化学过程中显示了广阔的应用前景。连续波二氧化碳激光诱导的反应本质上显示了热反应的特点并在准静态下进行。这就开辟了一条通过直接测量反应速率研究气相反应动力学的途径。本文报道连续波二氧化碳激光激发的1,2-二氯乙烷振动光敏化链反应产生高纯氯乙烯过程的动力学研究。链反应的起始取决于低振动能级上分子内近共振能量转移的速率。由红外激光产生活性中心可使具有低活化能的、决定总反应速率的链传播反应在较低的温度下进行,这在降低能耗和减少副产物生成方面具有重要意义。

1,2-二氯乙烷的氯化氢消去链反应是由 SF_6 作光敏化剂,由连续波 CO_2 激光引发的。激光单线输出功率1—7W。1,2-二氯乙烷的分解速率和氯乙烯的生成速率由一台红外光谱仪瞬时监测。反应后的气体由气相色谱定量分析。

本研究中获得的主要结果:

1. 分子内近共振能量转移的速率对引发链反应的效应:

SF_6 的 ν_3 振动带和非对称 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 分子的 ν_7 振动带在 CO_2 激光 $00^\circ 1-10^\circ 0$ 跃迁 P 范围内,其吸收系数相差 10^2-10^3 。实验中当辐照激光频率对准 SF_6 的 ν_3 带或非对称 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 分子 ν_7 带的中心辐照时,均未观察到1,2-二氯乙烷的分解。明显的链反应是当激光频率向非对称1,2-二氯乙烷分子的 ν_7 带红移约 6 cm^{-1} 时发生的。非对称1,2-二氯乙烷分子吸收红外光子和与振动激发的 SF_6 分子的近共振量子交换过程可表示为:



当非对称1,2-二氯乙烷分子被泵浦到第三振动激发态时,可以认为其态密度已相当密,足以克服非谐性,此时分子的振动温度与平动温度并不平衡。而非对称分子由 $V=2$ 向 $V=$ 的跃迁被认为是引起激光频率“红移”关系的主要原因。

2. 链反应动力学:

光敏化链反应产生氯乙烯、氯化氢和痕量的乙烷。当1,2-二氯乙烷的转化率达到92%时,产物氯乙烯与乙炔之比仍可保持 99.4:1。

1,2-二氯乙烷分解和氯乙烯生成量随激光辐照时间变化的瞬时监测曲线表明氯乙烯生

成的速度表达式为表观一级反应。反应历程除上述光子吸收和近共振能量转移过程外，还包括氢原子从1,2-二氯乙烷中被初始离解出的氯原子的提取反应；氯乙基自由基的单分子分解以及链的终止。

被吸收的激光能量的倒数与反应速率的对数成直线关系。反应温度可由解静态热导方程计算出；反应的速率常数可根据反应速率随入射激光功率的关系式算出；进而可获得 Arrhenius 关系式中的活化能为 21.8 kcal/mol，该活化能与 Wolfrum 在采用准分子激光光解1,2-二氯乙烷研究中获得的值相同。

3. 敏化剂分压的温度效应：

光敏化剂的分压不仅影响反应混合物对光的吸收性，也会使温场的空间分布以及反应速率常数的空间分布发生变化。本文中计算了平动温度随 SF₆ 分压的变化并且认为混合物的吸收系数与辐照激光功率对分子的能量吸收有类似的作用，这导致了 SF₆ 分压的倒数与总反应速率的对数亦呈线性关系。

两阶段同位素选择性红外多光子离解分离 ^{13}C

马培华

(中国科学院青海盐湖研究所)

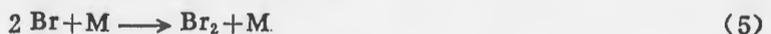
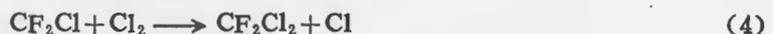
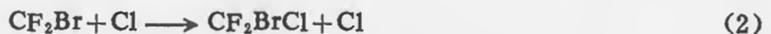
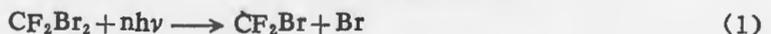
^{13}C 标记化合物作为示踪剂, 近年来被广泛应用于生命科学中。现行的低温蒸馏法难以简便地富集天然丰度为 1.1% 的 ^{13}C 到 90% 以上, 并且设备庞大, 分离系数低, 成本昂贵。最近, 激光分离 ^{13}C 的研究获得了重要进展, 通过氟利昂化合物的两阶段 ^{13}C 选择性红外多光子离解反应, 可使 ^{13}C 在产物中富集到 90% 以上。该方法正在被应用于实用性开发研究中。

我们已就该研究做过一系列报道。本文报道在 $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{Cl}_2$ 体系中的连续两阶段 ^{13}C 选择性红外多光子离解和在 $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{HI}$ 体系中发生连续两阶段 ^{13}C 选择性红外多光子离解时, 用计算机模拟速率过程的方法, 获得反应 $\text{CF}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{CF}_2\text{HI}$ 的速率常数的研究结果。这两个 ^{13}C 选择性持续红外多光子离解过程均可产生含 ^{13}C 原子分数 90% 以上的最终产物。

实验中采用中等能流密度的 100 ns 的 CO_2 激光束。穿过反应池的光束的横截面呈扁平状分布, 轴向被认为是均匀的。激光束的频率被调整与被离解分子中的 ^{13}C 组分的某一振动频率共振, 且保证最佳离解选择性与离解几率的协调。色-质联用系统用于定性、定量, 和碳同位素分析。

1. $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{Cl}_2$ 体系中 ^{13}C 选择性连续两阶段红外多光子离解。

CF_2Br_2 分子位于 1067 cm^{-1} 的 ν_1 振动模被选择性激发, 该分子红外多光子离解是经较低离解能量通道—溴原子消去, 产生 CF_2Br 和 Br 。氯气与 CF_2Br 自由基反应生成中间产物 CF_2BrCl 。在相同辐照条件下, CF_2BrCl 被选择性离解, 产生 CF_2Cl 自由基, 经与 Br_2 反应最终生成含 ^{13}C 原子分数 90% 的 CF_2Cl_2 。反应历程被表示为:



通过测定反应物的每脉冲离解几率 $P_d = \frac{V_{tot}}{V_{irr}n} \ln \frac{[\text{CF}_2\text{XY}]_0}{[\text{CF}_2\text{XY}]_n}$ 和反应物随激光脉冲发射而被贫化的过程, 同时采用连续反应的动力学处理, 可证实上述机理。离解产物 CF_2Cl_2 中 ^{13}C 高度富集的事实也证明: 在中等能流密度下, 具有较高离解阈的溴分子消去反应 $\text{CF}_2\text{Br}_2 + n h\nu \rightarrow \text{CF}_2 + \text{Br}_2$

(7)

发生的几率非常小。

文中还就 ^{13}C 和 ^{12}C 的每脉冲离解几率与辐照激光频率, 能量密度以及 CF_2Br_2 压力的关系的实验结果作了解释和讨论。

2. $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{HI}$ 体系中, ^{13}C 选择性两步红外多光子离解时, 反应的速率过程的研究。

当有碘化氢气体存在时, CF_2HCl 的 ^{13}C 选择性红外多光子离解产生含 ^{13}C 原子分数超过 95% 的产物 CF_2H_2 和含 ^{13}C 原子分数约为 10% 的 CF_2HI 。反应机理可表示为:



研究反应的速率过程, 获得反应(8)和(10)的离解几率, 特别是基元反应(9)的速率常数, 对于该两元系中最佳分压比、脉冲重复率、离解产率的确定具有重要意义。

研究中首先从实验上获得了 CF_2HCl 分子在一定能流密度下的每脉冲离解几率, 研究了在低 HI 分压下, 各离解产物 CF_2H_2 、 CF_2HI 和 C_2F_4 随 HI 分压而变化的实验结果。而后用一个经过改编的, 用于解联立微分方程组的 Gear 计算机程序, 模拟了各离解产物随 HI 分压变化的速率过程, 并得到了反应的速率常数为 $1 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

态-态振动能量跃迁的直接时间分辨研究：碘分子的自碰撞和与氦原子碰撞过程

向天翔* 孙 胜

(南京大学化学系, 南京)

龚顺生 王嘉铭

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室, 武汉)

近代和未来分子物理学及化学动力学的一个重要研究领域是探索范围更加广泛的各类分子散射过程的微观机制, 随着激光技术的发展, 我们已经可以态选择性地制备散射分子, 并在时间范畴动态测量非弹性碰撞过程中各个微观通道的散射几率。Steinfeld 等在一系列研究中用稳态荧光法研究了碘分子各类能量弛豫过程, 继后, Levy 等将这类研究扩展至分子束系统, 发现了有趣的低温速率提高现象。这些研究极大的激励了科学家对这一领域的实验和理论研究。遗憾的是, 以往的态-态实验研究均采用了稳态方法。其中, 欲得到速率常数, 必须引进许多先验的近似假设和简化了的理论模型。这显然在以往得到的速率常数的准确性上打上问号。基于这些数据所作的比较和分析也值得商榷。在本文中, 我们采用时间分辨色散荧光方法, 第一次在实验中直接追踪处于电子振动激发态的碘分子在碰撞事件中各个振动量子态的布居变化, 从而获得了更为可靠的态-态散射几率。

实验光源为一 Nd:YAG 激光(Quanta Ray DCR 2A)二倍频泵浦的可调染料激光, 激光波长由一高分辨单色仪(HR1500, ISA D'INSTRUMENTS, $f=1.5\text{m}$, 分辨率为 0.03\AA)校对, 并调至与跃迁 $X(v''=0)\rightarrow B(v'=19)$ 重叠, 进一步微调激光波长使得反-斯托克荧光强度减小至可以忽略, 以消除其他可能的伴随光抽运过程, 如 $(1\rightarrow 22)$ 和 $(2\rightarrow 24)$, 对继后观察处于态 $B(v'=19, 19\pm 1)$ 动力学过程的干扰, 荧光信号先由一 400 MHz 快速响应储存示波器(M 7834, TEKTRONIX)获得。由于 I_2 中态 B 和 X 之间的跃迁强度比原子中的强谱线跃迁约小 10^{-6} 倍, 欲检测 $B\rightarrow X$ 的各振动态间的荧光强度需要非常高的检测仪器灵敏度。在本文实验中, 分子荧光经高分辨单色仪后射入高增益光电倍增管(EMI 9558QB), 光电流输出接入一增益为 10-100 的宽带前置放大器(M115, EG&G, PAR)放大, 然后进入一Boxcar平均器(M 162/166, EG&G)。Boxcar 门宽为 15 ns。将 Boxcar 平均器输出接入一多通道分析器, 经多次扫描累加以进一步提高信噪比, 电平信号最后由函数记录仪记录。动力学数据处理由 MINSQ 程序完成。荧光室由一真空机组抽至极限真空 1×10^{-5} 托。荧光室中的碘样品置于一侧管中, 侧管放入一恒温水浴中。该水浴的温度决定了荧光室中碘的蒸汽压, 并再用一麦式真空计检测。

在波长为 5617.5\AA 的激光脉冲作用下, 有一定数目的 I_2 被抽运至电子振动激发态 $B(v'=19)$, 处于该激发态的 I_2 布居经自发发射, 电子态预离解, 碰撞诱导预离解和分子

间振转态-态跃迁而衰变。在一定时间区间内，我们可以用下列方程来描述 I_2 的布居变化：

$$[I_2(v' = 19)] = [I_2(v' = 19)]_0 \cdot \exp[-k_0 t],$$

$$[I_2(\tilde{v}' = 19 \pm 1)] = [I_2(v' = 19)]_0 \cdot \{k_v(v' \rightarrow \tilde{v}') [I_2] / \Delta k_0\} \exp[-k_0 t] \times (1 - \exp[-\Delta K_0 t])$$

式中 k_0 是总衰变速率， $\Delta k_0 = k'_0 - k_0$ ，当扣除本底信号并校正实验系统的响应后，所检测的某一谱线强度 $S(v', v'')$ 正比于 $F(v', v'') \omega_{if} [I_2(B, v')]$ 。式中， F 为 Franck-Condon 因子，可从已知数据经内插值得到，其误差远小于实验误差。由以上诸式，可得比值：

$$\frac{S(\tilde{v}' = 19 \pm 1, \tilde{v}'')}{S(v' = 19, v'')} = \frac{F(19 \pm 1, \tilde{v}'') \omega_{if}^2}{F(19, v'') \omega_{if}^2} \cdot \frac{k_v(v' \rightarrow v' \pm 1) [I_2]}{\Delta k_0} (1 - \exp[-\Delta k_0 t]).$$

由振动跃迁产生的间接荧光十分微弱，其强度通常比直接荧光小一至二个数量级，且均有一较为缓慢的上升时间。这一现象来源于分子间碰撞态-态振动跃迁，即振动态为 $v' = 18$ 和 $v' = 20$ 的 I_2 是由振动态为 $v' = 19$ 的碘分子经由碰撞而生成的。在一定的时间范围内，将间接荧光信号 $S(19 \pm 1, 1)$ 和直接荧光信号 $S(19, 1)$ 的比值进行非线性最小二乘法拟合，从而得到拟合参数 $k_{if}^v(19 \rightarrow 19 \pm 1)$ 。我们测量了不同碘饱和蒸汽压和氮气压下的态-态振动跃迁速率常数 $k_{if}^v(19 \rightarrow 19 \pm 1)$ 并进行线性拟合，从而在没有引入任何有关态-态跃迁碰撞截面的理论模型的情况下直接从实验得到了双分子态-态振动能量弛豫的速率常数， $k_{if}^{v^*}(19 \rightarrow 18) = (2.21 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s molecule}$ ， $k_{if}^{v^*}(19 \rightarrow 20) = (1.44 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s molecule}$ ， $k_{if}^{v^*}(19 \rightarrow 18) = (2.75 \pm 0.05) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s molecule}$ 和 $k_{if}^{v^*}(19 \rightarrow 20) = (1.65 \pm 0.04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s molecule}$ 。分子态-态振动能量跃迁的理论告诉我们，相邻振动态间的跃迁几率遵循规律：

$$P_v(v' \rightarrow v' + \Delta) = P_v(1 \rightarrow 0) \times \begin{cases} v' & \Delta = -1 \\ v' \exp(-\Delta E/kT), & \Delta = +1 \end{cases}$$

式中 ΔE 是相邻能级间距。指数因子 $\exp(-\Delta E/kT)$ 的引入起源于细致平衡原理。由此可见， $P_v(v' \rightarrow v' + 1) / P_v(v' \rightarrow v' - 1) = \exp(-\Delta E/kT)$ 。在本文情况下， $\Delta E(19, 20) = 91/\text{cm}$ ，我们预料， $P_v(19 \rightarrow 20) / P_v(19 \rightarrow 18) = 0.64$ 。实验结果给出， $P_v I_2(19 \rightarrow 20) / P_v I_2(19 \rightarrow 18) = 0.65$ ， $P_{v^*} I_2(19 \rightarrow 20) / P_{v^*} I_2(19 \rightarrow 18) = 0.60$ ，均与理论预测很好的一致。

分子态选择性碰撞诱导离解的理论和实验研究

向天翔* 李重德 王理宗

(激光化学实验室, 南京大学化学系, 南京210008)

态选择性碰撞诱导离解 (CID), $A+BC(v) \rightarrow A+B+C$, 是微观层次中从束缚态到连续态的非弹性开通道, 这一微观过程是高温裂解化学反应的主要途径, 而其逆过程, 三分子重合对低温化学动力学起着重要的作用。鉴于此, 这一领域的研究近年来已日趋活跃。然而, 迄今存在的一些理论模型, 有的虽然形式简捷, 如量子力学脉冲近似, 但却过于简化了分子间的相互作用势; 量子力学的从头计算, 必须引进某些近似方案以分离化对应于分子离解的振动连续态, 才能通过各种数值计算实际解出量子 Close coupled 方程或采用含时波包方法数值积分解出薛定谔方程。即使如此, 其计算量仍然十分浩繁, 很难对真实的分子体系进行计算并给出清晰的物理图象, 本文采用含时量子力学微扰理论, 提出了一个新的 CID 理论模型, 其中分子体系($A \cdot BC$)采用了较真实的非谐 Morse 振子和分子间指数排斥势函数, 所给出的分析理论结果能较容易地被用来模拟和解释一大类态选择性 CID 实验结果。

人们长期以来一直期望能建立某些分析形式的理论模型, 它们能被较直观地用来研究一些重要的物理参数, 如分子碰撞的折合质量, 分子间相互作用势的“软度”等, 对各种 CID 过程的影响。同时这些模型又足够的精确, 能定量地用来模拟和分析实验数据。和实验研究, 特别是和近代分子束散射实验密切联系的一个饶有兴趣的问题是 CID 微分几率分布, 原理上, 它可以通过光学和质谱的方法直接测量分子散射后的平动能分布而得到。本文提出的 CID 微分几率分析函数能较方便地用来模拟实验数据而不必象以往那样用经验公式模拟。有关 CID 过程研究的另一个十分重要的问题是振动增强或禁阻效应的存在与否及这一效应对宏观化学反应的影响。对 (I_2, He) 分子系统的计算表明, 分子碰撞离解产物的相对平动能分布主要集中在低能区域, 在总能量一定的条件下, 分子振动能比相对平动能更有效地促进 CID 过程的进行。计算还显示, 除了能量守恒规则限制外, CID 过程并没有其他的动力学阈值。

与此同时, 我们采用激光诱导色散荧光法研究了 $B^3\Pi_u^+$ 激发态碘分子在高振动近离解态 $v' = 62$ 时的碰撞诱导离解过程。此时, 直接离解所需离解能仅为 $118.2/cm$, 而常温下分子热运动的平动能量为 $3kT/2 (=310/cm)$ 。实验中得到了该能级碘分子和其自身以及和其他气体分子 ($He, Ar, Kr, H_2, CO, N_2, O_2, CH_4, NH_3, C_2H_4, CCl_4$) 的碰撞猝灭速率常数, 并且发现, NH_3 分子对 I_2 分子的碰撞猝灭呈现二次方程气压依赖关系。可能的碰撞机制是, 当 NH_3 分子与 I_2 分子接近时, 可以有两种空间取向。一种是 N 的孤对电子靠近 I_2 分子。由于 I_2 分子很容易被极化, 此时, 两分子间的 van der Waals 长程吸引相互作用将十分强烈。因此, 在 I_2 和 NH_3 的碰撞过程中非稳态中间体的形成可能是碰撞诱导离解的主要途径之

一。在另一种取向中, N 的孤对电子远离 I_2 分子, 此时分子间相互作用势与 CH_4 和 I_2 碰撞时的相互作用势相近。实验确定表明, NH_3 和 CH_4 与 I_2 碰撞的双分子速率常数非常近似。极性分子 CO 与 I_2 碰撞的诱导离解效率较非极性分子 (例如, 与之等电子的 N_2) 大, 表明分子间偶极-诱导偶极相互作用对促进分子反应起着不可忽视的作用。更为重要的是, 我们提出的分子碰撞诱导离解 (CID) 理论能较圆满地模拟实验结果, 而 Selwyn 等提出的预离解理论不能解释实验结果, 说明在此高振动能态, 分子碰撞直接离解是猝灭过程的主要途径。

自由射流反应器:低温离子—分子反应动力学研究

曾 宪 康

(华东化工学院化学物理研究室)

L. K. Randeniya M. A. Smith

(Dept. of Chemistry, Univ. of Arizona)

近三十年来,人们对离子—分子反应动力学进行了广泛的研究。但是,由于实验的困难,仅有很少的速率常数是在温度低于 80 K 下测得的。低温离子—分子反应是很有意义的,比如;它被认为是在星际云层间分子合成的一个重要方面,那里的温度一般在 5—50K,在低温下低的碰撞能也可能导致与在常温时不同的反应动力学行为。

目前,已经发展了三种方法研究低温离子—分子反应,一是选择离子漂移管,二是用潘宁离子陷阱方法,三是用均匀超音速气流技术。这里介绍我们的新方法,它类似上述的第三种,但使用脉冲超音速自由射流,反应气体。离子母体和适当的缓冲气体混合后,经脉冲喷管膨胀,在射流达到稳定流地区,利用共振增强多光子电离(REMPI)在气包中产生离子,离子随自由射流行进,并与邻近的中性分子碰撞反应,这个过程发生在自由射流中心核处的热条件下,温度可以高达 1 K。。在经历一定的反应时间后,一个垂直气流方向的排斥场,把气流中的离子排斥出并注入时间飞渡质谱仪分析。质谱仪本身是很普通的,一个独特的地方是它能够沿着射流轴方向移动,因此可以测定经历不同的反应时间(相当离子通过不同反应距离)的结果。实验时分别测量含与不含有反应气体两种情况下,自由射流中通过不同反应距离 Z 后的离子强度 I_r 和 I_u , 拟合到从反应动力学方程和射流公式得到的下列公式:

$$-\ln \frac{I_r}{I_u} = \frac{k[B_0]\alpha}{v} \left(\frac{1}{Z_0} - \frac{1}{Z_0 + Z} \right)$$

从而求出速率常数 k , 其中 Z_0 是喷管出口到激光电离处的距离, $[B_0]$ 为反应气体在喷管内的数密度, α 为与喷管尺寸和气体有关的参数, v 为射流速度。实验也可以在固定 Z 改变 Z_0 下进行, 所得结果拟合到上式也可以推算出 k 值。

我们进行了 $Ar^+ + CH_4 \rightarrow Ar + CH_4^+$ 反应的实验研究, 喷管出口直径为 0.3 mm, 滞止压力为 400 托, 不含反应气时用纯 Ar 气, 反应时, 在 Ar 气中加入 10% 的 CH_4 气, 实验求得该反应速率常数 $k = 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。射流中平行于流动轴的平动温度可以从下列气动力学公式中求出:

$$T = T_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_t^2 \right]^{-1}$$

T_0 是滞止温度, γ 是气体比热, M_t 是终端马赫数, 在本实验条件下, $T = 0.92 \text{ K}$ 。

应用 REMPI 方法产生离子源与其他方法相比有它的优点, 产生的离子是在特定的 (V, J) 态上, 因此可以进行内能态选择离子的反应研究。另外, 也可以得到在低温下形成的长寿命络合物能量随机化的信息。

利用 LIF 研究 $C(^3P) + NO(X^2\Pi)$ 反应产物 $CN(X^2\Sigma^+)$

不同振动态生成速率*

徐大东 李学初 陈 宏

彭连顺 李 建 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

利用 2450 MHz 微波激励获得 $Ar^*(^3P_{0,2})$ 和 CO 碰撞产生 $C(^3P)$, 然后与 NO 交碰。利用 XeCl 准分子激光泵浦的染料激光测量 $CN X^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$ 跃迁来测定 $CN(X^2\Sigma^+)$ 振动态分布。其荧光信号经光电倍增管 (EMI 9789 B) 接收后送入 Boxcar (SR 280) 积分, 再输入 X-Y 记录仪。

根据式 (1) 计算反应的可资用能 E_{av1} :

$$E_{av1} = D_0(CN) - D_0(NO) + E_1 + E_T \quad (1)$$

式中 D_0 为解离能, E_1 和 E_T 分别反应物的内能和相对平动能, 计算结果为 $E_{av1} = 122 \text{ K J/mol}$ 。由此可求得 $CN(X^2\Sigma^+)$ 的最高振动能级可到 $V'' = 5$ 。在实验激发谱中可分辨出 $V'' = 4$ 的谱线。当保持 Ar, CO 的分压不变, 改变 NO 压力, 求得不同压力下的相对布居后, 再外推至 $P_{NO} = 0$, 可求得 $CN(X^2\Sigma^+, V'')$ 的初生态相对振动布居, 实验结果为: $V_0 : V_1 : V_2 : V_3 = 1 : 0.59 : 0.31 : 0.20$ 。从文献^[1]中已知 $C(^3P) + NO$ 反应很快, 只需几次碰撞就可完成, 而 Ar 和 CO 对 $CN(V'')$ 的振动弛豫慢得多^[2]。因此可认为 Ar 和 CO 对 CN 初生态影响不大。相对速率常数与产物的实验室通量有关系: $k_{v''} \propto N_{v''} u_{v''}$ 。从牛顿图可求出产物的实验室速度 $u_{v''}$ 。这样就求得不同振动态的相对生成速率, 其结果为: $k_{v_0} : k_{v_1} : k_{v_2} : k_{v_3} = 1 : 0.56 : 0.26 : 0.16$ 。已知 $C(^3P)$ 和 NO 反应时的消失速率为 $4.8 \pm 0.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ ^[3], 从能量上看, 产物出现 CN 和 CO 都是可能的。实验中发现, 只有在碳原子平动能很高时, 才出现 CO^[3]。这表明 C 原子在攻击 O 端时需要克服较高能垒。从价键理论很容易理解, N 和 O 结合成 NO 时, N 原子还剩下一个 2P 电子, 因而 C 原子的一个 2P 电子便很容易与之形成新键, 而 O 原子却不具备此条件, 因而 C 进攻 N 端将占有绝对优势。在我们实验条件下, 具有室温平动能的 $C(^3P)$ 原子参与反应, 只能产生 CN。当假定生成对称性为 $C_{\infty v}$ 的 CNO 中间络合物时, 根据反应的绝热相关图^[4]。当反应通过 $^2\Pi$ 势能面生成 $CN(X^2\Sigma^+)$ 时, 其入口处无明显能垒, 反应极易进行, 而生成 $CN(A^2\Pi)$ 则需克服较高能垒。因此我们可以合理地认为: $C(^3P)$ 的消失速率等于 $CN(X^2\Sigma^+, V'')$ 的生成速率。这样就可求出生成不同振动态的 $CN(X^2\Sigma^+)$ 的绝对速率常数, 其结果分别为 $2.4 \pm 0.4 \times 10^{-11}$, $1.3 \pm 0.2 \times 10^{-11}$, $0.6 \pm 0.1 \times 10^{-11}$, $0.4 \pm 0.1 \times 10^{-11}$ 厘米³/分子·秒。从相关图可知, 基态 CNO 阱深的 4.1eV 粗略估计其寿命为 4×10^{-12} 秒, 中间络合物具有较长寿命就可以解释为什么反应产物会呈统计分布。根据统计理论, 产物振动态的先验分布 $P^0(V'')$ 可用式 (2) 计算:

$$P^0(V'') \propto (1 - f_{v_{it}})^{3/2} \quad (2)$$

其中 $f_{v_{it}} = E_{v_{it}}/E_{av_1}$ 。计算与实验结果比较两者相当接近。这亦表明反应不是直接进行的，而是经过了一个长寿命的中间络合物，这与势能面计算所预期的反应过程相符。

根据实验结果求得产物的平均振动能为 $\langle E_{v_{it}} \rangle = 26.8 \text{ K J/mol}$ 相当于有 22% 的可资用能进入到振动自由度，而大部分能量将进入平动和转动。我们计划测量在无碰撞弛豫条件下的 CN 转动分布，以便获得转动能量分布的信息。

- [1] D. Husain, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 71, 525(1975)
- [2] X. C. Li, N. Sayah & W. M. Jackson, J. Chem. Phys. 81, 833(1984)
- [3] H. F. Krause, Chem. Phys. Lett. 78, 78(1981)
- [4] P. Halvick, J. C. Rayaz, J. Chem. Phys. 81, 728(1984)

IIA 族原子与卤代烃反应的动态学规律研究*

韩克利 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

近年来,分子反应动力学趋于向两个方面发展:其一,深入细致地研究简单的化学反应体系,以求得理论能更好地解释实验;其二,大量地研究较为复杂的反应体系,找出一般性的规律,与宏观化学反应的规律相比较。研究反应物的分子结构对反应的影响,可以探讨微观化学反应机理,而卤代烷烃、卤代烯烃以及卤代芳烃本身的特有性质,决定了它们在反应物的分子结构对反应影响的研究中担负着重要的角色。

在分子束反应条件下,我们利用化学发光(CL)和方法激光诱导荧光(LIF),研究了碱土金属原子与卤代烷烃、卤代烯烃、卤代芳烃的反应。同时,发展了两个简单的动力学模型,即瞬时碰撞反应模型和改进的 Marcus 统计模型。利用这两个模型,从反应物的对称性和质量因子对反应的影响,苯环上胺基和甲基对苯环上卤素原子活性的影响,卤代烯烃中双键对反应的影响,以及反应对反应物之间相对取向的依赖关系等几个方面,对 IIA 族原子与卤代烃反应的机理进行了详细地讨论。得到如下结果:

1. 把碱土金属原子和卤代芳烃的反应与碱土金属原子和卤代烷烃的反应相比较发现:碱土金属原子与卤代芳烃反应时,反应截面和反应产物的振动布居与反应物之间的相对取向基本无关;而碱土金属原子与卤代烷烃反应时,反应截面和产物的振动布居与反应物之间的相对取向有着很大的关系。并且这两类反应有着不同的反应机理。

2. 对反应 $Ba + SiCl_4, CCl_4, CH_3SiCl_3, CHCl_3$ 和反应 $Ba(^3D) + CCl_4, CHCl_3$ 的研究,给出了考察反应物对称性对反应影响的两种方法:(1) 在反应放能不同的反应体系中考察反应物对称性对产物内能态布居的影响。(2) 研究反应截面随反应物碰撞能的变化,可以考察反应物对称性与位阻因子的关系,并且 Ba 和卤代硅烷的反应与 Ba 和卤代甲烷的反应有着相似的反应机理。

3. 碱土金属原子与卤代烷烃的反应,可用瞬时碰撞模型来解释;而碱土金属原子与卤代芳烃的反应则要用统计理论来解释。

亚稳态 Ba(³D)、Ca(³P)与各种二氯苯和 氯甲苯的化学发光反应研究*

何国新 李芙蓉 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

利用直流放电选态方法与分子束技术相结合,通过化学发光方法,在单次碰撞条件下,研究了 Ba(³D)与各种二氯苯和氯甲苯(苯氯)的反应,同时对 Ca(³P)代替 Ba(³D)的情况下也进行了一些探讨。

亚稳态 Ba(³D)与各种二氯苯和氯甲苯(苯氯)的反应,在 18400~20200 cm⁻¹ 波数范围内,探测到 BaCl C²Π_{1/2,3/2} 态向基态 X²Σ⁺ 跃迁的化学发光光谱,光谱中包括(2,0)、(1,0)、(0,0)、(0,1)、(0,2) 振动跃迁序;在 11500~14000 cm⁻¹ 波数范围内,探测到了 BaCl A²Π_{1/2,3/2} 和 B²Σ⁺ 到基态的化学发光光谱,两个电子态跃迁谱的各振动带交叠在一起。

利用测量总包面积的方法¹得到 Ba(³D)+o,m,p-C₆H₄Cl₂→BaCl(X,A,B,C) 生成 BaCl(A,B)的相对发光反应截面是 1:0.9:0.9;生成 BaCl(C)的相对发光反应截面是 1:1.6:1.7

Ba(³D)+o,m,p-C₆H₄ClCH₃,C₆H₅CH₂Cl→BaCl(A,B) 的相对发光反应截面为 1:0.87:0.86:1.15

Ba(³D)+p-C₆H₄Cl₂, p-C₆H₄ClCH₃→BaCl(A,B,C) 的相对发光反应截面为 2:1。

利用束强度在均匀弥散的气中碰撞减弱的原理,测得 Ba(³D)与 o,m,p-C₆H₄Cl₂ 反应的总碰撞截面分别是 75±5,76±6,77±5(Å²);Ba(³D)与 o,m,p-C₆H₄ClCH₃,C₆H₅CH₂Cl 反应的总碰撞截面分别是 67±7,64±7,66±6,69±3(Å²)。文中也给出了 Ca(³P)与各种二氯苯、氯甲苯的总碰撞截面。

上述反应可用下面反应机理来解释:与卤代烷烃分子不同,卤代甲苯和卤代苯的 LUMO 是苯环上的反 Π(Π*) 轨道。金属原子与之碰撞时, HOMO 中的电子通过前线轨道交叉首先进入 Π* 轨道,而 Π* 轨道上的电子通过振动耦合,跃迁到 C-Cl 键上的反 σ(σ*) 轨道,最后形成金属卤化物(BaCl)。这就预示着 Ba(³D)与氯甲苯反应,其总碰撞截面和反应截面及产物各态的分支比,将不因 Cl 原子与甲基 CH₃ 在苯环上的相对位置不同而不同。对于 Ba(³D)与二氯苯的反应也有同样的结论。

对于 o,m,p-C₆H₄ClCH₃ 系列, o-C₆H₄ClCH₃ 与 Ba(³D) 反应有更大的相对发光反应截面,原因在于该反应中出现了 H 原子的重排效应。

对于 o,m,p-C₆H₄Cl₂ 系列, o-C₆H₄Cl₂ 与 Ba(³D) 反应,产物 BaCl 的(C)态与(A,B)态的分支比小于 m,p-C₆H₄Cl₂ 与 Ba(³D) 反应时产物 BaCl(C)态与(A,B)态的分支比。其原因有待进一步探讨。

* 国家自然科学基金资助项目

OH 与 N₂O 反应速率常数的测定*

主守志 季学初 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

OH 是非常重要的—种自由基,它与各种化合物的反应速率常数被广泛地进行了测量,但至今为止,关于 OH 与 N₂O 的反应速率常数只有两篇报道^[1-2]。Biermann 测得在 298K 的速率常数为 $(3.8 \pm 1.2) \times 10^{-17}$ 厘米³/分子·秒,而 Sheffield 测得在 440K 的速率常数的上限为 2×10^{-14} 厘米³/分子·秒^[2],两个结果竟然相差三个数量级。

我们用快速流动放电装置测量了 OH 与 N₂O 反应的速率常数,同时在 0℃~95℃ 范围内测量了反应速率常数与温度的关系。

反应管为 Pyrex 玻璃制成,内径 2.6 厘米,长 80 厘米,同轴双层 Pyrex 玻璃管借助“0”型圈可以在反应管中前后滑动。NO₂ 由双层管的外层进入,而反应气体(正丁烷或 N₂O)由内层进入。为了减少自由基在玻璃表面上的消失,反应管内壁及可滑动进气管的外壁用硼酸溶液淋洗。在反应管的上游处有一个玻璃支管,含有 1% 氢气的氩气在支管处经微波放电产生氢原子而进入反应管,氢原子与 NO₂ 反应产生电子基态的 OH 自由基。NO₂ 的制备方法: NO 与过量的氧气反应生成的 NO₂ 用冷阱(-77℃)冷凝下来,然后把过量的氧气抽掉,所制得的 NO₂ 用氩气稀释成 20%。氩气载水蒸气经微波放电而产生电子激发态的 OH(A²Σ⁺),它跃迁到电子基态(X²Π)时发射出 3090 Å 的光,此光用于共振激发反应管中的基态 OH。在与共振灯垂直的方向上测定共振荧光的强度就可以测定反应管中 OH 的浓度。为了减少其它光的影响,在光电倍增管前加一个干涉滤光片(3090 ± 75 Å)。



由上式可得 $\ln[\text{OH}]/[\text{OH}]_0 = \ln[\text{I}]/[\text{I}] = -(K_1[\text{反应物}] + K_w)t$, 通过移动可滑动进气管从而测得经不同反应时间后 OH 自由基的浓度。在我们的实验中,每组实验测六个点。不加反应物时先求出 K_w, 加了反应物并求出反应物之浓度,就可以通过对 lnI 与 t 做图而求出 K₁。

为了验证我们的实验装置,我们首先测定了 OH 与正丁烷在室温下的反应速率常数,其值为 $(2.77 \pm 1.02) \times 10^{-12}$ 厘米³/分子·秒,而公认的值为 2.52×10^{-12} 厘米³/分子·秒^[3],可见我们的实验装置是可靠的。室温下得 OH 与 N₂O 的反应速率常数为 $(1.59 \pm 1.06) \times 10^{-14}$ 厘米³/分子·秒。不同温度时的反应速率常数列入下表。

表 I OH 与 N₂O 在不同温度时的反应速率常数

温 度(℃)	0	20	50	75	95
K ₁ (10 ⁻¹⁴ 厘米 ³ /分子·秒)	1.61 ± 1.40	1.59 ± 1.06	1.62 ± 1.27	1.17 ± 1.46	1.58 ± 0.79

OH 与 N_2O 的反应产物为 HO_2 与 N_2 ^[1], 我们认为反应可能是通过中间络合物



按 Pitts^[4] 的观点,

$$A = \tau(KT/h)(Q_{OH \cdot N_2O}^+ / (Q_{OH} \cdot Q_{N_2O}))$$

其中 Q_{OH} 的振动配分函数与 T 无关, 转动配分函数与 T 成正比而平动配分函数与 $T^{3/2}$ 成正比, 又假定 $Q_{OH \cdot N_2O}^+ / Q_{N_2O}$ 与 T 无关, 那么 A 就与 $T^{-3/2}$ 成正比。Pitts 假定 OH 与烯烃化合物反应的活化能为零, 则比较好的解释了他的实验结果。在我们的情况, 可能活化能不为零而是一个正数, 那么由于指数前因子与 $e^{-E_a/KT}$ 的综合结果使得 OH 与 N_2O 的反应速率常数几乎与温度无关。

Biermann^[1] 的结果比我们的低三个量级, 可能由于在其静态测量过程中有一个不断产生 OH 的过程, 从而大大抵消了由于 N_2O 与 OH 的反应所引起 OH 的衰减。

[1] H.W. Biermann, C. Zetzsch, and F. Stuhl.

Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 80(9), 909(1976).

[2] Sheffield Gordon and William A. Mulac. Int. J. Chem. Kin., (Symp. I) 289 (1975).

[3] R. Atkinson, Chem. Rev., 86, 69(1986)

[4] R. Atkinson and N. J. Pitts Jr., J. Chem. Phys., 63(8), 3591(1975)

H+NO₂ → OH+NO 反应中 OH 内能态 完全分布的激光诱导荧光测定*

A. Irvine, Ian Smith, R. Tuckett

(英伯明翰大学化学系)

杨学锋

(中国科学院大连化学物理研究所)

反应 $H+NO_2 \rightarrow OH+NO$ ($\Delta H^\circ = -29.5$ kcal/mole) 是一通过 HONO 碰撞络合物基态势能面进行的自由基-自由基反应。因为其所含电子数较少,且产物 OH、NO 均可用红外化学发光及激光诱导荧光(LIF)等方法测定,故其可以视作是四原子反应体系动力学研究的基准反应之一^[1-4]。

前人工作只限于给出 OH 部分振动能级的内能态分布结果,本工作则是第一次利用对角线及非对角线跃迁激发的 LIF 方法给出所有 OH 振动能级内能态,包括自旋-轨道偶合态及 Λ -双重态的精细分布结果。

本实验中所用反应室为一用油扩散泵抽空并附有内部液氮冷屏的直径 30 cm,高 10 cm 的真空舱,其反应条件下真空度为 10^{-5} torr 量级。氢原子由 H₂ 经微波放电产生并以非定向束方式射入反应室,H/H₂/比经测定约为 10%。NO₂/O₂/Ar 混合气则经脉冲阀以超音速冷冻束方式沿垂直于氢原子及 NO₂ 束所在平面方向投射。 $\Delta V = -1$ 及 -2 的跃迁带直接采用准分子激光器泵浦染料激光器的紫外基频输出进行,而 $\Delta V = 0$ 跃迁则通过染料激光器产生的紫外激光经 H₂ Raman 转换后的一级反 Stokes 输出加以激发。荧光信号用 Boxcar 系统平均,激光强度变化则通过光二极管监测并用电子计算机进行校正。

附表给出了本实验测定的反应产物 OH 不同振动能级的振动能及转动能分布。OH 的振动激发能量与转动激发能量占反应可资用能的分数分别为 0.23 和 0.29。各振动能级两个自旋-轨道偶合态(²Π_{1/2} 与 ²Π_{3/2})相对布居的实验值与统计分布计算值接近,后者略占优势。从(0,0)带高 J 区 Q 与 R 支所测得的 OH, V=0 能级两个 Λ -双重态布居比 $\Pi(A')/\Pi''(A) = 1.7 \pm 0.2$ 。对 OH, V=1 能级所测得数值与此接近。

如果将实验测得的 OH 振转布居与先验(统计)分布相比,前者均较后者为“热”。如实验测得 OH, V=0,1,2,3 的分布比为 1:0.89:0.21:0.02,而先验分布的相应计算值则为 1:0.28:0.04:0.002。这一事实再加上已测得的“老键”NO 的振动激发表明, H+NO₂ 反应既不是一产生尖锐布居反转的直接反应,也不是一通过足够长寿命 HONO 中间络合物以至反应释能在产物各内部自由度间达到完全统计分布的“粘滞”碰撞过程,其中间络合物的寿命应处在若干振动周期之间这样一种过渡情况。

在两个 Λ -双重态中, $\Pi(A')$ (未成对电子 P 轨道在 OH 转动平面内) 相对于 $\Pi(A'')$

附表: H + NO₂ 反应产物 OH 的振动能分支比及振动能能量分配

V	N_v/N_{v-1}	$P_v = N_v/\sum N_v$	$P_v \cdot \langle f_{vib} \rangle V$ ($P_v \cdot E_v/E_{0,0}$)	$\langle f_{rot} \rangle V$	$P_v \cdot \langle f_{rot} \rangle V$
0	-	0.47	0	0.365	0.172
1	0.90	0.42	0.157	0.252	0.106
2	0.23	0.10	0.065	0.143	0.014
3	0.14	0.01	0.008	0.059	9×10^{-4}
-----				-----	
$\langle f_{vib} \rangle = 0.23$				$\langle f_{rot} \rangle = 0.29$	

(未成对电子轨道垂直于 OH 转动平面) 的布居优势表明氢原子与 NO₂ 反应时主要通过氢原子沿 NO₂ 所在平面相互接近。但同时由于 HONO 络合物的过剩能量很大 (~77 kcal/mole), 此络合物的振动只是微弱地被限制在一个平面内, 故这种布居优势只呈现一不大的有限值。

- [1] J. C. polanyi & J. J. Sloan, Int. J. Chem. Kinetics, Symp. 1, 51(1975).
 [2] H. Haberland et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 807(1980).
 [3] M. J. Murphy, ..., J. L. Kinsey, J. Chem. Phys., 74, 331(1981).
 [4] S. J. Wategoankar & D. W. Setser, J. Chem. Phys., 90, 251(1989).

吸附过程中脱附速率的压力依赖性

宋 真 张林虎 翟润生 吕日昌

(中国科学院大连化学物理研究所)

近年来发现,在气相有一定压力的吸附过程中,吸附物在动态情况下的绝对脱附速率还与气相压力有关^[1]。这一现象的发现引起人们很大兴趣,对于了解气体与表面的相互作用有重要理论和实际意义。

本文利用程序升温脱附(TDD)方法和同位素跳跃技术,用 CO^{16} 和 CO^{18} 研究了 CO 在单晶 $\text{Re}(0001)$ 表面上的脱附动力学。

实验表明,除了在真空下的脱附可以表为一级速率方程外,在有压力情况下,脱附曲线可以表示为一级加二级的混合动力学模式:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_1\theta + k_2\theta^2 \quad (1)$$

通过对实验数据的曲线拟合,可以得到 k_1 和 k_2 的值,从而计算出理论的脱附曲线。方程 (1) 代表的动力学模型可以理解为单纯的表面热脱附速率($k_1\theta$)和交换反应(CO^{16} 与 CO^{18})控制的脱附过程($k_2\theta^2$)的加和。

有趣的是,在温度、表面复盖度相同的情况下,由于气相压力不同,脱附速率有很大差别,趋势是随着压力的增高,脱附速率增大。或者说,速率常数 k_2 不仅仅是表面温度的函数,而且与气相压力相关。真空条件下的脱附相当于 $k_2=0$ 的情形。因此,不能把真空条件下测得的脱附速率简单地用到在吸附过程同时存在的动态条件下的脱附过程。这种吸附协同的脱附过程(AAD)的机理尚有待进一步研究。作者认为这是气相分子与表面吸附的分子之间的传能和交换反应的结果。

[1] 翟润生等 催化学报 Vol. 7 No.2 (1986)133

[2] S. T. Ceyer, Ann. Rev. Phys. Chem. (1988)

碘甲烷、碘乙烷在 193nm 光解离时碎片 碘原子的时间飞渡谱研究*

莫宇翔、齐建新、李 哲、Lisa Yeh**

吕日昌、杨学锋、何国钟

(中国科学院大连化学物理研究所)

碘代烷的光解一直是光解离动态学研究的一个典型课题。测量其光解离碎片的时间飞渡(TOF)谱及空间角分布对了解碘代烷的光解机理和其上电子态特征都至关重要。对于 CH_3I , 人们已进行了大量的测量和研究。对于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, 朱起鹤, Gorrry 小组也已测量了其 248nm 光解碎片 I 的 TOF 谱。但 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在 193nm 光解的 TOF 谱迄今没有测得。本文将报导在可转动质谱仪的交叉分子束装置上测量碘甲烷、碘乙烷 193 nm 光解碎片 I 的 TOF 谱的若干结果。

实验装置详见文献 [1], 本实验中仅用一激光束替代了其中的一个分子束。实验测量时主室真空度为 3×10^{-7} 托。探测器电离室用液氮冷却, 其真空度优于 2×10^{-9} 托。ArF 准分子激光器的输出能量约为 80 mJ/pulse, 重复频率 60 Hz。激光束由 CaF_2 透镜聚焦, 在反应区激光截面约为 $1 \times 2 \text{mm}^2$ 。碘代烷样品置于 0°C 的冰浴中, 在不加载气情况下经两级分级抽空喷入主室, 束发散角约为 3° 。

我们在实验室角为 $20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ 时测得了 CH_3I 光解碎片碘原子的 TOF 谱; 在 $20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ 测得了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的对应谱。图 1 给出了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的 TOF 谱。其它谱图与此相似。

CH_3I 在 193nm 的光解离机理已比较清楚^[2, 3]。这个过程只生成电子基态的 CH_3 和激发态的碘原子。这与我们从 CH_3I 的 TOF 谱中推算出的结果一致。波长为 193nm 的光子先将 CH_3I 激发到 $\{E, 1\}\{2\}$ 态, 然后这一束缚态经排斥态 $[E, 1]$ 预解离。因为后者仅与基态 CH_3 、激发态 $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 绝热相关, 所以 $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 是 CH_3I 193nm 光解的唯一产物。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 光解的 TOF 谱与 CH_3I 非常相似, 经计算亦不存在对应于 $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ 的峰。由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在 193nm 区域的吸收光谱与 CH_3I 极为相近。与此波长对应的电子跃迁是将碘的-非键电子激发至碘原子的-预解离里德堡态上, 这一跃迁应与烷基关系不大。故与此相关的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的上电子态势能面也应与 CH_3I 相近。这样一来, 上述关于 CH_3I 的讨论亦可大体适用于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 。但因 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 属于 C_s 点群, CH_3I 的电子态符号仅在将 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 中的 CH_3 视为-原子时方可近似适用。

实验中测得的产物平动能占可资用能的分数对 CH_3I 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分别约为 80% 和 60%。由于 $[E, 1]$ 态的排斥势随 C—I 键变化很陡, 所以 C 和 I 间键的断裂可看作是突然的, 并

且 C 和 I 之间的作用力远大于 C 和其它原子间的作用力，这就使我们能够用软自由基突然排斥模型来估算 $E_T/E_{r,1}$ (从束缚态向排斥态的转换将影响碎片的各向异性分布程度，但对此模型假设影响不大)。对 CH_3I 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的估算结果分别为 82% 和 46%。后一数值明显低于实验值。可能是由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的刚性比 CH_3 强，因而用软自由基模型算出的 C_2H_5 的内能激发偏大，平动能释放量偏低。当然，烷基碎片的内能激发还将受到光激发产生的碘代烷束缚态振转分布的影响。

[1] 李哲，中国科学院大连化学物理研究所硕士论文，1988年

[2] G. N. A. Van Veen, T. Baller and A. E. De Vries, *Chem. Phys.*, 97, 179 (1985)

[3] R. E. Continetti, B. A. Balko and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 89, 3383 (1988)

• 国家自然科学基金资助项目

• 来自美国伯克利加州大学的博士后研究人员。

用化学激光法研究 $O(^1D) + CHClF_2$ 反应产物 HF及HCl的初始振动能分布及反应分支比*

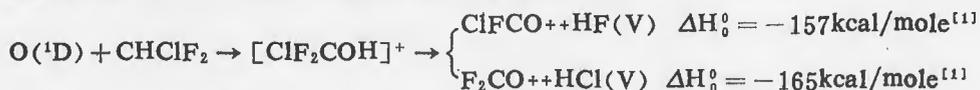
杨学锋 李 正 王 科

顾玉昆 刘成山 陶愉生

(中国科学院大连化学物理研究所)

研究基元反应产物初始内能态分布是分子反应动力学要解决的主要课题之一。红外化学发光(IRC), 激光诱导荧光(LIF)和化学激光(CL)是用来探测反应产物初始振动能分布的三种主要方法。IRC方法可以同时给出振动及转动布居, 但无法得到基振动态的任何信息。LIF方法灵敏度高, 可以在接近单次碰撞条件下对直至精细内能态, 如 Λ -双重态分布进行测定, 但由于预解离等因素的影响, 往往难以给出完整的精确的振动布居比。化学激光方法虽只能用于产物存在布居反转的体系和不能用于测定转动布居, 但在给出全面而较准确的振动能分布信息方面仍不失为一十分有效的技术。

激发态氧原子与 $CHClF_2$ (氟里昂 22) 之间的反应



是与臭氧层破坏机制研究有关的同温层大气化学中的重要反应之一^[2]。目前这一方面的研究主要集中在宏观动力学上, 微观动力学研究还只处于开始阶段。另从分子反应动力学研究角度而言, 这一反应还可看作是插入-消去型基元化学过程的典型反应之一。

M. C. Lin^[3]于七十年代初首次观测到该反应体系的 HF 化学激光, 并用最高增益法测定了 HF 振动布居比 $N_2/N_1 \approx 0.8$ 。本工作除首次用光栅选频法测定了该反应产物 HF 直至 $V=3$ 的相对布居外, 还首次观测到了 HCl 的化学激光, 并用腔内衰减增益测定技术首次估测了 HF 与 HCl 的反应分支比。

本实验中所用激光腔长 3 米, 由两面镀金反射镜或一反射镜与一光栅组成。同轴闪光灯长 2 米, 内层激光管长 2.3 米。闪光灯放电电压 16 KV, 放电能量约为 1100 J。闪光灯紫外辐射部分半宽 (FWHM) 约 $7.7 \mu \text{ sec}$ 。激光信号通过 1.5 米单色仪后, 用 InSb 红外探测器接收, 并用一记忆示波器记录。在进行增益测定时分别用氟化钙片及锗片做腔内衰减片用。

附表给出了实验测得的 HF 及 HCl 的有关振动布居比(或上限)。从此表可推算出 HF 及 HCl 振动激发能量占反应总资用能的比例 ($\sum P_V \cdot E_V / E_{tot}$) 约为 6%, 且各振动能级间相对布居较之先验统计分布微“热”。这表明, 此种插入-消去反应富能中间物 ClF_2COH 具有较长的寿命, 且另一碎片 $ClF CO$ 或 F_2CO 的内能态激发程度也相当之高。至于测得的反应分支比 $N_{HF}/N_{HCl} = 2.8 \pm 1.6$ 与从反应式量的预期值 2 相比明显为大, 则表明有可能

附表: $O(^1D) + CHCl_3$ 反应产物 HF 与 HCl 的振动布居测定结果

HX	V	N_v/N_{v-1}
HF	1	0.72 ± 0.08
	2	0.78 ± 0.07
	3	< 0.68
HCl	1	0.71 ± 0.03

在反应势能面出口谷区域生成 HCl 的通道较之生成 HF 的通道有较高位垒, 但这一推断需要进一步的实验数据和量子化学计算给以支持。

- [1] 根据 H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules" (John Wiley & Sons, Inc. 1978) 提供数据计算
- [2] H. I. Schiff, in "Applied Atomic Collision Physics", Ed. by H. Massey and D. Bates, Academic Press, 1982, Vol. 1, P317.
- [3] M. C. Lin, J. Phys Chem., 76, 1425(1972).

NO 的双光子激发荧光光谱和电离谱: $\gamma(2,0)$ 带

郭建明 陆庆正 孔繁教

(中国科学技术大学 近代化学系)

陈扬浸 何矿林

(中国科学院武汉物理所)

本工作记录了 NO 的双光子激发荧光光谱(TPEF)并对 $\gamma(2,0)$ 带的12个支作了认证。对其中的一个 $O_{22} \cdot P_{12}$ 支用多光子电离方法进行了波长细扫描。此外,测量了 NO 在 $A^2 \Sigma^+$ ($v' = 2$) 态的自猝灭及水分子对这个态的猝灭速率常数,后一数据尚未见报道。

TPEF 与一般的激光诱导荧光(LIF)主要不同之处是要求更高的激光功率密度,实验中要用透镜使激光聚焦;荧光的波长范围接近真空紫外,要用日盲管检测。本工作的光源是 Nd:YAG 二倍频泵浦染料激光,获得可调谐红光再通过波长扩展器混频后输出。荧光信号经放大后输入 Boxcar 平均,用记录仪得到荧光谱,双光紫波长范围在 2042 Å 至 2056 Å。NO 样品压力 2.3 Torr。

得到的荧光谱由一系列明锐的峰组成,认证为 NO 的 $A^2 \Sigma^+(v' = 2) - X^2 \Pi(v'' = 0)$ 跃迁,即 $\gamma(2,0)$ 带^[1]。这个带的全部 12 个支都能准确地标出,其中 O_{12} 支和 $O_{22} \cdot P_{12}$ 支的许多谱线也很清晰,其它 10 个支由于相互有谱线交迭;只能给出起始的位置。这些谱线或起始的波数与文献值^[2]以及我们的计算值符合得相当好(见表 1)。

表1 NO 的 TPEF $\gamma(2,0)$ 带的谱支位置(cm^{-1})

光 谱 线	J	本 工 作	文 献 值	计 算 值
O_{12}	15.5	48646.4	48643.6	48646.9
O_{11}	17.5	48777.4	48776.7	48777.9
S_{21}	0.5	48873.4		48873.6
S_{22}	1.5	48761.5	48760.0	48764.3
$O_{22} \cdot P_{17}$	12.5	48698.1	48697.6	48699.0
$O_{21} \cdot P_{11}$	10.5	48823.4	48824.2	48825.0
$P_{22} \cdot Q_{12}$	4.5	48727.3	48726.1	48728.2
$P_{21} \cdot Q_{11}$	3.5	48846.9	—	48848.6
$Q_{22} \cdot R_{12}$	1.5	48735.9	48734.1	48737.0
$Q_{21} \cdot R_{11}$	0.5	48852.1	—	48854.1
$R_{22} \cdot S_{12}$	1.5	48747.9	48745.1	48748.7
$R_{21} \cdot S_{11}$	0.5	48862.0	—	48861.9

用平行板电极对 $O_{22} \cdot P_{12}$ 支进行了多光子电离的波长细扫描, 得到的电离谱与上述 TPEF 谱很相似, 而分辨更高, 比文献^[3]报道的谱线还多些。

NO 的电子振动激发态的自猝灭和异体猝灭已有一系列数据^[4], 但没测过水分子的猝灭。在我们的 TPEF 实验中, 分别测量了 NO 的压力和水蒸汽对荧光强度的关系, 得到自猝灭速率常数为 $(4.86 \pm 0.15) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, 水分子猝灭速率为 $(1.42 \pm 0.03) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

[1] Asscher, M. and Haas, Y., Chem. Phys Lett., 59, 231(1978)

[2] Zacharias, H., Halpern, J. B. and Welge, K. H., Chem. Phys. Lett., 43, 41 (1976)

[3] Ebata, T., Abe H., Mikami, N. and Ito, M., Chem. Phys. Lett., 86, 445(1982)

[4] Asscher, M. and Haas, Y., J. Chem. Phys., 76, 2115(1982)

亚磷酸三甲脂 $P(OCH_3)_3$ 的红外光解动力学研究

陶 李 陆庆正 孔繁教*

(中国科学技术大学 近代化学系)

由于磷酸脂和亚磷酸脂中 $P-O-C$ 键的反对称模在 $10\ \mu m$ 附近有吸收峰^[1], 因此可以用 TEA CO_2 激光作为激光光源来研究这类分子光解过程以及光解碎片的特征^[2-4]。

本文报告用 $10.6\ \mu m$ TEA CO_2 激光对 $P(OCH_3)_3$ 进行红外多光子离解 (IRMPD) 产物的研究。

实验中使用旋转连续滤光片 (Circular Variable filter), HgCdTe 在 $7\ \mu m-14\ \mu m$ 间获得时间分辨的荧光光谱; 使用单色仪, 光电倍增管进行可见与紫外区的时间分辨荧光光谱。获得了如下结果:

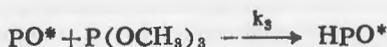
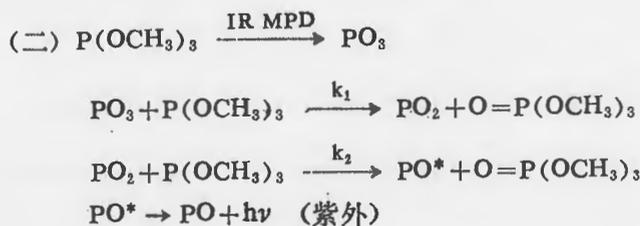
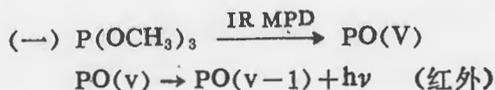
(1) 光解产生电子基态, 振动激发态的 PO, HPO 自由基, 在 $116\ 1cm^{-1}-1253cm^{-1}$ 之间有红外荧光发射。分析了荧光光谱后可知, 振动激发态的布局之比为 $0.5:0.4:0.1$ 。

PO 和 HPO 红外总荧光强度与母体分子压强分别呈线性和平方关系。

(2) 观察到 PO ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) 的 β 跃迁以及 HPO 的 ($A^1A' - X^1A''$) 跃迁。分别在 $315nm-340nm$ 以及 $510nm-530nm$ 间记录了它们的发射光谱并以参考文献^[5-8]中的数据对光谱中的振动带进行了认证。产物 PO 的振动激发高至 $V=6$ 。

PO 和 HPO 的总荧光强度与母体分子压强分别成 2.7 次方和 4 次方成正比。

(3) 根据实验结果及前人的结论, 推测机理如下:



对此进行了动力学的分析和讨论。

- [1] D. E. C. Corbridge, Topics Phosphorous, Chem., 6(1969)235
[2] C. N. Merrow, N. S. Nogar, Chem. Phys., Lett., 100(5)1983 397
[3] J. S. Chou, D. S. Sumida, Chem. Phys., Lett., 79 (1) 1981

- [4] J.S. Chou, D.S. Sumida, *J. Chem. Phys.*, 82 (3), 1985, 1376.
- [5] S. N. Suchard, *Spectroscopic Molecular Spectra and Molecular Structure IV.*
- [6] A. H. Peter, T. P. Murrells, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 182
- [7] M. E. Fraser, D. H. Stedman, *J. Chem. Soc. Farad Trans*, 1, 1983, (79), 527
- [8] R. J. Vanzec, A. U. Khan, *J. Chem. Phys.*, 65 (5), 1976, 1764

N(⁴S)与正戊烷、正己烷、正庚烷 反应速率常数的测定

朱梦霞 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学 近代化学系)

烷烃与 N 原子的反应在大气化学中占有重要地位。在五、六十年代, 这个领域较为活跃^[1,2], 研究了 N 原子与 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH₃(CH₂)₂CH₃, (CH₃)₃CH 和 C(CH₃)₄ 等的反应。较为突出的是 Winkler 及其同事们, 做了一系列的工作, 并对机理进行了分析^[3,4,5,6]。但后来又有人提出与之不同的有 H 原子参加的反应机理, 并研究了 H 原子对反应的影响^[7], 提出在简单碳氢化合物(烷、烯、炔)与原子反应中, 碳氢化合物不是与 N 原子而是与 H 原子直接反应, N 原子则与由此产生的碳氢自由基反应。但由于反应极为复杂, 此后近二十年, 这个领域变得几乎无人问津了, 所以至今尚无被广泛接受的反应模型。

本文用的是流动微波放电-化学发光方法。即: N₂ 经微波放电产生 N(⁴S); 用加入过量 NO, 经反应



检测 N(⁴S) 的浓度。我们首次测定了 n-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄, n-C₇H₁₆ 在 293—503 K 温度范围内的反应速率常数, 其 Arrhenius 关系式分别为:

$$k_1 = (1.68_{-0.1}^{+0.15}) \times 10^{-11} \exp[-(3.82 \pm 0.31) \text{K cal/RT}]$$

$$k_2 = (2.67_{-0.1}^{+0.22}) \times 10^{-12} \exp[-(2.42 \pm 0.07) \text{K cal/RT}]$$

$$k_3 = (1.6_{-0.1}^{+0.11}) \times 10^{-12} \exp[-(1.87 \pm 0.05) \text{K cal/RT}]$$

我们对所得结果与前人数据进行了分析比较。

- [1] B. Brocklehurst and K. R. Jennings, *Prog. React. Kine.*, 41 (1967)
- [2] Gene G. Mannella *Chem. Commun.*, 1 (1962)
- [3] H. Blades and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 29 1022 (1951)
- [4] P. A. Gartganis and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 34 1457 (1956)
- [5] M. Qnngszchuk and C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, 59 368 (1955)
- [6] W. E. Jones and C. A. Winkler *Can. J. Chem.*, 42 1948 (1964)
- [7] Danid, R. Saftany, *Prog. React. Kinet.*, 61 (197

高振动激发的乙烯分子与钠原子 V-E 能量转移的温度关系

李全新 俞书勤 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学 近代化学系)

振动态至电子态的 V-E 能量转移过程的研究至今还是为数不多的^[1-4]。本实验室曾提出了一种研究 V-E 能量转移的新的实验方法^[5]，最近已测定了 C₂H₄-Na 体系中 V-E 能量转移速率常数^[6]。此工作是研究该体系的 V-E 能量转移速率常数与温度的关系。

V-E 能量转移是在热管炉反应器中进行的。利用三路进气系统可以调节反应器中金属钠蒸汽的分压。TEA CO₂ 激光将反应器中乙烯分子激发到高振动态，然后高振动激发的乙烯分子与基电子态钠原子碰撞，可以发生振动-电子(V-E)能量转移，使钠原子处于电子激发态。通过光电倍增管检测激发态钠原子发出的钠 D 线 (3P→3S) 荧光，用示波器显示并记录。

实验测得的典型钠荧光信号是呈双指数函数形式变化的，即

$$I \propto \exp(-r_1 t) - \exp(-r_2 t) \quad (1)$$

将钠荧光曲线拟合此关系式可获得 r_1 和 r_2 。用我们提出的 V-E 能量转移能级组模型^[7]可以得到

$$r_1 + r_2 = k_{VE} P_{Na} + \text{const} \quad (2)$$

通过改变反应器中钠蒸汽分压 P_{Na} ，测得各个 $(r_1 + r_2)$ 值，由 (2) 式可求得 C₂H₄-Na 的 V-E 能量转移速率常数 k_{VE} 。

然后，改变反应器的温度，可以测得各温度下的 k_{VE} 值。实验研究了 583—713°K 温度范围内的 V-E 能量转移情况，发现 V-E 能量转移速率常数是随温度升高而减小的，并得到该过程的活化能为 -7KJmole^{-1} 。对于这种负温度特性的机理也进行了初步探讨。

[1] S. Lemont and G. W. Flynn, Ann. Rev. Phys. Chem., 28 261 (1977)

[2] J. G. Clouston et al., Proc. R. Soc. London Ser. A, 248 429 (1958)

[3] J. E. Mentall, H. F. Krause and W. L. Fite, Disc. Faraday Soc., 44 157 (1967)

[4] G. P. Quigley and G. J. Woiga, J. Chem. Phys., 62 4560 (1975)

[5] 徐福英, 马兴孝, 应用激光 2 (2) 1 (1982)

[6] 曹晓林, 俞书勤, 马兴孝, 化学物理学报 (待发表)

[7] 严海星, 马兴孝, 中国激光, 16, 398 (1989)

SiH₄ 解离性光电离的研究

刁培谦 陆庆正 孔繁教*

(中国科学技术大学 近代化学系)

本文利用飞行时间(TOF)质谱计研究了硅甲烷(SiH₄)的紫外共振多光子电离(UV MPI)。首次获得了激光激发波长在长波段(356.2 nm—368.2 nm)和短波段(375.9 nm—393.7 nm)上²⁸SiH₃⁺、²⁸SiH₂⁺、²⁸SiH⁺和²⁸Si⁺碎片离子的分质量光谱和总离子光谱。

(一) 分析 UVMPI 的质谱, 主要得出下列结论:

(1) 没有观察到母体分子离子 SiH₄⁺, 说明⁺SiH₄ 很不稳定。这与从头计算^[1] 以及使用同步辐射的 XUV 单光子电离的结果^[2,3] 一致, 一经产生就将迅速解离成碎片离子。在我们实验的整个波长区域, ²⁸SiH₃⁺ 和 ²⁸SiH₂⁺ 是主要产物而且其比例是相近的这也和单光子电离的结果一致^[2,3]。

(2) 在我们实验的整个波长区域, 发现 ²⁸SiH⁺ 碎片离子都比较少, 但相对比例较用 <19eV 的单光子电离有所上升, 产物额外的 SiH⁺ 可能又来自于下面两种原因: 其一是吸收了较多的光子, 使 SiH₄ 受激的能量超过了 19eV, 给出较多的 ⁺SiH⁺^[4]。其二是 SiH₃⁺ 和 SiH₂⁺ 进一步吸收光子解离形成的。

(3) 与用 SR 的 XUV 单光子电离不同, UV MPI 产生的 Si⁺ 相对比例有大幅度增加。这说明存在着产生大量 Si⁺ 的后续过程。

(二) 分析各种碎片离子的光谱又可得出如下结论:

(1) 在短波长区域, 各种碎片离子的光谱峰基本上重合, 这反映出母体分子 SiH₄ 的光谱结构。

(2) 在长波长区域, 从 ²⁸Si⁺ 与其他离子光谱的对比中, 发现多出了六个谱带。它们都不和中性的 Si 原子和 SiH, SiH₂, SiH₃ 自由基吸收峰的位置相同, 因此说明 Si⁺ 生成的通道并非是先解离而后电离的。其所在的位置(385 nm—391 nm) 则与 SiH⁺(A¹Π—X¹Σ⁺) 的(3,0) 跃迁波长一致^[5]。而 SiH⁺(A¹Π) 态极不稳定, 很易解离成 Si⁺ 和 H。

此外, 我们最新的计算结果^[6] 表明: SiH₃⁺ 的几个最低电子激发态都不稳定, 直接解离成 Si⁺ 离子和 H₂ 分子, 也许是形成 Si⁺ 离子的另一通道。

[1] M. S. Gordon, Chem. Phys. Lett., 59 (1978) 410

[2] T. Hayaishi, et al., Chem. Phys., 116 (1987) 151

[3] A. Ding, et al., J. Chem. Phys., 83 (7) 3426 (1985)

[4] J. Perrin, et al., J. Chem. Phys., 76, 3414 (1982)

[5] T. A. Carlson, et al., Astron. Astrophys., 83 (1980) 238

[6] 顾建平, 黄明宝, 孔繁教, 待发表。

* 现在地址: 中国科学院化学研究所, 北京。

二氧化硫与戊烷光化学烟雾形成动力学研究

凌建国 俞书勤

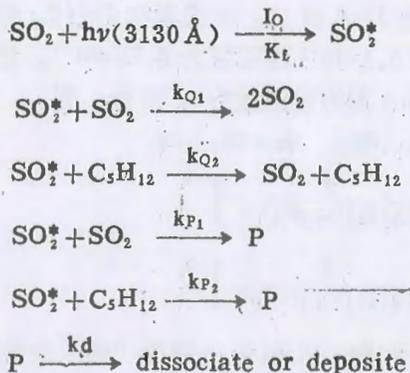
(中国科学技术大学 近代化学系)

SO₂ 与烷烃混合物经 2600—3800 Å 波长范围内光照以后会生成烟雾。本文研究 SO₂ 与 C₅H₁₂ 的光化学烟雾形成动力学。

将纯 SO₂ 或 SO₂-C₅H₁₂ 混合气体充入反应池内, 用 3130 Å 的汞灯辐照, 使 SO₂ 处于激发态, 在一定实验条件下可生成烟雾。用 He-Ne 激光作为探测光源, 有烟雾存在时就会产生散射光。斩波后的脉冲散射光信号通过光电倍增管、放大器、Boxcar 信号平均器, 记录在 X-Y 记录仪上。实验考察各种反应物浓度下烟雾达到平衡的情况, 此时散射光强度达到稳定值。由散射光强度和反应物浓度之间的关系可以得到有关化学烟雾形成动力学的信息。

实验表明, 在较高压力下 (>150 Torr), 纯 SO₂ 也可以生成光化学烟雾, 表征烟雾生成程度的散射光强度随 SO₂ 压力增加缓慢地呈线性增加。加入戊烷以后, 光化学烟雾生成明显加强。当戊烷压力固定时, 散射光强度随 SO₂ 压力增加而迅速地线性增加。当 SO₂ 压力固定时, 随着戊烷压力增加散射光强度开始上升然后慢慢达到稳定值, 或者说散射光强度的倒数随戊烷压力倒数的增加而线性增加。

这一实验结果可以用以下动力学过程得到较好描述:



由我们的实验数据和所提出的动力学模型可以得到 $k_{Q2}/k_{Q1} = 18.7$, 说明激发态 SO₂ 被 C₅H₁₂ 的猝灭比其自身猝灭要强得多。

一氧化碳电子激发态的碰撞传能研究(一)

$A^1\Pi(v=0) \rightarrow e^3\Sigma^-(v=1)$ 碰撞传能与能级微扰的关系

沙国河、张万杰、姜波、张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

近年来,关于电子激发态分子碰撞传能中遵循某些“倾向定测”(Propensity rules),引起了人们的兴趣,其中碰撞传能与分子能级间微扰的关系,是一个特别引人注目的问题。从量子力学观点,传能是分子量子态的无辐射跃迁,而能级微扰使两态的波函数混合,因而可能会增大传能的几率。对于单重态至叁重态的传能,由于受自旋守恒性的制约,通常其截面是不大的,但对于本文研究的 $CO A^1\Pi(v=0)$ 与 $e^3\Sigma^-(v=1)$ 之间,由于有强的微扰(自旋-转动相互作用),则可能有较大的传能截面。因此,我们选择这两个态,目的是从中找寻传能与微扰的定量关系。实验用双色共振多光子电离光谱方法,以 He 作碰撞伙伴,一束脉冲激光双光子泵浦 CO 至 $A^1\Pi(v=0)$ 的单转动能级,第二束激光扫描 $B \leftarrow A$ 和 $B \leftarrow e^3\Sigma^-$ 谱带,光谱中清晰地可见 e 态不同 N 值的三个 F 组元存在,证实了所设想的单重态至叁重态的传能过程。进一步我们还测得了其 N 和 F 分辨的传能截面。另外,我们测定了 A 与 e 态间的光谱微扰,即各转动能级与“正常”值的位移。实验表明该微扰服从选择定则 $\Delta J=0$ 和 $+\leftrightarrow+, -\leftrightarrow-$ 。于是 F_1 和 F_3 组元与 Π^+ 微扰,而 F_2 组元与 Π^- 微扰。前者微扰的极大值分别在 $J=8$ 和 16 ,而后者在 $J=12$ 。根据微扰的实验数据计算得到微扰矩阵元 $|H|$,对前者为 6.1 cm^{-1} 而后者为 8.75 cm^{-1} 。进而我们可计算两微扰能级的波函数混合系数,设 A 态和 e 态的波函数为 ψ_a 和 ψ_b ,则

$$\psi_a = c\psi_1 - d\psi_2, \quad \psi_b = c\psi_2 + d\psi_1$$

上式中

$$c = \left[\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2(4|H|^2 + \delta^2)^{1/2}} \right]^{1/2}$$

$$d = \left[\frac{1}{2} - \frac{\delta}{2(4|H|^2 + \delta^2)^{1/2}} \right]^{1/2}$$

δ 为相应的 A 和 e 能级的“正常”间距, ψ_1 和 ψ_2 分别为“纯”单重态和“纯”三重态的波函数。在此基础上我们来考虑 $A(J) \rightarrow e(J')$ 的传能,设

$$\psi_a(J) = C_j\psi_1(J) - d_j\psi_2(J)$$

$$\psi_b(J') = C_{j'}\psi_2(J') + d_{j'}\psi_1(J')$$

我们可初步设纯单重态 ψ_1 和纯叁重态 ψ_2 间传能几率很小而忽略不计,于是传能通过 $\psi_1(J) \rightarrow \psi_1(J')$ 和 $\psi_2(J) \rightarrow \psi_2(J')$ 两个通道进行,总传能截面于是可表示为:

$$\sigma(J \rightarrow J') = C_j^2 d_{j'}^2 \sigma_1(J \rightarrow J') + C_{j'}^2 d_j^2 \sigma_2(J \rightarrow J')$$

上式中 σ_1 和 σ_2 分别为单重和叁重态内部的转动传能截面,我们已从另外单独的实验进行

了测定, σ_1 是初态和终态的 J 值的函数, 而且与两态的字称指数相同或相反有关。而 σ_2 则与 J, J' 以及两态的 F 值有关。我们将实验数据与按上式计算作了比较, 定性上符合很好, 但定量上尚不一致, 我们认为误差的主要原因是: 分子能级的光谱微扰是孤立分子情况下得到的, 而对于碰撞传能情况, 分子间的相互作用势对于其势能曲线以及能级位置都将有影响, 从而使能级微扰情况也发生变化。

一氧化碳电子激发态的碰撞传能研究(二)

$e^3 \Sigma^-(v=1)$ 三重态 F 组元 间的能量转移的倾向规律

沙国河 张万杰 姜波 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

在以前我们对 CO $A' \Pi$ 态的碰撞转动传能研究中, 已发现在它的 Λ 双重分裂中, 宇称指数相同的能级间的传能截面较大, 即 $e \leftrightarrow e$ 或 $f \leftrightarrow f$ 大于 $e \leftrightarrow f$ 。对于三重态的三个 F 组元 (F_1, F_2 和 F_3) 之间的能量转移, 是否有某种倾向性, 自然是令人感兴趣的研究课题。我们注意到, D. R. Crosley 等曾报道, 对于 S_2 分子 $B^3 \Sigma^-$ 态, 当 $N=40$ 时, 其传能截面 $\sigma(F_1 \rightarrow F_1) = 5.4 \text{ \AA}^2$, $\sigma(F_1 \rightarrow F_2) = 0.33 \text{ \AA}^2$, $\sigma(F_1 \rightarrow F_3) = 1.8 \text{ \AA}^2$ 。但缺少系统的实验数据。M. H. Alexander 等的理论计算, 在 IOS (Infinite order sudden) 近似和大 J 值条件下, 得到 $\sigma(F_1 \rightarrow F_1) \approx 10^2 \sigma(F_1 \rightarrow F_2) \approx 10^4 \sigma(F_1 \rightarrow F_3)$ 。与实验结果相差甚大。

我们用双共振 MPI 光谱方法对 CO $e^3 \Sigma^-$ 的三个 F 组元间传能截面进行了测量。第一束泵浦激光激发 $X \rightarrow e$ 的双光子跃迁, 产生 $e(v=1)$ 的单转动能级布居。第二束探测光激发 $e \rightarrow B$ 的跃迁, 从测得的 $e \rightarrow B$ 光谱的谱线强度, 可按式计算转动传能的几率和截面:

$$P_{JJ'} = \frac{S_{J'}}{S_J} \frac{g_{J'}'}{g_J} \frac{g_J'}{g_{J'}} \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_C} + \frac{1}{\tau_L} \right)$$

$$\sigma_{JJ'} = P_{JJ'} \sigma_C$$

上式中 S 为谱线强度, g 为统计权重因子 (“ $'$ ” 表示上能级, “ $''$ ” 表示下能级), Z 为气动碰撞频率, τ_R, τ_C 和 τ_L 分别为 e 态的辐射寿命, 碰撞猝灭寿命和激光脉宽, σ_C 为气动碰撞截面。由于光谱中各转动能级 (N) 的三重态三个组元都可以分开, 所以我们测得了 N 和 F 分辨的传能截面。我们分别泵浦 e 态的 F_1, F_2 和 F_3 的不同转动能级, 实验结果发现下列规律:

泵浦 F_1 时, $\sigma(F_1 \rightarrow F_1) > \sigma(F_1 \rightarrow F_2) > \sigma(F_1 \rightarrow F_3)$

泵浦 F_2 时, $\sigma(F_2 \rightarrow F_2) > \sigma(F_2 \rightarrow F_1) \approx \sigma(F_2 \rightarrow F_3)$

泵浦 F_3 时, $\sigma(F_3 \rightarrow F_3) > \sigma(F_3 \rightarrow F_2) > \sigma(F_3 \rightarrow F_1)$

我们可将上列结果归纳为: 三重态各组元间的传能截面大小是:

$$\left. \begin{array}{l} F_1 \leftrightarrow F_1 \\ F_2 \leftrightarrow F_2 \\ F_3 \leftrightarrow F_3 \end{array} \right\} > \left\{ \begin{array}{l} F_1 \leftrightarrow F_2 \\ F_2 \leftrightarrow F_3 \end{array} \right\} > F_1 \leftrightarrow F_3$$

或者 $\Delta F=0 > |\Delta F|=1 > |\Delta F|=2$

对这个规律我们的初步解释是, 由于 CO $e^3 \Sigma^-$ 属于 Hund Case b, 其电子自旋和核转动

角动量耦合使三重态能级分裂,从角动量耦合的矢量模型图象,当 $\Delta F=0$ 时, N 与 S 矢量夹角不变, $|\Delta F|=1$ 时 N 与 S 夹角变化 $\Pi/2$, 而 $|\Delta F|=2$ 时夹角变化 Π 。随着 N 与 S 间角度的变化增大可能其势垒也增大,因而减小了传能的几率。我们实验结果和 Alexander 的近似理论定性上是一致的,但定量关系上相差很大,这意味着实际的碰撞传能比理论的 IOS 极限情况复杂,可能有长程相互作用存在等未考虑的因素。

四氯化碳的多光子电离

孙雪中 杨达林 方万全

武小军 凌云 朱起鹤*

(中国科学院 化学研究所)

人们对四卤代甲烷离子的稳定性进行了广泛的研究。一致认为 CBr_4^+ 是一稳定的离子, 而 CF_4^+ 是不稳定的, 但对于 CCl_4^+ 意见不一致。一些计算和实验结果说明它是稳定的, 而更多的研究认为它是不稳定的⁽¹⁾。我们用多光子电离的方法研究了离子的稳定性及其解离的机理。

实验是在自行设计制造的多光子电离飞行时间质谱仪 (MPI-TOFMS) 上进行的, 它是脉冲分子束、激光束和飞行筒轴线相互正交的结构。激光由 Spectra-Physics 的 YAG L、Dye L 和 WEX 产生, 波长为 278.56 nm, 聚焦点功率密度为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$ 。 CCl_4 蒸气和载气 Ar 混合后经脉冲阀形成超声分子束。多光子电离和解离后的产物离子, 被加速后飞经飞行筒到达微通道板, 各种离子的讯号由 BOXCAR 处理并记录, 用 X-Y 记录仪绘出。

在所得 TOF 质谱图中, 没有发现母体离子 CCl_4^+ 的峰, 主要离子为 CCl^+ 和 CCl_2^+ , 而 C^+ 、 Cl^+ 和 CCl_3^+ 数量较少。同位素效应 (Cl^{35} 75%, Cl^{37} 25%) 给出分裂的离子峰如下: M 为质量数, H 为离子峰高, R 为理论比值。

	C^+	Cl^+	CCl^+	CCl_2^+	CCl_3^+
M	12	35 37	47 49	82 84 86	117 119 121 123
H	15	10 4	93 25	9.5 6 2	52 51 13 1.2
R		3 : 1	3 : 1	9 : 6 : 1	27 : 27 : 9 : 1

CCl_4 在 278.56 nm 处没有单光子吸收, 而它的 $1t^1 \rightarrow 4s$ 跃迁在此波长发生双光子共振吸收, 已知 CCl_4 在 140 nm 附近主要解离成 CCl_2 和 $\text{Cl}^{(2)}$ 。现多光子电离主要产物离子为 CCl^+ 和 CCl_2^+ , 故不像来自中性碎片的电离, 而似为来自母体离子的裂解。在质谱中没有发现母体离子, 说明 CCl_4^+ 是很不稳定的, 迅速解离为 CCl_2^+ 和 Cl , 解离速率常数 k 很大, 所以 CCl_4 的多光子电离, 主要先是吸收光子 2+1 的电离过程, 然后 CCl_4^+ 迅速解离生成 CCl_2^+ , 再吸收光子继续解离生成 CCl_2^+ 、 CCl^+ 、 C^+ 和 Cl^+ 。

(1) A. S. Werner, et al., J. Chem. Phys. 1974, 60, 3650 K. Watanabe, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1962, 2, 369

J. Yolanda Kime, et al, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987, 83, 403

(2) R. E. Rebert, et al., J. Photochem. 1975. 4, 419

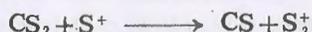
二硫化碳的多光子电离

孙雪中 杨达林 方万全

武小军 凌云 朱起鹤*

(中国科学院 化学研究所)

CS₂ 作为一简单的多原子分子, 已在光化学中被广泛研究。它在 193、248、308 nm 处的多光子电离亦已有报道⁽¹⁾。一般认为 CS₂ 的多光子电离 (MPI) 属于母体离子碎裂模式, S₂⁺ 的形成是由分子离子反应



而产生。我们在 280 和 366nm 激光作用下, 发现 CS₂ 的 MPI 有着不同的离子 TOF 质谱, 提出了可能的反应机理。

CS₂ 的 MPI 是在自制的多光子电离飞行时间质谱仪上进行的。脉冲分子束以 Ar 为载气。激光波长为 280 和 366nm, 聚焦点功率密度为 10⁹~10¹⁰Wcm⁻²。产物离子以微通道板检测, 经 BOXCAR 处理由 X-Y 记录仪绘出。

280nm 的质谱中, S⁺ 和 CS⁺ 最多, S₂⁺ 和 C⁺ 次之, 母体离子 CS₂⁺ 较少。S⁺、CS⁺ 和 S₂⁺ 的功率指数均约为 1.8。366nm 的质谱中, 则 S₂⁺ 和 C⁺ 很少, 而 CS₂⁺ 较多。

在 280nm 作用下, CS₂ 没有单光子吸收, CS₂ 的 $\tilde{X} \rightarrow \tilde{E}$ 跃迁吸收波长范围为 136~153.5nm, 故可导致 280nm 的双光子共振吸收。CS₂(\tilde{E}) 解离主要生成 CS(A' Π), 而 CS(A' Π) 吸收光子跃迁到排斥态而迅速解离, 碎片离子的功率指数表明它们的产生有一双光子决速步骤, 碎片离子不像来自中性碎片的多光子电离。CS₂(\tilde{E}) 吸收光子可直接电离或形成超激发态。电子轰击质谱显示了 CS₂⁺ 具有较高的稳定性, 而 280nm 质谱中 CS₂⁺ 较少, 似说明 CS₂(\tilde{E}) 不倾向于直接电离。由 M. DeSorgo 等的结果来看⁽²⁾, CS₂(\tilde{E}) 似以跃迁到 Rydberg 态 \tilde{N} 和 \tilde{P} 为主, 这些超激发态的 CS₂(\tilde{N}) 和 CS₂(\tilde{P}) 直接电离解离给出 S⁺ 和 CS⁺。由于 S⁺ 和 CS₂ 的碰撞几率很小, 离子分子反应产生 S₂⁺ 在我们的实验条件下应不是主要的。激发态的 CS₂ 为弯曲分子, 有可能产生不稳定的三角形过渡分子并重排, 由此可能产生 S₂⁺。

在 366nm 作用下, CS₂ 有弱的单光子吸收并跃迁到 CS₂(a³A₂), 再吸收一个光子形成 CS₂(A¹B₂)。CS₂(A) 吸收光子不足以形成超激发态, 因而趋于解离或吸收光子直接电离, 因而 CS₂⁺ 在质谱中占有较大比例。S₂⁺ 很少可能由于 366nm 光子的作用, 对重排不大有效。

(1) M. Seaves, et al, Chem. Phys. 1982, 70, 63

(2) M. De Sorgo, et. al., Can. J. Chem. 1965, 43, 1886.

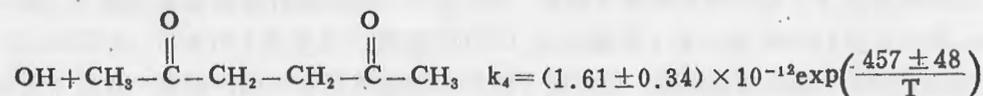
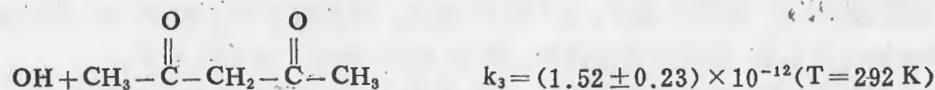
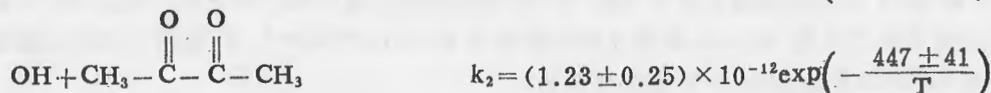
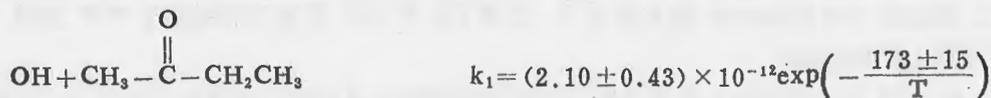
OH与酮类分子的反应速率常数研究

焦文化 邱联雄

(中国科技大学研究生院)

OH 自由基是大气对流层中的一个主要的氧化剂。酮类化合物是一种基本化工原料，它的挥发性高，逸入大气层后，对对流层的氧化能力有一定影响。但有关它与 OH 的反应性能却很少研究报道。

本文报告的内容是用放电流动、共振荧光方法测量 OH 与四种脂肪酮反应速率常数的结果。在 290K 至 440K 的范围内，得到四个反应的阿仑尼乌斯方程为：(cm³molec⁻¹s⁻¹)



文献记载，292K 下 OH 与 2-丁酮的反应速率常数为 $k_1 = (3.5 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽¹⁾ 和 $k_1 = (1.23 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (T. J. Wallington, 1987) 本文的结果 $k_1 = (1.37 \pm 0.21) \times 10^{-12}$ 与后者很接近。

按照 T. J. Wallington 的方法，我们计算了酮类分子中 α 位和 β 位的甲基和亚甲基与 OH 的反应能力如下(T=292K)：

	CH ₃	CH ₂
α 位	1.3×10^{-13}	12.6×10^{-13}
β 位	3.7×10^{-13}	$>26 \times 10^{-13}$

OH 与 2,5-己二酮的反应活化能是负的。这可能是由于二者形成亚稳的加合物所致。这种加合物可能是 OH 在酮基以及 β 位的亚甲基之间搭桥，形成环状结构的结果。

CO₂激光诱导丙烯酸乙酯聚合规律研究

顾 懿 刘沛源 王治维

(华东化工学院)

用常规化学方法聚合不饱和有机物时大都需要加入引发剂(例如过氧化物、偶氮化合物等),而用激光诱导聚合物则不需要,用此设备简单且较易得到高纯度的产物。

我们曾成功地用 CWCO₂ 激光诱导马来酸酐的聚合、丙烯酸乙酯和醋酸乙烯酯的均聚和共聚以及醋酸乙烯酯与丙烯酸β羟丙酯的共聚等。它们均是在无化学引发剂存在、常温常压下进行的。但是这些单体在聚合过程中是否同时发生离解,是否自由基反应,以及 CO₂ 激光诱导所得聚合与用化学引发剂所得聚合物有何异同等一系列问题,尚有待进一步研究。

因为这些单体都含有 CH₂=CH₂ 基,而丙烯酸乙酯 CH₂=CHCOOC₂H₅ (简称 EAC) 分子的化学键数目适中,因此对该分子进行了一些初步研究。

从 EAC 分子中各键的键能可知,当 EAC 分子直接或间接受 CO₂ 激光激发后,将使 C=C 双键中π键打开后聚合,或者使其它键断开而离解。我们用 CWCO₂ 激光气体光声谱测得其最佳吸收谱线为 9R(16) 支线,然后分别用 TEA CO₂ 激光及 CWCO₂ 激光的 10P(20) 支线辐照混入不同比例的 SF₆ 的 EAC 气体,再分别经气相色谱仪检测产物。结果发现只有用 TEACO₂ 激光辐照, EAC 才能发生离解: $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2=\text{CHCOOH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。因此,在做 EAC 的聚合反应时采用了 CWCO₂ 激光器。在聚合反应过程中,气相色谱未检出有离解产物。

由于单独用电子顺磁共振法实时检测在激光诱导聚合反应过程中所产生的自由基是比较困难的,因此我们采用了自旋捕集-ESR 技术。选用光稳定性及热稳定性都比较好的 α-苯亚甲基-N-特丁基氮氧化合物作为自旋捕捉剂,把它溶入待反应的 EAC 中,分别抽取在 CWCO₂ 激光辐照前及后的 EAC 作 ESR 检测,从所得的 ESR 谱中可解析出在辐照前的样品中没有自由基,而经 CWCO₂ 激光辐照后的样品中检出了自由基,为 C₅H₈O₂ 自由基。

曾将用 CWCO₂ 激光诱导聚合 EAC 所得的产物与用过氧化二苯甲酰(BPO)作引发剂聚合 EAC 的产物分别经红外吸收光谱,核磁共振谱及测定 DSC 曲线,对比的结果表明,无论在化学结构上还是物性上都无明显的差别,从红外光谱的对比中发现后者虽已经过净化处理,但仍混有较多的杂质,而前者却没有。

我们曾测试了在 CWCO₂ 激光诱导聚合的过程中聚合度的变化,发现聚合度是随着反应时间的增长而提高。

由上述实验结果可得下列结论:

(1) 用 CO_2 激光诱导 EAC 聚合时应采用 CWCO_2 激光器, 如果用 TEACO_2 激光器则必须注意到 EAC 的离解, 以及离解产物对反应过程和反应物的影响;

(2) 用 CWCO_2 激光诱导 EAC 聚合反应是自由基反应;

(3) CWCO_2 激光诱导聚合 EAC 与用 BPO 作引发剂聚合 EAC, 作比较, 发现它们的聚合物在化学结构上和物性上是相同的, 但纯度是前者的高。

在极低压的碰撞动力学研究中

有关扩散问题的考虑

汪晨熙 蔡继业 刘颂豪

(安徽光机所激光光谱开放实验室)

在研究分子动力学过程中,扩散问题(即质量转移问题)是一个十分重要的问题

在用吸收光谱作为手段研究分子碰撞动力学时必须考虑当气压低于50mTorr时,由于扩散作用的影响而使吸收截面改变这一事实。在研究碰撞后的新生态分布时,也必须考虑扩散的影响才能判断实验是否真正保证了单次碰撞的条件,确实得到了新生态分布,而不是多次碰撞后的分布。有的文章由于没有考虑低压下的扩散问题而影响了数据的可靠性,因此认为有必要提出讨论扩散问题。

以二极管激光探测法研究 CO_2 分子被热氢原子碰撞后的能量转移为例。在样品池内放有 H_2S 分子和 CO_2 分子。 H_2S 分子被193nm的激光光解生成快速运动的氢原子 H^* 。 H^* 与池内 CO_2 分子碰撞,把 CO_2 分子从基态激发到不同振动激发态下的不同转动激发态。用二极管激光探测法可以测出其新生转动态和振动态分布。为了保证其为单次碰撞过程,我们不仅要考虑 H^* 激发 CO_2 分子的过程,也要考虑 H^* 被 CO_2 和 H_2S 分子碰撞后的冷却过程,及由于 H^* 本身的扩散作用而离开探测区的过程。这个扩散过程与 H^* 的扩散系数及 H^* 浓度的二阶微分成正比。在样品池长度非常大于其直径的情况下, $[\text{H}^*]$ 可认为没有对角度 θ 和柱长度 L 的相依性,仅为径向 r 与时间 t 的函数。因此 $[\text{H}^*]$ 的变化率为两项之和,一项与 $[\text{H}^*]$ 被 CO_2 和 H_2S 分子猝灭总速率与热氢原子浓度的乘积成正比,另一项与扩散系数 D 与 $[\text{H}^*]$ 二阶微分的乘积成正比。在上述假设条件下,该方程的解为拉普拉斯算子 ∇^2 的一组完全的本征方程(即第一类零级贝塞尔函数)和的形式。考虑到零级贝塞尔函数的正交性简化上述方程,并从数学表中查出第一类零级贝塞尔函数的前50个根,就可以解出上述方程,并用计算机描绘出热氢原子浓度随时间和径向变化的情况,从而测出在探测区热氢原子浓度降到其初始值的10%所需的时间。

对于 $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$ 为1:1的情况,在25mTorr时,热氢原子浓度降至其初值的10%,从而无力继续明显激发 CO_2 分子从基态到激发态的时间是0.27 μsec , (50mTorr时为0.25 μsec)。而在这一压强下, H^* 的气体动力学碰撞频率为5 μsec^{-1} 。这就说明,在25mTorr时,我们的实验可以保证所测分布为一次碰撞后的新生态分布,在经受了这次碰撞后,热氢原子就离开探测区,只余下10%的热氢原子,而对 CO_2 的激发无关大局。

表面活化络合物的反应动力学行为

姜炳南 黄世煜 李 伟

刘伟成 刘昌其

(中国科学院大连化学物理研究所)

在多相催化表面反应过程中,反应物分子首先吸附在催化剂表面上形成不同的吸附态物种。这些吸附态物种相继反应生成表面活化络合物 X^* 。后者继而分解生成控制基元反应过程产物的吸附态物种及最终产物。表面活化络合物在催化反应过程中有重要作用,因此考察它的反应动力学行为对于深入认识多相表面上催化反应的进行也有着重要意义。本文以 $Ni-Al_2O_3$ 催化表面上的甲烷化为例考察表面活化络合物的反应动力学性能。

在以前的报告中我们曾求出在 $Ni-Al_2O_3$ 催化表面上甲烷化控制步骤基元反应速度常数 k_3 和氢吸附系数 K_H 的值。按过渡态理论:

$$\ln \frac{k_3}{T} = \ln \frac{k_B}{T} + \Delta S^*/R - \Delta H^*/RT \quad (1)$$

由 $\ln \frac{k_3}{T}$ 与 $\frac{1}{T}$ 直线的截距和斜率可求出活化熵 ΔS^* 和活化焓 ΔH^* 以及活化自由能 ΔG^* 、表面活化络合物生成与反应物的平衡常数 K_{eq}^* 可由下式求得:

$$K_{eq}^* = e^{-\Delta G^*/RT} \quad (2)$$

由统计力学及过渡态理论可按下式求出表面活化络合物解离为产物的平衡常数 $K_{eq}^{*'}:$

$$K_{eq}^{*'} = K_{eq}^* \frac{\sigma(2\pi M^* k_B T/N_0)^{1/2}}{h} \quad (3)$$

式中 M^* 为表面活化络合物的克分子量, k_B 和 h 为 Boltzmann 和 Planck 常数, N_0 为 Avogadro 数, σ 为 10^{-8} cm, 根据实验结果, 吸附态 CO 为桥式结构, 而且一个 CO 吸附态物种与一个吸附态氢原子反应完成基元控制步骤。因此 M^* 为 204(Ni_3COH)。由 (3) 式求得在反应温度为 170, 180 及 190°C 下, $K_{eq}^{*'}$ 分别为 4.13×10^{-14} , 7.63×10^{-14} 和 1.37×10^{-13} 。

在催化表面上表面活化络合物的浓度以复盖度表示可写为:

$$\theta_X^* = k_{eq}^{*'} \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} \theta_{CO}(1 - \theta_{CO}) \quad (4)$$

当 $\theta_{CO} = 0.5$ 时, θ_X^* 有最大值。此外在 170°, 180° 和 190°C 下由实验结果求得氢的吸附系数 K_H , 分别为 0.059, 0.037, 0.027 (大气压)⁻¹。在 P_H 为 60 Torr 时求得表面活化络合物的浓度 θ_{Xmax}^* 分别为 6.598×10^{-16} , 9.766×10^{-16} 和 1.51×10^{-15} 。将 $\ln \theta_{Xmax}^*$ 与 $\frac{1}{T}$ 作图

得一直线关系与 Arrhenius 图线相似。这表明催化表面反应速度常数与 $\frac{1}{T}$ 的 Arrhenius 关系实质上反映着表面活化络合物的浓度与温度的相应关系。随着反应温度升高，表面活化络合物的浓度增大，因此其反应速度常数也相应增加。

由于表面活化络合物的生成速度与其分解速度相等，即，

$$k_3 \theta_{CO} \theta_H = k_r^* \theta_x^* \quad (5)$$

由 (5) 式可求得表面活化络合物的分解速度常数 k_r^* ：

$$k_r^* = k_3 / k_2^* \quad (6)$$

由 (6) 式得出在所述的反应条件下，当反应温度为 170° ， 180° 和 190°C 时 k_r^* 分别为 0.904×10^{13} ， 1.103×10^{13} 和 0.942×10^{13} 秒⁻¹。这表明反应温度增加时，表面活化络合物的分解速度常数不随温度而增加，也表明表面活化络合物的分解反应不再需要活化能，此外 k_r^* 值为 10^{13} 秒⁻¹，此为单分子反应。这表明表面活化络合物在原有的活性中心上分解，也即表面活化络合物的分解不需要另外的空余活性中心的参与。

金属表面化学蚀刻反应动力学: $\text{Cu}-\text{Cl}_2$ 体系的热反应与激光化学反应*

卢平和 李雨林 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

氯与金属铜表面气相化学蚀刻反应的机理和激光化学效应, 前人已有不少研究工作。我们采用超声分子束和时间分辨质谱等技术对 $\text{Cu}-\text{Cl}_2$ 体系作了进一步的研究, 获得了下列一些新结果:

1. 将高平动能 (60 kJ/mol) 连续超声分子束入射至多晶铜表面, 由质谱分析在室温和加热表面 (800 K) 条件下产物的质量分布。实验结果表明热反应的产物除了前人已测得的 CuCl 和 Cu_3Cl_3 之外, 还有 Cu_3Cl , 而且后者的相对强度为最大。

2. 首次采用 1064 nm 的近红外脉冲激光增强了 Cu 与 Cl_2 之间的反应。由时间分辨质谱测得中性产物主要是 Cu_3Cl_3 和 CuCl , 它们的飞行时间谱 (TOF) 可以用 Maxwell-Boltzmann 分布拟合, 计算得产物的平动温度为 1030 K (CuCl) 和 870 K (Cu_3Cl_3)。这些数值要比前人在紫外和可见激光辐照下所得的平动温度要低得多, 由激光对表面热激发引起的脱附效应可以得到满意的解释。

3. 在 5% Cl_2/He 连续超声分子束和 20 Hz 重复频率的脉冲激光辐照铜表面的实验条件下, 如果脉冲激光对表面产物的脱附效率很高, 则粗略估算表面上形成复盖层的厚度约为 2 Langmuir, 即在此条件下表面上 CuCl_x 中的 x 值小于 0.2, 这样在表面上仍以 Cu 原子为主, 很难形成高价的铜的氯化物, 如 CuCl_2 及 Cu_2Cl_3 , 这与我们实验测得的结果是一致的。

4. 由 1064 nm 激光增强的 $\text{Cu}-\text{Cl}_2$ 化学蚀刻反应的机理主要包括氯在 Cu 表面上解离化学吸附, Cl 原子向固体内扩散以及激光诱导热脱附过程。可以认为 1064 nm 的脉冲激光和入射 Cl_2 分子平动能的主要作用, 除了有助于氯分子在表面上的解离吸附之外, 还将影响氯原子从铜表面向体内的扩散, 而激光诱导热脱附将是决定反应速率的主要步骤。

* 国家自然科学基金资助项目

1064 nm 激光诱导 Si(111) 和 Ge(111)

表面蚀刻反应动力学*

张抗战 李雨林 杨永炎 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

近年来半导体表面的激光化学蚀刻反应的研究十分活跃,采用激光器的波长遍及紫外,可见及红外波段。但是前人在红外波段所用的几乎都是脉冲 CO_2 激光器,其产生的在 $9-11\ \mu\text{m}$ 范围内的光子能量较低,需要通过多光子吸收才能诱导反应。本文首次报道了由 Nd:YAG 激光器直接产生的 1064 nm 近红外激光诱导的氯对 Si(111) 和 Ge(111) 单晶半导体表面的蚀刻反应,并通过超声分子束和飞行时间谱 (TOF) 技术,研究了入射 Cl_2 分子平动能 (E_T), 激光能量密度 (E_L) 以及半导体表面温度对反应产物的质量分布, 相对产率以及平动温度的影响, 从而探讨了这类激光蚀刻反应的机理。

由时间分辨质谱测得 Si- Cl_2 和 Ge- Cl_2 体系的产物离子信号只有 MCl^+ 和 MCl_2^+ ($\text{M} = \text{Ge}$ 或 Si), 而未测得 MCl_3^+ 和 MCl_4^+ 。由于 MCl^+ 和 MCl_2^+ 在 TOF 谱的峰值时间 (t_m) 几乎相同, 表明从表面上脱附的中性产物主要是 MCl_2 , 而测得的 MCl^+ 信号是 MCl_2 在质谱仪的离子化器内的电离碎片。将半导体表面加热升温至 700 K, 对反应产物的相对产率和平动温度的影响不大。

将入射氯分子束经改变载气成分使 Cl_2 分子的平动能从 10 KJ/mol 提高至 60 KJ/mol, 发现对上述蚀刻反应有着明显的增强效应, 但是没有明显的平动能阈值。提高激光能量密度对反应产率也有明显的影响。实验测得对于 Si- Cl_2 和 Ge- Cl_2 体系都存在一个激光能量密度阈值, 它们分别为 150 和 75 mJ/cm^2 。由 1064 nm 激光诱导反应的上述阈值要比紫外和可见激光 (355 和 560 nm) 诱导相同的蚀刻反应的阈值要高 5—7 倍, 这可能与 1064 nm 光子的能量较低 (1.1 eV), 它与紫外及可见光子诱导的反应机理不同有关。当激光能量密度 (E_L) 大于阈值之后, 反应产率随 E_L 增加而线性增加, 至 $E_L > 500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 以后呈指数增加的趋势。此外, 产物的平动温度与 E_L 也呈线性增加的关系。对上述结果分析表明, 由 1064 nm 激光诱导氯与 Si(111) 和 Ge(111) 表面蚀刻反应的机理将以表面热激发为主, 而激光诱导的产物热脱附将是反应速率的重要控制步骤。

超声分子束研究激光诱导 Cl_2 和 Ta 表面反应动力学*

卢平和 李雨林 张抗战

金忠翻 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

金属表面的气相化学蚀刻反应研究已日益引人注目。我们曾用脉冲 CO_2 红外激光照射在静态池中充 SF_6 气氛的钽片,研究了激光支线和功率对蚀刻反应的影响,本文采用超声分子束和时间分辨质谱技术研究在紫外,可见和近红外三种波长的脉冲激光辐照下 Cl_2 分子束与 Ta 表面反应的动态学。测定了产物的质量分布,飞行时间谱及激光能量密度和入射 Cl_2 气分子平动能对于反应产率的影响。

实验所测得氯化产物的离子有 TaCl^+ , TaCl_2^+ , TaCl_3^+ 及 TaCl_4^+ , 其中以 TaCl_3^+ 为最强。三种不同波长(355nm, 560nm 和 1064nm)的激光对于反应产物的质量分布影响不大。而所测得的上述各种氯化物的 TOF 谱均能用 Maxwell-Boltzmann 分布曲线很好地拟合,并从他们的飞行时间的差别可知,这些离子主要来自表面的脱附。此外从表面上脱附产生的还有 Cl^+ 离子。

入射 Cl_2 分子平动能对于各产物的产率有影响,实验发现随着平动能增加,各产物产率均随之增加,并且脱附产物的平动温度也会升高,特别对 TaCl^+ 和 TaCl_2^+ 两种脱附产物更加明显,这可能为由于反应过程中 Cl_2 分子入射到表面上首先发生解离化学吸附,因此提高气体分子平动能有利于克服 Cl_2 在表面的解离位垒,从而促进化学蚀刻反应的进行。同时也由于 Cl_2 分子平动能越高,入射至表面层内的平均深度也越深,使通过激光诱导 Ta 的氯化物热脱附所需的表面温度也越高,从而使观察到脱附产物的平动温度升高。

由激光能量对于反应产率影响的研究表明,生成各种钽的氯化物都有一个能量密度阈值,高于此阈值后,各氯化物的产率随激光能量密度几乎是线性增加,随后又趋于饱和。这一结果与激光对表面的加热作用有关。说明脉冲激光在表面上产生的热效应是引起产物脱附的主要原因。

根据上述结果,我们还对 Cl_2 分子与 Ta 表面的化学反应机理作了初步讨论。

氯与 GaAs(100) 表面的热反应和 激光化学反应产物的质量分布研究*

李思义 李雨林 金忠翹

郑企克 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

本文通过质谱技术研究了在超声分子束条件下 Cl_2 与 GaAs(100) 表面的热反应以及在紫外 (355nm), 可见 (560nm) 和近红外 (1064nm) 激光辐照下的化学蚀刻反应的产物质量分布以及表面温度对产率的影响。

首先用高平动能的 Cl_2 分子束与在室温和加热的 GaAs 表面反应, 由质谱直接测定反应产物的质量分布, 发现在表面温度 T_s 为室温时, 产物的离子信号为 As^+ , As_2^+ , AsCl^+ 和 AsCl_2^+ , 而未测得 GaCl_x^+ 的信号。但当 $T_s=660\text{ K}$ 时, 除了上述产物的离子信号之外, 还有 As_3^+ , As_4^+ 以及 GaCl^+ , GaCl_2^+ 和 GaCl_3^+ , 并且还有少量 AsCl_3^+ 。

但是, 当 GaAs 表面经波长为 560 nm 的可见激光辐照时, 发现当 GaAs 表面温度为室温时, 其产物的离子信号主要是 As^+ , As_2^+ , As_3^+ , Ga^+ , GaCl^+ 和 GaCl_2^+ , 而 GaCl_3^+ 信号强度很低, 相应于 AsCl_x ($x=1, 2, 3$) 的信号未被观察到。当表面温度达 660 K 时, 其产物的质量分布与室温下相似, 只是 GaCl^+ 的信号增强。这表明改变表面温度对其质量分布影响不大, 而且采用紫外波长 (355 nm) 激光辐照时, 所得结果也与可见 (560 nm) 激光的结果基本一致。然而当波长改为 1064 nm 的近红外激光辐照时, 则所得结果与上述情况不同, 产物的质量分布对于表面温度比较敏感。在室温下仅有四种产物的离子信号: As^+ , As_2^+ , Ga^+ 和 GaCl^+ 。当表面升温到 $T_s=660\text{ K}$ 时, 则除了上述四种产物外, 还出现 GaCl_2^+ , GaCl_3^+ , As^+ 和 As_2^+ 。但是也未曾测得 As 的各种氯化物的离子信号。

我们还测定了改变 GaAs 的表面温度 (300 至 800 K 范围) 对 GaCl^+ 和 GaCl_2^+ 产率的影响, 发现在 355 nm 和 560 nm 激光辐照下, 在 $T_s < 600\text{ K}$ 时 GaCl^+ 产率随 T_s 升高而增加, 至 600 K 时产率最大, 再升高 T_s 产率反而下降; 而 GaCl_2^+ 的产率则随 T_s 的增加而线性下降。但在 1064 nm 激光辐照下, 则与 355 nm 和 560 nm 波长激光辐照下所得的结果有显著不同。

根据上述在近红外, 可见和紫外激光辐照下所得产物分布的结果, 并且与热反应的结果作比较, 我们对 Cl_2 与 GaAs 表面反应的机理和激光的作用进行了讨论。

氯分子束与 InP 表面刻蚀反应的动力学研究*

金忠翎 李思义 李雨林

余敏 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

Ⅲ-V 族半导体表面的气相化学刻蚀反应在电子和光电子集成电路制造工艺中有着重要的应用背景。近年来已成为十分活跃的研究领域,我们曾采用超声分子束以及质量分辨的 TOF 谱技术研究了入射氯分子束平动能和激光能量密度对于在激光辐照下 Cl_2 分子和 InP 表面刻蚀反应的影响。本文进一步深入研究了表面温度对 Cl_2 分子束与 InP 表面的激光增强反应和热反应过程的影响,通过测定反应产物的质量分布和产率与表面温度等关系,着重探讨了反应机理。

首先测定了 InP 表面分别为 290 K 和 560 K 两种温度下热反应和激光化学反应的产物质量分布。在 290 K 下测得产物信号主要为 In^+ 和 P^+ 两种质量;当表面受 560 nm 激光照射,则其反应产物信号为磷的聚合物 P_n^+ , P_2^+ , P^+ 和 P_3^+ 以及 In^+ 和铟的低氯化物离子 InCl^+ , InCl_2^+ 等,但当表面温度为 560 K 时,测得热反应主要产物信号为 InCl_2^+ , InCl^+ , In^+ 以及 PCl_2^+ , PCl_3^+ 和 PCl^+ 以及少量的磷的聚合物。而在 560 nm 激光照射下则主要产物为磷的聚合物,少量磷的低氯化物和 In 以及 In 的低氯化物。上述结果表明, Cl_2 与 InP 在室温下未发生明显反应,只有当温度升高后才能反应生成磷和铟的氯化物,而激光照射会有助于磷的聚合物生成,并易于生成磷的低氯化物。

进一步测定表面温度在 300 K 至 800 K 范围内热反应的主要产物,发现在 400 K 时,可测得 PCl_2^+ , PCl^+ 以及 PCl_3^+ 等离子信号,并且随着温度升高,信号增大,至 560 K 时达最大值,随后当温度继续升高信号下降。而对于 InCl_x^+ ($x=1,2,3$) 则需在更高温度下(约 550 K)才出现信号,并随着温度升高而一直增高。然而在表面受 560 nm 激光辐照时,室温下也能观察到 InCl^+ 以及 InCl_2^+ , 在 560 K 左右, InCl^+ , InCl_2^+ 信号随温度明显上升,并在 660 K 时达最大值,随后又下降。

按上述实验结果。对于反应机理作了讨论,初步认为在表面加热条件下,有利于磷的聚合物以及磷和铟的高氯化物的形成,而在激光辐照下,则有利于磷和铟的低氯化物从表面上的脱附。

* 国家自然科学基金资助项目

单重态乙烯酮的光解离

William H. Green Jr., Arthur J. Mahoney

郑企克* C. Bradley Moore

(美国加州大学伯克利分校化学系)

对于无能垒的单分子解离, PST(Phase Space Theory)、SACM(Statistical Adiabatic Channel Model) 和 RRKM 等统计理论虽能给出产物的态分布, 但由于它们对过渡态的位置的确定方法不同, 因而各自所得的结论常有差异。现代分子束、激光等实验技术使母体分子的特定态的制备和产物的态分布测定成为可能, 从而可对各种理论进行检验。但至今对无能垒体系的实验研究为数很少。Moore 等曾运用光解离激发光谱(简称 PHOFEX 光谱) 技术研究了单重态乙烯酮解离为 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,0,0)$ 的反应, 表明 PHOFEX 光谱的精细结构能满意地检验各种统计理论^[1]。本文采用了 PHOFEX 技术对单重态乙烯酮解离为 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,1,0)$, $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,2,0)_{101}$, $^1\text{CH}_2\tilde{a}(1,0,0)_{101}$ 等反应通道进行了研究。

乙烯酮的光解离是在脉冲分子束装置中进行的。光解用的是 Quantel YG 580 Nd:YAG 激光泵浦的 TDL-50 染料激光经倍频后产生的 310-320 nm 的紫外激光(5-10 mJ)。光解产物 $^1\text{CH}_2$ 的振-转态的探测采用激光诱导荧光法。探测激光是由 Quanta-Ray DCR-1A Nd:YAG 激光泵浦 Lambda-Physik 2002 FL 染料激光, 线宽为 0.1 cm^{-1} 。将探测激光固定在待测的 $^1\text{CH}_2$ 振-转态跃迁到 $^1\text{CH}_2\tilde{b}(0,15,0)_{211}$ 的共振频率。当光解激光波长扫描时, $^1\text{CH}_2\tilde{b}(0,15,0)_{211}$ 态的发光强度随光解激光频率的变化即该振-转态的 PHOFEX 光谱。为了排除 $^1\text{CH}_2$ 振动基态的干扰, 使用了窄带滤色片。实验测定了 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,1,0)$ 六个转动态, $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,2,0)_{101}$ 和 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(1,0,0)_{101}$ 的 PHOFEX 光谱。它们的光谱轮廓相似, 在表观解离阈值附近都呈现清晰的台阶结构, 相邻台阶的能量间隔与光解产物 CO 的自由转子的项值相等。对 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,1,0)$ 各转动态的 PHOFEX 光谱经理论计算拟合表明, 上述有关的解离通道均无能垒, 在表观解离阈值附近 PST 理论预测的结果与实验符合得很好, 但当光解能量增高时, 偏离很大, 而采用 Marcus 等最近提出的修正的 RRKM 理论, 对 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,1,0)_{101}$ PHOFEX 光谱的计算拟合是成功的, 但对 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,2,0)_{101}$ 和 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(1,0,0)_{101}$ 的光谱的拟合却不够理想。实验还测定了 $^1\text{CH}_2\tilde{a}(0,1,0)$ 在 316.296 nm 的量子产额, 该值是 PST 理论预言值的 8 倍, 是修正 RRKM 理论计算值的 2 倍左右。

[1] I-Chia Chen, W. H. Green, Jr. and C. B. Moore, J. Chem. Phys. 89, 314 (1988).

CO 激光诱导 UF_6 光化反应动力学研究

徐葆裕 刘勇 董文博 赵炜 郑成法

(复旦大学物理二系 上海)

赵有源 王国益 钱红声

(复旦大学物理系)

以 CO 激光 ($5.33 \mu\text{m}$) 激发 UF_6 $3\nu_3$ 振动模, 诱导光化反应并应用于同位素分离的设想早有报道^[1], 但因其吸收截面比 ν_3 模要小 3~4 个数量级而难于实现。直至 1986 年有简报报道^[2], 利用内腔式 CO 激光系统研究了 CO 激光对 $UF_6 + HCl$ 反应的影响, 并获得同位素分离结果。

本文应用大功率连续可调频 CO 激光器以及置于激光器腔内的反应器系统, 研究了 CO 激光诱导的 $UF_6 + HCl$ 光化反应动力学及其同位素选择性。反应器中部设有两个装有 KCl 的窗口, 可由硅碳棒光源、窄带红外滤光片 ($15.5\text{--}16.5 \mu\text{m}$) 和 Hg-Cd-Te 探头组成的红外探测系统监测反应器由 UF_6 浓度的变化。反应器温度可在室温至 -20°C 范围内变化, 控温精度在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内。CO 激光器的支线和功率由红外支线监测器和功率计进行随时监察。

我们在不同温度下分别测定了 $UF_6 + HCl$ 热反应和激光化学反应的动力学曲线, 从中求出相应的反应速率常数, 还研究了不同激光支线的影响。在 253°K 时的结果表明, 其热反应速率常数为 $K_{th} = 0.016 \text{ s}^{-1}$, CO 激光 K 支线诱导的光化反应速率常数 $K_L = 0.036 \text{ s}^{-1}$, 因此 $K_{th}/K_L \sim 2.3$ 。显然在共振 CO 激光照射下, 反应速率有明显增加。测得的 $\ln P \sim t$ 的关系均呈线性, 表明热反应和激光诱导反应均遵循动力学一级反应规律。

CO 激光诱导 UF_6 与 HCl 光化反应过程:



实验中可观察到在反应器壁和窗片上均有致密的白色沉淀物形成, 经分析为 UF_5 。

根据 CO 激光可加速上述化学反应以及 UF_6 在 $3\nu_3$ 处存在同位素位移 $\Delta 3.7\% \sim 1.8 \text{ cm}^{-1}$ ^[1], 我们进行了同位素分离试验。试验中选用 CO 激光的 k 支线, $^{235}UF_6$ 和 $^{238}UF_6$ 对此频率激光的吸收截面之比有最大值, 即 $\sigma_{235}/\sigma_{238} \sim 1.5$ 。此时, 被选择性激发的 $^{235}UF_6$ 分子将多于 $^{238}UF_6$ 分子, 因此 $^{235}UF_6$ 与 HCl 的反应速率大于 $^{238}UF_6$ 的, 结果在反应产物 UF_5 中的 ^{235}U 同位素获得浓集。我们进行了多次同位素分离实验, 证实具有同位素浓集效应。

1. Eerkens J. W., Appl. Phys. 10(1976), 15.

2. Eerkens J. W., Laser Focus No. 5(1986), 8

C₂H₅I 解离碎片—碘原子的多光子电离谱

郑成法 杜小洋* 潘循晰 王余敏

(复旦大学物理二系 上海)

本文利用可调谐紫外脉冲激光研究了 277—286 nm 波长范围内 C₂H₅I 的多光子电离谱。实验装置与文献^[1]相同。在此波长范围内, C₂H₅I 分子吸收一个光子共振跃迁至 A 带。由于 A 带分子的解离速率比它再吸收一个光子跃迁至里德堡态的速率要快得多, 因此其解离过程占绝对优势。实验结果表明, C₂H₅I 的 MPI 谱呈明显的原子光谱性质, 共观察到十一个谱峰, 其中八个与文献^[2]相同, 还有三个新观察到的尚未见报道。三个新峰所对应的跃迁为

$$279.72 \text{ nm}; 5 P^5 ({}^2P_{3/2}^0) \longrightarrow 5 P^4 6P ({}^2P_{1/2}^0)$$

$$279.24 \text{ nm}; 5 P^5 ({}^2P_{1/2}^0) \longrightarrow 5 P^4 8P ({}^4P_{3/2}^0)$$

$$278.49 \text{ nm}; 5 P^5 ({}^2P_{3/2}^0) \longrightarrow 5 P^4 6P ({}^2S_{1/2}^0)$$

$$\text{或 } 5 P^5 ({}^2P_{1/2}^0) \longrightarrow 5 P^4 nd ({}^2S_{5/2}^0)$$

对十一个谱峰的光强指数作了测定, 其强峰的光强指数为 2, 而较弱的谱峰为 3, 并对光强指数的变化规律进行了讨论。

我们还在不同波长的共振条件下, 测定了压力效应。结果表明, MPI 信号强度随 C₂H₅I 气体压力的变化关系中具有一个最大值 P_{max}, 强谱峰的 P_{max} 较小, 随激光功率的增加, P_{max} 也减小。对气体压力的影响也进行了初步讨论。

[1] 郑成法等, 物理化学学报 4 (1989) 1。

[2] Gedanken A. et al, J Chem Phys 76(1982) 4798。

碰撞诱导的 NO 分子($A^2\Sigma^+$)转动能量转移

王庚宇 李郁芬

(复旦大学 物理系)

分子之间的碰撞必然伴随着分子能量转移和能量的重新分布,而这种能量的转移过程正是化学反应的基本过程,因而受到人们的极大重视。分子转动能量转移是分子能量转移的基本过程,研究这一过程,特别是测量和描述转动态可分辨的转动弛豫过程,将有助于了解分子能量转移的细致过程,促进分子碰撞理论的发展。双色双共振—多光子电离光谱,因为具有时间分辨特性和高的检测灵敏度,可以作为研究分子转动弛豫的有力工具。我们采用双色双共振 MPI 光谱对 NO 分子 $A^2\Sigma^+(v=0)$ 态的转动弛豫进行了研究。

实验以一台调 Q 的 Nd:YAG 激光的倍频和三倍频输出同时泵浦两台染料激光器,一台作为泵浦光,另一台作为探测光。首先泵浦光把 NO 分子双光子激发到 $A^2\Sigma^+(v=0)$ 态中某个单一振转能级,经过适当延迟,扫描探测光,再把分子从 $A^2\Sigma^+$ 态激发到更高的电子激发态 $E^2\Sigma^+$ 态,得到的光谱表示由 $A^2\Sigma^+$ 态跃迁到 $E^2\Sigma^+$ 态而产生的吸收。分子碰撞产生的弛豫可以从谱中母线和卫星线强度随延迟时间的变化中得到体现。实验得到了清晰的转动可分辨的转动弛豫光谱,在气压 1 托,延迟 50 ns 时,分子从初始转动态可弛豫到 $\Delta J = \pm 10$ 的转动态上。

实验研究了转动弛豫随初始态的变化规律,发现在不同初始态情况下,分子碰撞后更容易朝 Boltzmann 最可几分布的转动态弛豫。实验讨论了 NO 分子碰撞转动弛豫的转移通道,通过比较 NO^*-NO 与 NO^*-Xe 两个碰撞体系,把 NO^*-NO 体系的转移通道确定为 R-T 转移。实验没有观察到转动弛豫随振动态的变化。

测量分子的转动弛豫,目的是为了获得分子碰撞的态—态转移率。我们通过建立速率方程,对 NO 分子 $A^2\Sigma^+(v=0)$ 态的转动态—态转移率进行了计算和讨论。我们还根据以转移能量为基础的能隙模型对实验得到的转动弛豫光谱进行了计算机模拟,并对模型的指数和幂指数表示进行了比较,结果表明,两种表示都可以作为描述分子转动弛豫的很好近似,但幂指数表示更接近实验结果,尤其是在初始转动态能量较低的时候。对拟合参量在不同初始态时存在的差异也作了讨论。

Mn(CO)₃C₅H₄CH₃ 在 193nm 和 248nm

激光作用下的解离动力学研究

侯惠奇 章壮健

(复旦大学 激光化学研究室)

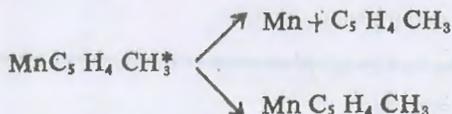
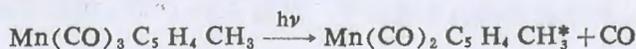
M. F. Vernon, S. Brandov

(Chemistry Department, Columbia University, U.S.A.)

过渡金属络合物在均相催化和金属薄膜沉积工艺中有重要的应用, 近来对它们的光解离的研究十分活跃。人们已比较详细地研究了羰基化合物的光解离, 而对其他络合物的研究却不多。本文用分子束技术研究了 Mn(CO)₃C₅H₄CH₃ 分子在 193 nm 和 248 nm 激光作用下的解离过程。

实验是在四极质谱可以转动的一台二级差分抽气的交叉分子束装置中进行的。为了提高信噪比, 在分子束和激光交叉的区域放置了一块面积为 1 平方吋的冷却到 20°K 的表面。400 托的 Ar 气体通过装有 Mn(CO)₃C₅H₄CH₃ 液体的容器 (~60°C) 后形成 1% Mn(CO)₃C₅H₄CH₃+99%Ar 的混合气体。该气体通过温度达 90°C 的白金喷嘴, 经漏勺准直后形成超声分子束。光解离用的是 ArF(193 nm) 和 KrF(248 nm) 准分子激光器, 能量密度为 10-30mJ/cm²。四极质谱、多道分析器与计算机联机用来测定产物的飞行时间谱、角分布以及数据处理。

在 193 nm 和 248 nm 激光作用下, 都测得了 Mn⁺, C₅H₄CH₃⁺ 和 MnC₅H₄CH₃⁺ 等离子信号。它们分布在分子束与检测器轴线成 10°—30° 的区域内。测量了上述三种离子在 10°—50° 范围内的飞行时间谱。STM(Statistical Thermal Model) 和 SSE(Separate Statistical Ensemble) 理论计算与实验结果的拟合表明在 248 nm 光子作用下, Mn(CO)₃C₅H₄CH₃ 的光解离为单光子过程, 并可用下列方程式表示:



而在 193 nm 光子作用下, Mn(CO)₃C₅H₄CH₃ 的解离有二个通道, 其中一个通道与 248nm 光子引发的解离过程相同也是单光子过程, 而另一通道是双光子过程。在上述反应中, 配位体 CO 都是逐个脱离母体分子形成各种不饱和的配位化合物。

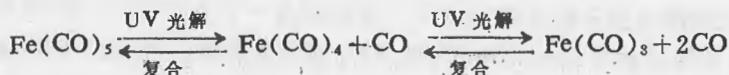
Fe(CO)₃与CO在低温基体中的复合反应动力学*

郎嘉敏 余 敏 郑企克

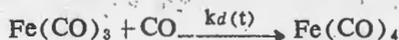
(复旦大学激光化学实验室)

由于过渡金属羰基化合物 Fe(CO)₅ 光解产生的配位不饱和化合物对烯烃的氢化、异构化等有催化作用。因此,人们对于 Fe(CO)₅ 的光化学与光催化已进行了大量的研究,然而,有关 Fe(CO)₅ 光解产生的配位不饱和化合物与小分子配位体的化学反应却研究得很少。

本文首次在低温基体隔离条件下,用时间相关的 FT-IR 光谱对由 UV 激光光解 Fe(CO)₅ 产生的配位不饱和化合物 Fe(CO)₃ 与 CO 的复合反应动力学进行了研究。前文^[1]表明, Fe(CO)₅ 在 10 K 的 Ar 基体中,经 280 nm 激光光照可逐步解离生成 Fe(CO)₄、Fe(CO)₃,而这些配位不饱和化合物通常是不稳定的,能与光解产生的 CO 复合,其反应过程为:



当在 Ar、Xe 惰性基体隔离 Fe(CO)₃ 中掺入一定量的 CO 时,经 280 nm 激光光照一段时间后,由测得的 FT-IR 光谱发现: Fe(CO)₃ 的吸收峰随时间增加而逐渐下降,即光解产生的 Fe(CO)₃ 与基体中的 CO 发生了复合反应。由于在低温基体中, Fe(CO)₃ 和 CO 的扩散是极其缓慢的,而一旦 Fe(CO)₃ 与 CO 相遇,则反应很快。Weitz 等^[2]曾测到在气相中 Fe(CO)₃ 与 CO 碰撞复合反应速率常数 Kr 约为 10¹³ cm³ mol⁻¹ s⁻¹, 这样可以认为, Fe(CO)₃ 与 CO 在低温基体中的复合过程。其中的扩散过程将是速率的控制步骤,对于下列双分子反应



我们运用 Smoluchowski 扩散控制动力学理论^[3],得到了 Fe(CO)₃ 的浓度随时间 t 变化的速率方程式

$$-\frac{d[\text{Fe(CO)}_3]}{dt} = 4\pi RD \left[1 + \frac{R}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] [\text{Fe(CO)}_3][\text{CO}]_0 = k_d(t) [\text{Fe(CO)}_3][\text{CO}]_0 \quad (1)$$

其中 D 为扩散系数, R 为 Fe(CO)₃ 与 CO 的反应半径, [CO]₀ 为 CO 的初始浓度, k_d(t) 是时间相关的扩散控制速率常数。可表为:

$$k_d(t) = 4\pi RD \left[1 + \frac{R}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] \quad (2)$$

当 t → ∞ 时, 可得稳态速率常数 k_d(∞) 为:

* 国家自然科学基金资助项目

$$kd(\infty) = 4\pi RD \quad (3)$$

将式 (1) 积分, 且用吸光度 A 代表 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的浓度, 即得:

$$\ln At = \ln A_0 - 8R^2 \sqrt{\pi D} [\text{CO}]_0 t^{1/2} - 4\pi RD [\text{CO}]_0 t \quad (4)$$

由实验得到的 $\ln At, t^{1/2}$ 数据, 用最小二乘法计算拟合, 可求出式 (4) 中各系数值, 再根据晶体的数密度数据 ($\text{CO}: 2.45 \times 10^{22}/\text{cm}^3; \text{Ar}: 2.67 \times 10^{22}/\text{cm}^3; \text{Xe}: 2.00 \times 10^{22}/\text{cm}^3$) 及 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{CO}/\text{Ar}$ (或 Xe) 之配比, 可估算出 CO 的初始浓度 $[\text{CO}]_0$, 从而求得在 10 K, Ar 或 Xe 基体隔离条件下, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与 CO 复合反应的反应半径 R , 扩散系数 D 及“稳态”的速率常数 $k_d(\infty)$ 。在我们的实验条件下, 经计算机拟合求得在 Ar 基体中: $R = 4.1 \times 10^{-10} \text{ m}$, $D = 2.2 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_d(\infty) = 6.7 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ 在 Xe 基体中: $R = 4.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, $D = 4.5 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_d(\infty) = 14.1 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ 上述结果表明: 在低温 Ar 、 Xe 基体中, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与 CO 的反应半径基本相同, 而且与液相中通常的反应半径 ($\sim 0.5 \text{ nm}$)^[3] 相近, 而扩散系数 D 比液相中要小得多, 说明在低温基体中的扩散是很慢的。从得到的扩散系数来看, CO 在 Xe 基体中的扩散系数比在 Ar 基体中略大一些, 这主要是由于 Xe 基体分子构成的晶体的空隙比 Ar 的空隙大, 从而使 CO 在 Xe 基体中的扩散比在 Ar 基体中来得容易。

[1] 邵嘉敏、余敏、周、平、郑企克, 《化学物理学报》2, 401 (1989)

[2] E. Weitz, J. Phys. Chem., 91, 3945 (1987)

[3] C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, and R. G. Compton, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 25 (Diffusion-Limited Reaction), Elsevier, 1985

分子束技术研究氯与砷化镓表面的热反应

侯 惠 奇

(复旦大学 激光化学研究室)

Chaochin Su Matt Vernon

(Department of Chemistry, Columbia University, USA)

在微电子器件的蚀刻工艺中, 卤素与半导体材料的化学反应虽已获得广泛的应用, 但其反应机理还不清楚。本文用分子束散射技术对氯与砷化镓单晶的热反应过程进行了研究。

实验是在一台二级差分抽气的分子束装置上进行的。总压力为100毛的5%Cl₂+95%He的混合气体通过一口径为120微米的石墨喷嘴、经石墨漏勺准直后形成通量为10¹⁵—10¹⁶分子/厘米²秒的分子束。石墨喷嘴通过电阻加热能产生高温(>1500°K)。GaAs单晶被固定在一可加热的铜块上, 表面温度可高达1000°K。用于测定反应产物的四极质谱能在单晶表面的法线和分子束形成的平面上转动, 从而可得散射产物的质谱和角分布。入射分子束和散射产物的速度分布的测定采用飞行时间谱技术。所有的信号均用计算机自动采样、储存和分析。

在GaAs单晶表面温度为350°—900°K范围内, 实验测定了Cl₂+GaAs反应的散射产物的质谱和飞行时间谱。结果表明散射产物的离子信号的分布随表面温度(T_s)而产生明显的变化。为了从上述产物的离子信号中确定其中性产物, 还研究了被He载带的AsCl₃和GaCl₃分子束被GaAs表面散射后, 由四极质谱测得的裂片谱以及它们随石墨喷嘴温度和GaAs表面温度的变化。通过分析和比较, 我们认为在不同T_s时Cl₂+GaAs反应的主要产物为: AsCl₃(350—500°K), GaCl₃(350—800°K), As₄(400—900°K), GaCl(650—900°K), 和As₂(650—900°K)。当T_s>500°K时, 产物中的As₂和As₄是前人未曾观察到的。此外, 还估算得T_s=900°K时的绝对蚀刻速率为12分子层/秒。

Cr(CO)₆、Mo(CO)₆ 和 W(CO)₆ 在 248 nm 激光作用下的解离动力学

侯 惠 奇

(复旦大学 激光化学研究室)

章 壮 健

(复旦大学 物理系)

陈 善 华

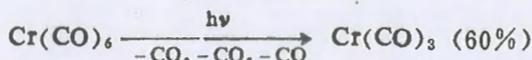
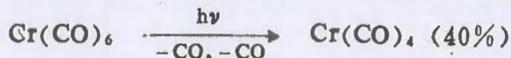
(上海第二教育学院)

Bhawani Venkatavaman, Gulnar Bandukwalla, Matt Vernon
(Chemistry Department, Columbia University, USA)

本文用分子束碎片光谱技术研究了 Cr(CO)₆、Mo(CO)₆ 和 W(CO)₆ 在 248 nm 激光作用下的解离动力学。

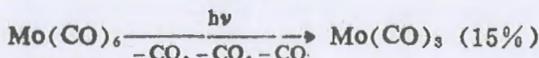
实验是在四极质谱可转动的二级差分抽气的分子束装置上进行的。Cr(CO)₆、Mo(CO)₆ 等固体样品在恒温箱中被分别加热到 62°C、60°C 和 80°C。白金喷嘴的温度分别为 92°C、95°C 和 100°C。载气为纯 Ar 气。为了减少分子簇的形成，气体的总压力保持在 200 托左右。光解离用的是 Lambda-Physik MSC 103 型 KrF 激光器，激光能量为 100mJ/脉冲，脉冲宽度为 15ns。在分子束与检测器轴线的 10°—30° 范围内测定了产物离子的飞行时间谱。STM(Statistical Thermal Model)和 SSE(Separate Statistical Eusemble)理论计算和实验结果的拟合表明：

(1) Cr(CO)₆ 的解离是单光子过程。实验测得 Cr(CO)₅⁺、Cr(CO)₄⁺ 和 Cr⁺ 三种离子信号。它们可能来自一种母体分子，或二种速度分布相同的母体。其解离过程可能是

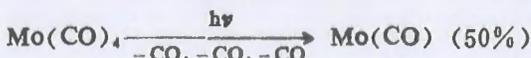
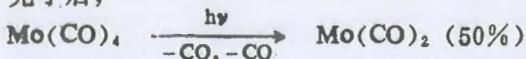


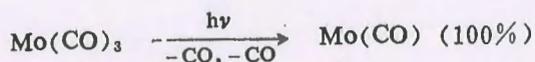
(2) Mo(CO)₆ 的解离是三光子过程。它可用下列方程式来表示：

吸收第一个光子后，

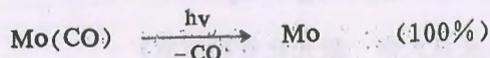
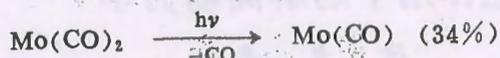
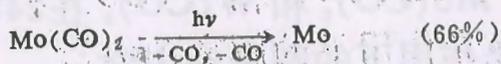


吸收第二个光子后，

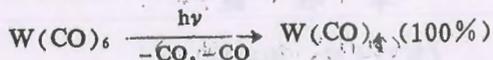




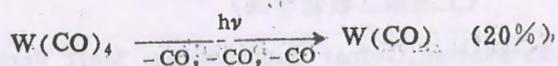
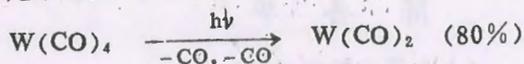
吸收第三个光子后,



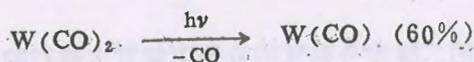
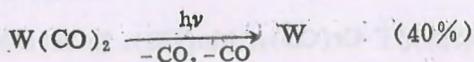
(3) W(CO)_6 的解离也是三光子过程。它的解离过程可能是吸收第一个光子后,



吸收第二个光子后,



吸收第三个光子后,



丁二酮在激光激发下的发光与猝灭动力学

郑伟杰 苏 竞 薛建军

王志麟 秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

丁二酮属于具有共轭双键的有机分子，其中的大 π 键使它的受激发光的量子效率比丙酮高得多，在紫外或近紫外光辐照下都能产生受激发光。前人曾用汞灯作为光源研究了丁二酮的发光和猝灭，但是采用脉冲或连续激光作为激发光源对丁二酮进行发光机理的研究，至今尚未有报道。

本文是用波长为 337.1 nm 的氮分子脉冲激光器（脉冲宽度为 5 ns）和连续波（CW）氮镉激光器（波长为 441.6 nm）作为激发丁二酮的光源，通过测定其激光诱导荧光，并采用时间分辨和计算机实时瞬态采集等实验技术，研究了室温下气态丁二酮在不同波长激光激发下的发光光谱，发光衰减以及外加气体对荧光的猝灭和增强效应。

由脉冲氮激光对丁二酮进行激发，测得的荧光光谱主要在 430—500 nm 范围内，与前人用汞灯激发测得的相似。曾测得不同的丁二酮压力与荧光强度的关系。实验结果表明在 0—20 托压力范围内，其荧光强度随丁二酮压力的增加而线性增加。空气对丁二酮荧光有一定的猝灭效应，但加入丙酮后对其荧光有明显的增强效应。这可能与丙酮在此波长激光激发下产生的激发态，与丁二酮发生分子间传能而使后者的荧光增强。

连续 He—Cd 激光对丁二酮的激发，其发光的量子产率比脉冲氮分子激光要高，这可能是由于丁二酮在 441.6 nm 处有强吸收，而且吸收此波长的光子将跃迁至第一三重态（下），同时产生了磷光。空气对其有一定的猝灭作用，但丙酮的加入无增强发光强度的作用。这可能是由于丙酮分子不吸收该波长的激光的缘故。

激光催化聚合苯乙烯和苯乙炔*

张 杰 金 佩 余永柏 傅克坚

(中国科学院物理研究所)

周以华

(国家标准物质研究中心)

鲁崇贤

(北京化工学院)

过渡金属羰基化合物在激光的照射下,很容易失去 CO 配位体,形成含有不饱和配位体的中间络合物,它具有很高的催化活性。曾成功地用于烯烃加氢、烯烃异构化等有机化学反应中。我们将此推广探索了聚合反应。在原理性的实验中,效果显著。最近,我们为了研究激光催化聚合的本质及规律性,选用了两类不同结构的单体:一类含有双键的苯乙烯;另一类是含有叁键的苯乙炔。

用紫外激光照射羰基钨的四氯化碳溶液,使其生成中间活性的络合物。分别加入苯乙烯和苯乙炔单体。所生成的聚合物经过红外光谱表征,证实为聚苯乙烯与聚苯乙炔。聚合物的分子量用光散射法测定。聚合物的成份由元素分析法确定。实验采用了不同的聚合方式。比较系统地研究了激光波长、激光能量和激光照射时间等对单体转化率及聚合物分子量的影响。同时,也研究了单体转化率与中间活性络合物寿命的关系。此外,用羰基铬及羰基钼代替羰基钨,对实验结果进行了讨论。

总之,通过大量的实验,总结了一些激光催化聚合的规律性。激光解离过渡金属化合物(在四氯化碳溶液中)的瞬态过程正在进一步探索中。

CW-CO₂ 激光引发合成甲胺动力学及 提高量子效率的研究

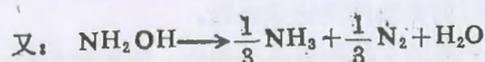
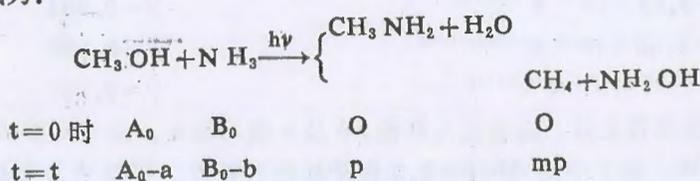
陈民生 李同王 金家骏

(华东工学院化工学院)

CW-CO₂ 连续激光器曾用于氟氮, 胺类化合物以及烯烃环化等的激光合成化学与一般热反应有所不同, 但是采用 CW-CO₂ 激光的缺点是光子效率低。所以研究影响光量子效率的因素十分重要。本文从宏观动力学角度研究了 CW-CO₂ 激光引发合成甲胺的反应。

实验反应池内甲醇蒸汽及氨气的压力比为 1:4。经激光辐照, 并测定气体的吸收激光功率。辐照一定时间后, 将混合气体送至气相色谱进行分析。

总反应式为:



则有: $a = (m+1)p$, $b = \left(\frac{2}{3}m+1\right)p$ 。按动力学方程:

$$\frac{dp}{dt} = k[A_0 - a]^\alpha [B_0 - b]^\beta \quad (1)$$

根据前人工作可知, $\alpha = \beta = 1$ 。由此可得积分式:

$$I(p) = \int_0^p \frac{1}{(A_0 - mp - p)(B_0 - \frac{2}{3}mp - p)} dp = kt \quad (2)$$

由于甲烷在色谱中的响应值很高, 甲醇的含量比甲胺大几十倍。如同时分析三种产物, 往往引入较大的误差, 在本实验中只测定甲胺量, 然后通过计算机, 选择不同的 m 值以方程 (2) 线性相关分析来确定最佳 $m=2$ 。

量子效率 $\phi = \text{生成甲胺分子数} / \text{吸收激光光子数}$

$$= 188.2 \cdot X_A / (\Delta E \cdot t) \quad (3)$$

其中, X_A -甲胺摩尔数, ΔE 为气体吸收激光的功率。实验结果如表:

表 1 单向激光引发合成甲胺之 ϕ 及 k

总压力 P/torr	200	250	300	350	400	500
吸收功率 $\Delta E/W$	4.6	6.4	8.1	8.6	9.2	10.2
吸收功率密度 / $(\frac{W}{cm^2})$	23.4	32.6	41.2	49.8	46.8	51.9
量子效率 $\phi/10^{-7}$	42.6	20.6	14.3	9.02	8.13	3.87
速率常数 $k \cdot 10^6 / (\text{torrmin})$	111.7	44.5	31.5	14.5	8.72	3.26

表 2 双向 (反射) 激光

激光 + 催化剂

总压力 p/torr	200	250	300	350	400	300	350	400
吸收功率 $\Delta E/W$	6.9	9.0	9.8	11.7	12.7	7.6	8.1	9.2
吸收功率密度 / $(\frac{W}{cm^2})$	35.1	45.8	49.9	59.6	64.7	38.7	41.3	46.9
量子效率 $\phi/10^{-7}$	146	115	79.2	497	4.34	139	95.1	79.2
速率常数 $k \cdot 10^6 / (\text{torrmin})$	1340	460	171	138	91.9	301	146	103

线性拟合方程为:

表 1 中的数据: $\phi = 1.52 \times 10^{-5} e^{-7.528p/1000}$ 相关系数 $\gamma = 0.981$

$k = 9.43 \times 10^{-4} e^{-0.0116p}$ $\gamma = 0.994$

表 2 中的数据: $\phi = 5.53 \times 10^{-5} e^{-6.53p/1000}$ $\gamma = 0.989$

$k = 1.37 \cdot 10^{-2} e^{-0.0131p}$ $\gamma = 0.961$

上述实验结果的规律性良好。随着压力降低, ϕ 及 k 值均增大。由于 CW-CO₂ 激光器的功率基本稳定为 15W, 表 1 中的 $\Delta E/p \approx 2.3$ 也是基本不变的。可是 ϕ 及 k 值却变化愈低时愈有效。这可以通过分子的振动—平动 (V-T) 能量弛豫理论来解释。

气体压力低时, 体系吸收激光能少, 这对于激光器的光能利用是不利的。但实验表明, 加一反射镜, 则能量的利用率却成倍地提高。显然, 回程激光强度要比进程光强低, 不会使光强增大一倍, 但对比表 1 与表 2 可以看出, ϕ 值提高了 4—5 倍, 而 k 值也提高了十几倍, 这与一般光化学反应, 反应速率与光强成正比不一样。

变温法对抗坏血酸水溶液化学动力学性质的研究

胡良才 李三鸣

(沈阳药学院)

王淑芬

(辽宁省畜牧兽医药械管理站)

抗坏血酸是一种常用维生素,由于它本身是极强的还原剂,并在酸性碱性条件下均分解变质,因此它的化学稳定性问题历来得到化学和药学工作者的关注。描述其化学稳定性的指标是其化学反应的速度常数,实验中应用较多的是经典恒温动力学方法,这种方法具有较高的精度,但是实验周期较长,工作量大。为了克服上述不足,人们提出应用变温动力学方法^[1]代替原来的恒温动力学,从而简化了实验。使用电子计算机处理实验数据,使得数据处理可得到与经典恒温法同样精确的结果。自由升温法预测抗坏血酸水溶液化学稳定性研究结果表明,该方法操作简便,结果可靠

抗坏血酸水溶液随时间变长颜色逐渐变黄,同时其含量随之下降,透光率和时间的关系为

$$T^0 = T_0^0 e^{-kt^2} \quad (1)$$

k 为化学反应的速度常数,它是温度的函数。将(1)式变形并对 t^2 求导,有:

$$\frac{d \ln T^0}{dt^2} = -k [T(t)] \quad (2)$$

由此可知某一温度常数就是 $\ln T^0 - t^2$ 曲线在该温度(t 时刻)切线的斜率的绝对值。利用最小二乘法拟合 $\ln T^0$ 对 t^2 的曲线^[2],得到其函数关系,代入(2)式,即可得出化学反应的速度常数,并利用 Arrhenius 方法求解化学反应的活化能。

实验方法为:12.5%抗坏血酸水溶液 150 ml, pH 5.2,放入 77℃ 的恒温水槽中,打开 300 w 加热器,使温度自然上升,每隔一定时间取样,记录时间、温度,并速冷样品,在 721 分光光度计 430 nm 处比色,测定透过率。

由实验数据得到拟合 $\ln T^0$ 对 t^2 的曲线如下:

$$\ln T^0 = 4.525 - 1.228 \times 10^{-5}(t^2) + 5.639 \times 10^{-10}(t^2)^2 - 2.311 \times 10^{-13}(t^2)^3 \quad (3)$$

(3) 式对 t^2 求导得

$$\frac{d \ln T^0}{dt^2} = -1.228 \times 10^{-5} + 1.128 \times 10^{-9}(t^2) - 6.933 \times 10^{-13}(t^2)^2 \quad (4)$$

利用(3)、(4)式分别计算 $\ln T^0$ 的理论值和 T 温度时的反应速度常数,并与验值比较,两者基本一致。

用 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,求得 $E_a = 173.5 \text{ kJ/mol}$, $A = 5.15 \times 10^{20}$, $r = -0.9970$,由此可

知 25℃ 时的 $k_{25} = 2.02 \times 10^{-10}$ 。若透光率降到原来的 90% 时为有效期，则有

$$0.9T^0 = T^0 e^{-2.02 \times 10^{-10} t^2}, \quad t = 22838 \text{ (分)}$$

由此求得的有效期为 22838 分，(15.8 天)。

由此可知，变温法实验周期短，操作简便，一次实验即可得到不同温度下的速度常数和活化能。同时得到结论，抗坏血酸水溶液放置时间不能超过半个月，否则药物将失效变质。

[1] 李三鸣，沈阳药学院学报 1，(3) 15，1985

[2] 李三鸣，药科学报 22 (11)，858~863，1989

稀土与双偶氮变色酸反应系列的动力学和机理特征

林智信* 安从俊 杨 林

陈母华 王丽莎 方贤安

(武汉大学化学系, 武汉)

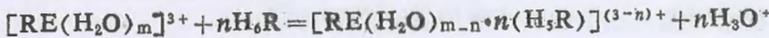
稀土元素之间极其相似的化学、物理性质, 给单一稀土的分离测定带来极大困难。近几年我们报道了用速差方法测定混合组份中的单一稀土。在此基础上, 本文选用具有特征的轻、中、重稀土与 TBA、DCB、DBC-CPA 等双偶氮变色酸相组合的系列反应进行动力学研究, 获得如下一些初步结果:

1. 稀土以水合离子 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$ 状态参与配位, 由于杂化轨道数多, 引起原子轨道参与成键的差别大, 动态测定中显示出更大的动力学差异。

2. 这类双偶氮六元弱酸具有多个卤原子, 能产生较强的诱导效应和 P- π 共轭效应, 故肼(膦)酸基上的氢容易进行质子转移, 能在高酸度下形成配合物。对 TBA、DCB、DBC-CPA 测得的逐级离解常数表明: 其 $\text{p}k_3$ 和 $\text{p}k_4$ 之间有 4 个数量级的突跃, 即在肼(膦)酸基上只发生一级离解的趋势, 并以此基团与稀土离子配位成键。

3. 用平衡移动等方法测得: 随着试剂浓度逐渐增大, 中心离子与配体组成比, 可以是 1:1 或 1:2。

4. 反应系列的总包反应可表述为:



设速率方程为 $R = k[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}]^\alpha \cdot [\text{H}_6\text{R}]^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$

在实用的强酸性体系中: $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{H}_6\text{R}] \gg [\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}]$

它满足孤立度量法的条件, 在此条件下:

(1) 测 $[\text{RE}^{3+}]$ 的级数: $R = k'[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}]^\alpha$, 用 $\ln(A_\infty - A_t) \sim t$ 作图得一直线, 故对 RE^{3+} 为准一级。

(2) 测变色酸级数: $\ln k' = \ln k + \beta \ln [\text{H}_6\text{R}] + \gamma \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = \beta [\ln \text{H}_6\text{R}] + C$, 以 $\ln k' \sim \ln [\text{H}_6\text{R}]$ 作图, 由直线斜率可得级数 β (1 或 2)。

(3) 测 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 的级数: $\ln k' = \gamma \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + c'$ 以 $\ln k' \sim \ln [\text{H}_3\text{O}^+]$ 作图

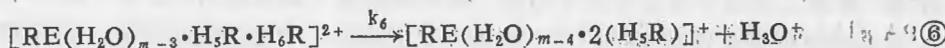
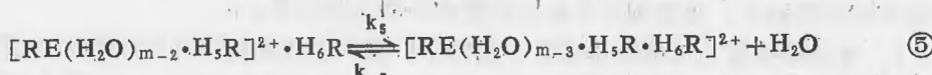
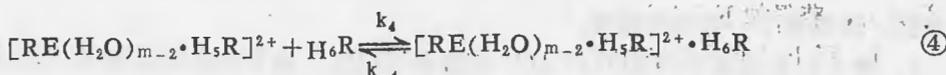
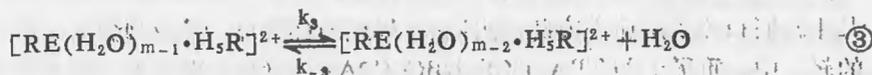
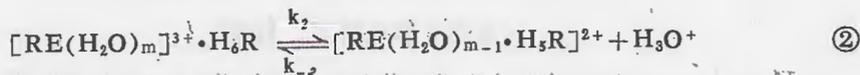
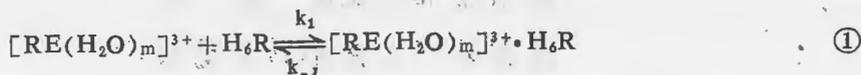
直线斜率求出的 γ 均为 -1。结果综合于下表 (表从略)

故速率方程应为 $R = k[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}][\text{H}_6\text{R}]^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}$ $\beta = 1$ 或 2 。上述结果还表明: 对同一种 H_6R , 轻稀土的反应速率大于重稀土, 并依次递减。而同一种稀土, 氯代酸的反应速率大于溴代酸。

5. 根据 $\log k' = \log k_0 + 1.02 z_A \cdot z_B \sqrt{I}$, 如以 $\log k' \sim \sqrt{I}$ (离子强度) 作图, 得一平行于 \sqrt{I} 轴的直线, 说明这类反应系列, 离子强度对速率常数没有影响。

6. 测定不同温度下的 k' , 以 $\ln k' \sim \frac{1}{T}$ 作图, 求得这一系列反应的活化能 E_a 在 40—70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 虽然所用的 $[\text{H}_6\text{R}]$ 不尽相同, 但轻稀土比重稀土的 E_a 小, 速率快。即使对轻稀土的反应较快, 也未达到受扩散步骤控制 ($E_a \approx 20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的程度。

7. 由经验速率方程及它所确定的速控步过渡态的组成, 并参照 Eigen-Tamm 机理, 拟出其可能机理:



以上表明: $\beta=2$ 时, 反应可能是以水合质子的转移作为速控步骤的机理①—⑥。而 $\beta=1$ 时, 则可能是以失水形成配合物作为速控步骤的机理①—③。两类机理动力学处理都获得满意的结果。此外, RE^{3+} 和 H_5R^- 可能螯合成六元环。配体进入内界, 由于电子效应和空间位阻效应, 即使水分子配位易于取代, 又使它它与第二配体的配位速率变慢。加之配体体积大又是双齿, 速控步骤就可能是后续步骤的其它反应过程。

镧—三溴偶氮胂配位反应的跳浓弛豫动力学研究

杨林 林智信*

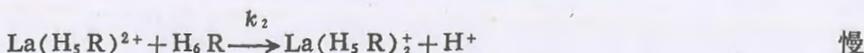
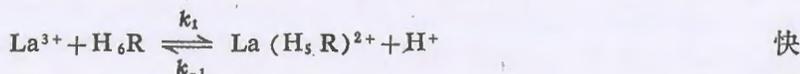
(武汉大学化学系)

本文首次运用跳浓弛豫法对镧—三溴偶氮胂配位反应进行动力学研究工作。其方法是将微量的镧快速地注射到已达平衡的镧—三溴偶氮胂反应体系里,利用 UV-240 型分光光度计监测扰动后的体系向新平衡态趋近的动力学变化过程,根据 $-\ln(A_\infty - A) = \frac{t}{\tau} + C$ 常 (A_∞ 为达到新平衡态时配合物的吸光度, A 为时间 t 时配合物的吸光度) 可以得到反应的弛豫时间 τ 。对于不同微扰体系的浓度与弛豫时间全部列入表 1。(表从略)

镧与三溴偶氮胂 (H_6R) 配位反应体系的弛豫时间 τ 与反应的速率常数和物种平衡浓度之间的函数关系式是由虚拟的反应机理导出的。该反应机理我们是根据所测定的配合物的组成比 $La^{3+}:H_6R=1:2$ 和反应的总包反应



再加上对 La^{3+} 的结构分析及其对 H_6R 的结构和它的酸解常数 ($pk_1=0.84, pk_2=1.68, pk_3=2.49, pk_4=6.58, pk_5=9.60, pk_6=10.31$) 分析而得出的镧与三溴偶氮胂的配位是发生在胂酸基的一级离解位置上而进行的虚拟,其假定的机理为:



由此反应机理而导出的反应弛豫时间的倒数与反应速率常数与物种平衡浓度间的函数关系为

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k}{[H^+]} [H_6R]^2 + 4[La^{3+}][H_6R]$$

($[H_6R], [La^{3+}], [H^+]$ 都是达到新平衡时的浓度, $k=k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}}$ 根据质量守恒原理和朗伯-比耳定律以及在氢离子浓度与三溴偶氮胂浓度相对于镧离子浓度大大过量的情况下,可以将此关系式表示为:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k}{[H^+]_0} \cdot [H_6R]_0^2 - \frac{8k[H_6R]_0}{\epsilon \cdot [H^+]_0} \cdot A_\infty$$

利用表 1 的数据,以 $1/\tau$ 对 A_∞ 作图,可得到

$$\begin{cases} \text{斜率} & m = -\frac{8k[H_6R]_0}{\epsilon \cdot [H^+]_0} = -1.207 \\ \text{截距} & b = \frac{k}{[H^+]_0} \cdot [H_6R]_0^2 = 0.505 \end{cases}$$

由此可以得到反应的速率常数

$$k = \frac{[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_6\text{R}]_0^2} \cdot b = 4.66 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

配合物的摩尔吸光系数

$$\epsilon = 8b/m = 1.31 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} = 1.31 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

从所得到的摩尔吸光系数与配合物的最大吸光度 A_{∞} , 根据表观稳定常数的表达式

$$K' = \frac{A_{\infty}/\epsilon}{([\text{La}^{3+}]_0 + \Delta[\text{La}^{3+}]_{\text{微扰}} - A_{\infty}/\epsilon) ([\text{H}_6\text{R}]_0 - 2 A_{\infty}/\epsilon)^2}$$

可以同时得到该配位反应的表观稳定常数 K' , 其对数值 $\log K'_s = 9.435$ 。

将由跳浓弛豫法所得到的速率常数 k , 表观稳定常数的对数值 $\log K'_s$ 、配合物的摩尔吸光系数 ϵ 与用其它方法获得的相应值进行比较发现结果非常相近。由此我们不仅证明了跳浓弛豫法运用于镧与三溴偶氮胂配位反应体系进行动力学研究是可行的, 结果是可靠的。而且反过来论证了我们所拟定的配位反应机理的合理性, 同时还可以获得这样的信息: 只要所拟定的反应机理是合理的, 用跳浓弛豫法研究其动力学规律较之其它常规法更简洁, 且可获得众多的信息。

唐松草新碱水溶液氧化降解动力学

马宛龙 苏德森* 顾学裘

(沈阳药学院)

唐松草新碱 (Thalidasine, TD) 是从唐松草属植物根部分离提取得到具有抗癌活性成分^[1]。是双苄异喹啉类生物碱。本文研究了 TD 水溶液氧化降解动力学, 考查了温度、氧含量、离子强度、pH 对 TD 氧化降解的影响。发现氧化降解速率常数 k_{obs} 对 pH 作图呈“S”形曲线和 TD 解离曲线^[2]相类似。说明 TD 氧化降解是和溶液中游离态 TD、单质子态 TD^+ 、双质子态 TD^{++} 的百分含量有关。由此设 TD 水溶液氧化降解反应机理为:



则 TD 水溶液氧化降解反应的总速率式为:

$$-d[TD]_t/dt = k'_0[TD][O_2] + k'_1[TD^+][O_2] + k'_2[TD^{++}][O_2] \quad (4)$$

当 O_2 过量存在时, $k'_0[O_2] = k_0$, $k'_1[O_2] = k_1$, $k'_2[O_2] = k_2$ 又根据多价酸碱平衡原理, 则

$$\begin{aligned} [TD] &= K_a_1 K_a_2 [TD]_t / (K_a_1 K_a_2 + K_a_1 [H^+] + [H^+]^2) \\ [TD^+] &= K_a_1 [H^+] [TD]_t / (K_a_1 K_a_2 + K_a_1 [H^+] + [H^+]^2) \\ [TD^{++}] &= [H^+]^2 [TD]_t / (K_a_1 K_a_2 + K_a_1 [H^+] + [H^+]^2) \end{aligned} \quad (5)$$

代入 (4) 式, 经整理得:

$$-d[TD]_t/dt = k_{obs} [TD]_t \quad (6)$$

$$\text{式中 } k_{obs} = [k_0 K_a_1 K_a_2 + k_1 K_a_1 [H^+] + k_2 [H^+]^2] / (K_a_1 K_a_2 + K_a_1 [H^+] + [H^+]^2) \quad (7)$$

实验测得^[2] TD 的解离常数 $K_a_1 = 2.5 \times 10^{-4}$, $K_a_2 = 8.1 \times 10^{-9}$, 再以三组实验数据代入 (7) 式, 求解得 $k_0 = 340 \times 10^{-3} d^{-1}$, $k_1 = 8.1 \times 10^{-3} d^{-1}$, $k_2 = 2.1 \times 10^{-3} d^{-1}$ 。这样由 (7) 式可以直接计算不同 pH 条件下 TD 氧化降解速率常数 k_{cal} 。其结果如下表 (表从略)。

实测值与计算值基本一致, 可以认为所拟 TD 氧化降解速率常数表达式是合理的。

• 联系人

[1] 马竹卿等 中草药 11(4)217, 1980

[2] 马宛龙等 药学报 23(3)196, 1988

希夫碱钴配合物的氧合动力学*

方学莲 陈选华

(华中师范大学化学系 武汉)

希夫碱钴配合物具有载氧性能,使分子氧被活化。其氧合性能与配合物的配位基、晶体结构、溶剂、温度等有关。我们以2,4-二羟基苯甲醛与乙二胺、邻苯二胺、二乙烯三胺合成了三种希夫碱,与钴配位合成了简称为 $\text{Co}[4\text{-OH Salen}]$ 、 $\text{Co}[4\text{-OH Salph}]$ 、 $\text{Co}[4\text{-OHSaldian}]$ 三种配合物,用IR、NMR、差热分析和元素分析证实了其组成和结构,并证实了它们在DMF、DMSO溶剂中具有氧合性,用FTIR及循环伏安测定证实了氧合物种,研究了氧合动力学,以上内容未见文献报导。结果如下:

1. 红外光谱测定:用FTIR对三种配合物在DMF溶剂中与氧反应进行跟踪检测。发现 $\text{Co}[4\text{-OHSalen}]$ 、 $\text{Co}[4\text{-OHSalph}]$ 、 $\text{Co}[4\text{-OHSaldian}]$ 分别在 1122 cm^{-1} 、 1124 cm^{-1} 、 1131 cm^{-1} 处出现新峰,且此峰随时间延长逐渐增强,此峰为配合物氧合后形成的类超氧物种。

2. 循环伏安测定:用HA-501双恒电位仪,甘汞电极为参比,玻碳电极为工作电极、铂电极为对电极,在 $1.0\sim-1.75\text{ V}$ 范围内扫描,对氧与配合物反应跟踪检测,发现在 $+0.70\text{ V}$ 出现新的阳极峰, -0.65 V 出现新阴极峰,此新峰随时间延长峰电流增大,经证实 O_2 、配合物、溶剂在此值范围均无峰产生,故应是阴极过程 $\text{Co}^{\text{III}}\text{L-O}_2\rightarrow\text{Co}^{\text{II}}\text{L-O}_2$,阳极过程 $\text{Co}^{\text{II}}\text{L-O}_2\rightarrow\text{Co}^{\text{III}}\text{L-O}_2$ 。

3. 载氧动力学:在恒定氧压条件下,考察了两种配合物 $\text{Co}[4\text{-OH Salen}]$ 、 $\text{Co}[4\text{-OHSalph}]$ 在DMF、DMSO溶剂中的吸氧动力学,根据吸氧反应对配合物浓度为一级反应或二级反应的公式,分别以 $-\ln\left[1-\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{理}}}\right]$ 和 $1/\left[1-\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{理}}}\right]$ 对 t 作图,结果证明是一级反应,求出了在四个温度下的速率常数,并以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,求出表观活化能,配合物 $\text{Co}[4\text{-OH Salen}]$ 的氧合反应,在DMF中 $E_{\text{表}}=306.2\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,在DMSO中 $E_{\text{表}}=1491.5\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。但 $\text{Co}[4\text{-OH Salph}]$ 在两个溶剂中,随温度升高,速率常数出现一极大值。根据以上实验结果,我们推测了反应机理并对上述现象作了解释,溶剂分子在此配合物的氧合反应中起重要作用。

正交多项式法研究 Vc 水溶液变温动力学

李三鸣 胡良才

(沈阳药学院)

王淑芬

(辽宁兽药饲料质量监查所)

李楹林

(延边医学院)

Vc 作为一种常用维生素应用于临床。由于 Vc 自身是较强的还原剂而显示出化学的不稳定性，在一般条件下极易分解变质。因而许多学者设法研究和改善 Vc 的化学稳定性。通常采用经典恒温动力学方法研究 Vc 的动力学性质，这种方法实验周期长、实验工作量大。为了克服经典恒温法的不足人们提出了计算量较大的自由升温动力学，从而以较大的计算量取代了原来的工作量。本文的正交多项式法一方面保持了自由升温法实验工作量较小的优点，另一方面也大大减少了计算量。

大量研究结果表明，Vc 水溶液在波长 430 nm 处透射率与时间的关系为 $T^0 = T^0_0 e^{-kt^2}$ ，其中 T^0 和 k 分别表示透射率和化学反应速度常数。其速度常数可从 $\ln T^0 - t$ 曲线的导数中得到。用正交多项式拟合 $\ln T^0 - t$ 曲线，再对正交多项式求导，即可得知速度常数。

用低功率加热器使水浴缓慢升温，将水浴的升温速度控制在 $0.15^\circ\text{C}/\text{分}$ 。将 Vc 水溶液置于变温水浴中定时取样，同时测定温度和透射率。在 $77-95^\circ\text{C}$ 温度范围内，速度常数和时间的关系为：

$$k[T(t)] = \frac{1}{10t} [1.889 + 8.75 \times 10^{-1}(10t-6) + 0.410(10t-6)^2 + 5.17 \times 10^{-2}(10t-6)^3]$$

t 时刻化学反应的速度常数即为 t 时刻所对应温度下的速度常数。由此可以得到表观活化能 $E_a(179.2\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ ，指数前因子 $A(2.47 \times 10^{21}\text{min}^{-2})$ ，相关系数 $r(-0.9955)$ 。

本方法研究变温动力学操作简便，实验用期短，计算量小，在反应级数已知的条件下，一次实验即可同时得到不同温度下的速度常数和活化能。用正交多项式拟合曲线可以避免一般最小二乘曲线拟合时可能出现的病态条件，从而提高了拟合精度。从计算量上看，正交多项式拟合曲线的计算量远远小于一般最小二乘曲线拟合法。只要经过简单的计算即可得到结果，一般情况下不需电子计算机的帮助。正交多项式曲线拟合往往要求实验数据是等间距，若不满足该条件，可以采用各种插值方法使实验数据等间距化。Vc 水溶液化学动力学研究结果表明，正交多项式曲线拟合法是研究变温动力学的有力工具。

四氢萘裂解反应机理研究

应立明 覃志伟 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

四氢萘是煤液化过程的一种重要的供氢溶剂, 在煤液化条件下, 四氢萘发生一定程度分解, 因此有必要研究其热解反应机理, 并希望通过热解机理的深入了解有助于煤液化过程的研究。

在 400~500°C, 100atm 条件下, 液相四氢萘热解产物经分析为: 萘、甲基茚满、茚满、正丁基苯、甲苯、乙苯及 H₂, CH₄, C₂H₆。本文根据反应物浓度及中间物和产物浓度随时间变化曲线, 参考文献对该体系的一些研究结果^[1], 利用计算机进行计算, 提出了更完整

表1 四氢萘热解反应机理

过程	反应机理	logA	E _a (KCal·mole ⁻¹)	文献
链 过 程	(1) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_1}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•]	4.73	47.8	本文
	(2) H [•] + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_2}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H ₂	10.0	3	[2]
	(3) H [•] + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_3}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	11.2	5.4	本文
	(4) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_4}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•]	10.3	10	[2]
	(5) H [•] + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_5}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H ₂	10.0	3	[2]
	(6) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_6}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•]	14.5	27	[2]
	(7) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_7}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•]	10.4	26	本文
	(8) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•] $\xrightarrow{k_8}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	10.1	2.9	本文
	(9) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_9}$ H [•] + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	20.5	60	本文
	(10) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•] $\xrightarrow{k_{10}}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + CH ₃	9.4	3.1	本文
	(11) CH ₃ + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_{11}}$ CH ₄ + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	6.6	3.7	本文
	(12) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H ₂ $\xrightarrow{k_{12}}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + H [•]	2.5	4.7	本文
	(13) <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_{13}}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	7.0	9	[2]
终止	(14) H [•] + <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> $\xrightarrow{k_{14}}$ <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	10.0	0	[3]
	(15) CH ₃ + CH ₃ $\xrightarrow{k_{15}}$ C ₂ H ₆	10.0	0	[3]

和更全面的反应机理。计算结果与实验结果在所有的反应物、中间物和产物在不同温度下的浓度随时向变化的曲线上都能较好地符合。本文研究结果示于表 1

应用敏度分析, 结果表明

(1) 第一步指前因子 $\log A = 4.73$, 活化能 E_a 为 $47.8 \text{ KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。文献报导结果为 $\log A = 15.5$, $E_a = 82.9 \text{ KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文得到结果与文献结果比较, k 值相差不大, 但指前因子和活化能低很多。这表明引发反应不是简单单分子反应, 而主能存在比较严重器壁效应

(2) 关于第 12 步反应, 指前因子很低, $\log A = 2.5$; $E_a = 4.7 \text{ KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是因为该步反应是 H_2 气与液相自由基反应, 由于 H_2 溶解存在着溶解平衡, 即 $k_{12} = k_{12}^* \cdot K$, 这样导致指前因子很低。

(3) 关于 k_7 , 按 Benson 提出的热化动力学计算 $\log A = 7.6$, $E_a = 16.8 \text{ KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 本文经过敏度分析得出 $\log A = 10.4$, $E_a = 26.4 \text{ KCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在表 1 中注有本文的其它速率常数均在文献基础上作了一些变动。

[1] Penninger, J. M. L., *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 761, (1982)

[2] Allen, D. T. Gavalas, G. R. *Int. J. Chem. Kinet.* 15, 219, (1983)

[3] Benson, S. W. "Thermochemical Kinetics" 2nd Ed. John Wiley and Son INC, New York (1976)

钼氧卟啉与二甲亚砜的液相反应动力学研究

崔晓莉 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

卟啉类化合物是具有广泛应用前景的化合物。近年来,对于高价钼为中心原子的卟啉化合物的合成、结构和光谱特性……等的研究已有很大进展。本文是在研究钼氧卟啉与超氧自由基反应的基础上进一步对钼氧卟啉性质进行研究,通过钼氧卟啉与二甲亚砜反应动力学研究以期对钼氧卟啉的性能进一步了解。

本文首先合成四苯基卟啉,乙氧基钼(V)氧卟啉,最后再进一步合成氯代钼氧卟啉。合成后的产物经元素分析、顺磁共振测定、红外及紫外可见光谱测定,证明所合成化合物为 $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{Cl}$ (其中 TPP 代表四苯基卟啉)

实验是应用停止流动法进行,反应完成时间大约在 0.1 秒以内。

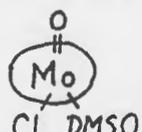
$\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{Cl}$ 和二甲亚砜(DMSO)反应的吸收光谱实验表明,随着 DMSO 浓度不断增加,最大吸收峰位置向短波长方向移动,且峰强不断升高,文献根据光谱实验结果,提出了主要为二步反应机理^[1],即

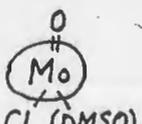


第一步是溶剂化步骤,第二步是 DMSO 与 Mo 配位,并把 Cl^- 挤出。

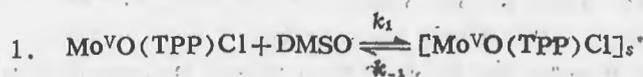
本文应用动力学研究,发现上述反应机理是值得商榷的。首先从弛豫动力学曲线看,反应过程至少有四步是可以分辨的;其次,按照文献提出机理,弛豫时间 τ 应随 DMSO 的浓度增大而减少(弛豫时间对应于反应达到平衡所需时间),而实验结果表明,弛豫时间 τ 随 DMSO 的浓度增加而增加。

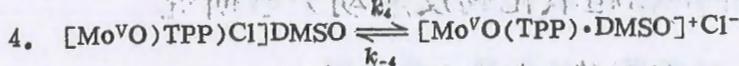
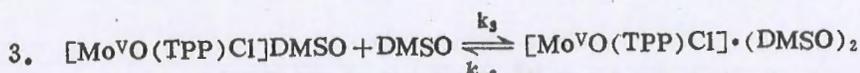
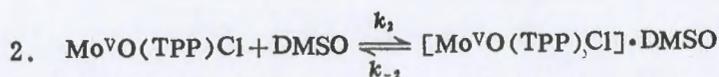
为此,本文根据动力学和光谱实验结果提出了反应过程存在二个中间物,这二个中间

物分别为: (i) $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{Cl}] \cdot \text{DMSO}$, 即  (中间的环代表卟啉环);

(ii) $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{Cl}](\text{DMSO})_2$, 即 .

为此,提出反应机理如下:





上述反应机理能较好符合实验结果。本文还对机理步骤中的某些反应动力学参数进行测定, 求出相应活化能和指前因子。

[1] T. Imamura, T. Tanaka and M. Fujimoto *Inorg. Chem.* 24, 1038 (1985)

[2] C. F. Bernasconi "Relaxation Kinetics", Academic Press, New York (1976)

铁卟啉和超氧化物反应动力学研究

姚晖蓉 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

本文研究四取代对位N-甲基吡啶铁卟啉(FeTmPyP)与超氧化物的反应,它是迄今为止认为在水溶液中与超氧化物反应最快的金属卟啉化合物。本文研究在非水溶剂中 FeTmPyP 与超氧化物反应。

本工作首先对四取代对位 N 甲基吡啶铁卟啉进行合成,合成结果经红外、紫外、NMR, 及元素分析进行鉴别、确认。超氧化钾 KO_2 也在本实验中进行制备。

以 DMSO 和 CH_2Cl_2 为溶剂,改变不同溶剂比例,在 UV-250 分光光度计和 RA-401 的停止-流动仪进行研究,并参考文献结果发现, FeTmPyP 与 KO_2 的反应在不同溶剂比例中呈现不同的反应机理,超氧自由基 O_2^- 在不同条件下起着氧化剂或还原剂作用。反应机制如表 1 所示

表1 不同溶剂比的反应机制

溶剂比	反应机制	说明
$CH_2Cl_2:DMSO$		
3:1	$2Fe^{(III)} TmPyP + O_2^- \rightarrow (Fe^{(III)} TmPyP)_2O$	反应呈准一级内电子转移机制
2:1	$Fe^{III} TmPyP + O_2^- \rightarrow Fe^{III} TmPyP \cdot O_2^-$	产生超氧自由基加成物造成波长蓝移、红移。
或 1:1	$Fe^{III} TmPyP \cdot O_2^- + O_2^- \rightarrow Fe^{III} TmPyP + O_2^-$	
1:2	$Fe^{III} TmPyP + O_2^- \rightarrow Fe^{II} TmPyP + O_2$	中间物 $Fe^{II} TmPyP$ 生成,
或 1:3	$Fe^{II} TmPyP + O_2^- \rightarrow Fe^{III} TmPyP \cdot O_2^-$	反应为外电子转移。
	$Fe^{III} TmPyP + O_2^- \rightleftharpoons \dots$	

以上反应机制说明,以 CH_2Cl_2 为主溶剂时,反应为内电子转移机理,以 DMSO 为主溶剂时,反应为外电子转移机理。以上的反应机制还正在进一步研究之中。

本文还对反应机制中部分反应步骤的反应动力学参数,即反应活化能和指前因子进行测定。

[1] D. Solomon, P. Peretz and M. Fava, J. A. C. S. 86, 1842(1982)

Zn(II) 离子同四吡啶基卟啉衍生物配合物的 形成反应动力学和机理*

郭文勇 任建国 秦子斌**

(武汉大学化学系)

本工作研究了 Zn(II) 离子嵌入新型水溶性卟啉: 四溴化间四 (4-N-乙酸甲酯基吡啶基) 卟啉 (简记为 $H_2T_{\beta-N-EAPyPBr_4}$)、四溴化间-四 (3-N-乙酸乙酯吡啶基) 卟啉 (简记为 $H_2T_{\beta-N-EAPyPBr_4}$)、四溴化间-四 (4-N-乙酸丙酯基吡啶基) 卟啉 (简记为 $H_2T_{\beta-N-EAPyPBr_4}$) 的反应动力学和机理。动力学实验是在 $35^\circ \pm 0.1^\circ C$ (或 $25^\circ \pm 0.1^\circ C$)、以 KNO_3 为支持电解质下用分光光度法测定的, 测定波长固定在 Zn(II) 卟啉的特征峰之下 (按上述三种卟啉的顺序分别为 566nm, 558nm, 566nm), 用日本岛津 UV-240 型自动记录式可见紫外分光光度计记录反应体系的吸光度-时间曲线。在反应体系中, 卟啉的总浓度约 $10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$, $ZnCl_2$ 的总浓度大于卟啉浓度的三十倍以上, 在低 pH 值之下, 反应过程中的 pH 值近似不变, 因此, 本工作均在对卟啉为假一级反应的条件下进行的, 按 Guggenheim^[1] 方法, 计算反应的表现速率常数 k_{obs} :

$$\lg(A_{t+\tau} - A_t) = \lg(A_\infty - A_0) + \lg(1 - e^{-k_{obs} \cdot \tau}) - \frac{1}{2.303} k_{obs} \cdot t \quad (1)$$

式(1)中, A 为吸光度, t 为时间, τ 为时间间隔, 一般取大于半衰期的三倍以上。

在不同反应条件下测得的 k_{obs} , 以 Zn(II)- $T_{\beta-N-EAPyP}^{4+}$ 为例列于表 1。(略)

为了求出 k_{obs} 与 $[H^+]$ 、 $[Zn^{2+}]$ 和 $[Cl^-]$ 浓度的实验关系, 首先应用文献^[20] 中的稳定常数计算出体系中各条件下的游离 $[Zn^{2+}]$ 和 $[Cl^-]$ 浓度, 在假设 k_{obs} 与 $[Zn^{2+}]$ 具有一级关系时, 有关系式:

$$k_{obs} = Kf[H^+] \cdot f[Cl^-][Zn^{2+}] \quad (2)$$

在式(2)的假设前提下, 可得到:

$$k_{obs}/[Zn^{2+}] = Kf[H^+] \cdot f[Cl^-] \quad (3)$$

在固定 $[ZnCl_2]_T$, 即固定 $[Cl^-]$ 之下, 上式可改写为:

$$k_{obs}/[Zn^{2+}] = K'f[H^+] \quad (4)$$

式(4)中,

$$K' = Kf[Cl^-] \quad (5)$$

应用表 1 的数据, 通过计算机对以上各步用直线拟合选模型方法, 确证反应对 $[Zn^{2+}]$ 、 $[Cl^-]$ 分别为一级反应, 得到的实验速率常数表达式为:

$$k_{obs} = \frac{k[Zn^{2+}][Cl^-]}{1 + K[H^+]} \quad (6)$$

对于不同的卟啉, k、K 值如下:

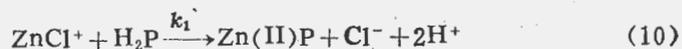
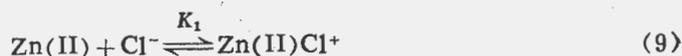
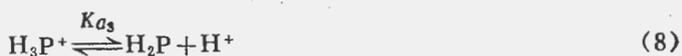
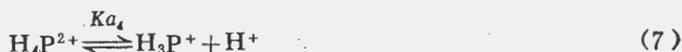
$$H_2T_{r-N-EAM}PyP^{4+}(35^\circ C)k=1.842(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-2}\text{sec}^{-1}, K=143.00$$

$$H_2T_{r-N-EAM}PyP^{4+}(25^\circ C), k=0.537, K=203.5$$

$$H_2T_{\beta-N-EAE}PyP^{4+}(35^\circ C), k=2.865, K=546.8$$

$$H_2T_{r-N-EAP}PyP^{4+}(35^\circ C), k=1.473, K=103.00$$

根据式(6)及 Edwards-Green-Ross 定则, 提出 Cl^- 催化 $Zn(II)$ 卟啉形成反应的机理如下:



反应动力学方程为:

$$d[Zn(II)P]/dt = k_1[Zn(II)Cl^+][H_2P] \quad (11)$$

应用 $[Zn(II)\cdot Cl^+]$ 的形成常数表达式及 $[H_2P]$ 的分布系数, 变换式(11)得到

$$\frac{d[Zn(II)P]}{dt} = \frac{k_1 K_1 [Zn(II)][Cl^-][H_2P]_T}{1 + K_{a3}^{-1}[H^+] + K_{a3}^{-1}K_{a4}^{-1}[H^+]^2} \quad (12)$$

$$k_{obs} = \frac{k_1 K_1 [Zn(II)][Cl^-]}{1 + K_{a3}^{-1}[H^+] + K_{a3}^{-1}K_{a4}^{-1}[H^+]^2} \quad (13)$$

在本实验条件下, 忽略 $K_{a3}^{-1}K_{a4}^{-1}[H^+]^2$ 项, 得到

$$k_{obs} = \frac{k_1 K_1 [Zn(II)][Cl^-]}{1 + K_{a3}^{-1}[H^+]} \quad (13a)$$

理论表达式(13a)与实验表达式(6)具有相同的形式。

实验结果表明, Cl^- 催化 $Zn(II)$ 嵌入卟啉, 主要可能是形成了 $Zn(II)Cl^+$, 降低了正电荷, 因此较易接近带正电荷的卟啉 H_2P^{4+} 而嵌入卟啉环。结果还表明, 温度对速率常数的影响符合一般的规律。对于不同的卟啉, 其 H_2P 加质子常数越大, $Zn(II)$ 嵌入反应的速率常数也越大, 说明 H_2P 是速控步骤的反应物。

[1] 金家骏, “液相化学反应动力学原理”, 上海科学技术出版社, P6(1984)

[2] 顾兴超等, “化学用表”, 江苏科技出版社。

[3] 同 [1], p.28

Mo(V)O(OH)TPPS与邻苯二酚的电子转移反应动力学*

罗仁生 任建国**秦子斌

(武汉大学化学系)

本工作用分光光度法研究了一羟合一氧合(5,10,15,20-四(4-磺酸苯基)卟啉合钼(V)) (简记为 Mo(V)O(OH)TPPS) 同邻苯二酚的电子转移反应动力学, 结果表明, 钼卟啉的中心原子 Mo(V) 在被还原的同时, 发生了解离反应。

动力学测量是在 $35^{\circ} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 、离子强度 $I=0.15(\text{KCl})$ 、以 $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{K}_2\text{HPO}_4$ 为缓冲系控制体系在碱性范围并保持对钼(V)卟啉为假一级反应的条件下去进行的。在碱性条件下, 钼卟啉是以二聚形式 $(\text{TPPSOMo(V)(OH)OMo(V)OTPPS})$ 存在^[1], 其特征吸收峰为 447nm。在它同邻苯二酚发生反应时, 二聚的钼(V)卟啉的 447nm 吸收峰逐渐下降, 以至最后消失, 而自由卟啉 TPPS 的 413nm 特征峰逐渐上涨。这表明在钼(V)卟啉被邻苯二酚还原的同时, 发生了脱去金属钼的反应, 这是由于钼(V)卟啉中的 Mo(V) 被还原后, 较低价的钼离子半径增大, 同卟啉环的大小不相匹配的的缘故。在波长 413nm 下记录在不同反应条件下的吸光度-时间曲线, 然后按照 Guggenheim 方法^[2] 求得反应体系在不同实验条件下的表观速率常数 k_{obs} 之值。计算机拟合反应动力学曲线得到的相关系数均在 0.99 以上, 说明所研究的反应确实为假一级反应。在固定钼卟啉的总浓度为 $1.6038 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之下, 改变 pH 值及还原剂的浓度, 测得的 k_{obs} 之值列于表 1。(从略) 应用计算机直线拟合选模型的方法, 由表 1 的数据找出 k_{obs} 与还原剂 $[\text{R}]_T$ 及 pH 值的关系, 最后得到实验动力学方程为:

$$-\frac{d[\text{Mo(V)P}]}{dt} = 5.195 \frac{8.85 \times 10^{-12}}{8.85 \times 10^{-12} + [\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{Cat}]_T [\text{钼(V)卟啉}]$$

式(1)中, H_2Cat 代表邻苯二酚。邻苯二酚的第二级离解常数 $\text{p}K_{a2} = 11 \sim 13$ ^[3], 本工作的 pH 值均在 11.00 以上, 式(1)的形式有理由使我们指定 $K_{a2} = 8.85 \times 10^{-12}$ 为邻苯二酚的第二级离解常数而 $K_{a2}/(K_{a2} + [\text{H}^+])$ 可认为是 Cat^{2-} 离子的分布系数 $K_{a1}K_{a2}/(K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)$ 在 $(K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}^+]) \gg [\text{H}^+]^2$ 时的简化形式。在本工作的实验条件下, 这一简化是合理的。

因为

$$[\text{Cat}^{2-}] = \frac{K_{a2}}{K_{a2} + [\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{Cat}]_T \quad (2)$$

故式(1)可以简化为:

$$-d[\text{Mo(V)P}]/dt = 5.195 [\text{Cat}^{2-}] [\text{钼(V)卟啉}] \quad (1a)$$

* 国家自然科学基金资助课题

** 通讯联系人

可见, 参加电子转移反应的还原体实际上应为 $[\text{Cat}^{2-}]$ 离子。 Cat^{2-} 同钼(V)卟啉环上的磺酸基负离子有相互排斥作用, 因此, 推测 Cat^{2-} 离子可能是通过 $\text{Mo}=\text{O}$ 轴向外界机理进行电子转移反应的。

根据以上的分析, 提出反应机理如下:



由式(3)一式(9), 经近似处理可导出理论动力学方程:

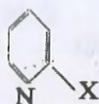
$$\frac{d[\text{Mo}(\text{V})\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 K_{a2}}{K_{a2} + [\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{Cat}]_T [\text{钼}(\text{V})\text{卟啉}] \quad (10)$$

式(10)中的钼(V)卟啉为二聚形式。式(10)同实验动力学方程式(1)有相同的形式。

[1] 罗仁生, 陈琼, 任建国, 秦子斌, 武汉大学学报(自然科学版), No. 2, p. 89(1989)

[2] 金家骏, “液相化学反应动力学原理”, 上海科学技术出版社, p. 6(1984)

[3] S. Steenken and P. Neta, J. Phys. Chem., 83, 1134 (1979)

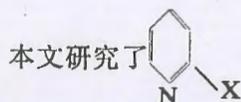


(X=H, CH₃, Br) 与 CH₃I 反应

动力学研究

胡科诚* 王建潮

(杭州大学化学系)



(X=H, CH₃, Br) 与碘甲烷反应在 CH₃COCH₃, CH₃OH, C₂H₅OH,

CHCl₃, CH₃COOCH₃, CH₃NO₂ 等十一种溶剂中的反应动力学特征、实验采用 ZD-3 型自动电位滴定仪监测反应液中碘离子的浓度变化来跟踪反应进程, 按二级反应速率方程 (1) 处理实验数据

$$kt = [1/(a-b)] \ln \{ [b(a-x)] / [a(b-x)] \} \quad (1)$$

用直线回归法得一直线 (线性相关系数 0.998~0.9999), 用最小二乘法求得反应速率常数 k 值, 测定不同温度下的 k 值, 可按 Arrhenius 方程求得实验活化能 E_a ($n=4$, 线性相关系数 0.99~0.9999) 以及活化焓 ΔS^* 。表 1 列出了上述三反应在十一种溶剂中的 $k(25^\circ\text{C})$, 活化能 E_a 以及活化焓 $\Delta S^*(25^\circ\text{C})$ 值。(表从略)

1. 是较强的亲核试剂, 在非质子极性溶剂如 CH₃COCH₃, CH₃CN, CH₃NO₂ 等溶剂中有较大的反应速率。但在质子溶剂如 CH₃OH, C₂H₅OH, *n*-C₃H₇OH 等溶剂中反应速率

较低。这是由于 中 N 原子可与质子溶剂形成氢键, 使吡啶碱发生强烈溶剂化, 屏蔽了反应中心 N 原子, 使反应速率下降。

2. , 在 2-位上引入推电子基团 CH₃ 后, 吡啶环碱性增强、亲核性应增强,

但因引入的甲基紧挨 N 原子, 由于空阻原因使 的亲核能力反而降低, 所以反

应速率显著降低 (与 比较), 一般降低 3—4 倍。

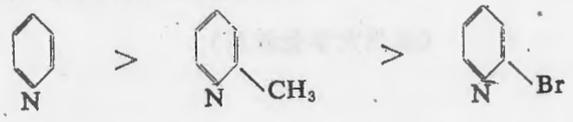
* 联系人

3. BrC1=CC=NC=C1，在2-位上引入吸电子基团 Br，使吡啶环碱性降低。BrC1=CC=NC=C1 亲核性降

低；另外引入的 Br 在邻位，且 Br 体积较大，由于空阻效应使 BrC1=CC=NC=C1 亲核进攻能力进一

步降低，所以反应速率比 C1=CC=NC=C1 降低几十倍到上百倍。

4. 吡啶及其邻位取代物的亲核性顺序为：



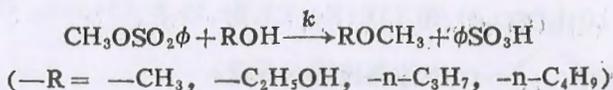
苯磺酸甲酯的醇解反应

——亲核性和自缔合作用

赖国华 胡科诚* 金松寿

(杭州大学化学系)

本文研究苯磺酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{OSO}_2\phi$) 在甲醇、乙醇、正丙醇及正丁醇中的溶剂解反应



动力学实验采用封管技术, 通过测定生成的 $\phi\text{SO}_3\text{H}$ 量跟踪醇解反应进程。实验数据可用二级反应动力学方程很好地关联 (线性相关系数 $r \sim 0.999$) (图从略)。测定不同温度下的 k 值可按 Arrhenius 方程求得实验活化能 E_a ($n \geq 5$, 线性相关系数 $r \sim 0.999$) 以及活化熵 ΔS^\ddagger , 下表列出了实验结果 (表从略)

1. $\text{CH}_3\text{OSO}_2\phi$ 作为底物的亲核取代反应几乎是纯的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 特性, 而且受进攻者为甲基中碳原子, $-\text{SO}_3\phi$ 又是极好的离去基团。故这样的反应作为亲核试剂的亲核性的标定反应是合适的。若采用活化能 E_a 而不是反应速率常数 k 作为亲核性标度实用上更为方便, 活化能越高, 亲核性越弱。即亲核性 $N_u = -E_a$ 。

2. 由于受攻击的甲基中 C 原子的位阻较小, 考虑到亲核试剂 ROH 中的 $-\text{R}$ 均系直链结构。另外由于 $-\text{R}$ 的改变引起的空间位阻的差异亦不大, 所以 ROH 亲核性的差异主要是由于 ROH 通过氢键的自身缔合作用所引起, 显然自缔合作用越强, 亲核反应性越弱, 由实验知, 四种醇的亲核性 ($N_u = -E_a$) 的次序为



这与醇的自缔合作用强弱次序刚好相反。

卤化物 (LiCl, LiBr, LiI) 和苯磺酸甲酯的 亲核取代反应

——亲核性和选择性溶剂化作用

赖国华 胡科诚* 金松寿

(杭州大学化学系)

本文研究苯磺酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{OSO}_2\phi$) 和 LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在 CH_3NO_2 , CH_3CN , DMF , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6 = \text{O}$ 中的亲核取代反应:



用 ZD-3 型自动电位滴定仪测定 X^- 的消耗量来跟踪反应进程。按二级反应动力学方程(1)

$$kt = [1/(a-b)] \ln\{[b(a-x)]/[a(b-x)]\} \quad (1)$$

处理实验数据均得一直线(线性相关系数 $r \geq 0.996$, $n \geq 7$), 用最小二乘法求得反应速率常数 k 值, 由不同温度的 k 值按 Arrhenius 方程求得实验活化能 E_a (线性相关系数 $r \geq 0.995$, $n \geq 4$) 和活化熵值。表 1 列出了实验测得的三个亲核取代反应的活化能 E_a 值。(表从略)

1. 考虑到过渡态分子中的 $-\text{OSO}_2\phi$ 基团极易离去, 所以 E_a 的值实际上由 X^- 的亲核进攻性决定。即 E_a 反映了 X^- 的亲核性。 E_a 越高, X^- 的亲核性越弱。

2. X^- 亲核性的强弱与溶剂对 X^- 的溶剂化作用有关, 溶剂化作用越好, 溶剂对 X^- 的牵制作用越强, 则亲核反应性越弱。特定的 X^- 在不同溶剂中其亲核性强弱次序, 反映了不同溶剂对 X^- 的溶剂化作用强弱的内情。

3. 不同溶剂中卤素离子 (Cl^- , Br^- , I^-) 亲核反应性次序为:

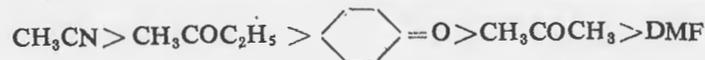
Cl^- 离子



Br^- 离子



I^- 离子



混合萃取体系的动力学反应机制研究*

於静芬** 吉 晨 熊毅钢

(清华大学化学工程系)

近年来,我们对一些新型单一和混合萃取剂体系的萃取动力学进行了研究,取得了某些有意义的结果。研究中发现了一些在动力学研究上值得重视的新型萃取体系。例如对 $Al(III)$ 的萃取, $D_2EHPA-H_2RPA$ (H_2RPA 为高碳链单烷基磷酸酯)与组成此混合萃取剂的单一萃取剂相比,具有萃取速率快,界面性能好等优点,这对萃取工艺的改进和新工艺的开发具有十分重要的意义,因此,对该混合萃取体系萃取动力学的研究很有价值。本文主要报导该体系萃取动力学反应机制的研究结果。

(一) 混合体系胶团化作用和界面特性的研究

为探索 H_2RPA 在萃取动力学中所起的作用,进行了各因素对胶团化作用和界面特性研究。研究结果发现: H_2RPA 有较强烈的胶团化倾向和较高的界面活性, H_2RPA 在正十二烷溶剂中形成反转胶束(得出了不同 $[D_2EHPA]$ 下界面张力 $\gamma-lg[H_2RPA]$ 的吸附等温线);混合体系存在着非胶束区(液液界面吸附区)和反转胶束形成区。

(二) 动力学反应机制类型

将在不同温度下测得的一系列一级反应的正、逆向反应速率常数(K_f, K_r)绘成 $\log K_f(K_r) \sim \frac{1}{T}$ 关系的 Arrhenius 图,求得了正、逆向反应的表观活化能($E_f, E_r, KCal/M$)分别为: $E_f=10.7, E_r=14.6$ (非胶束萃取体系), $E_f=5.6, E_r=8.9$ (胶束萃取体系),从而可认为非胶束萃取体系为化学反应控制机制,胶束萃取体系则是扩散和化学反应联合控制的机制。此外由搅拌强度等对萃取速率的影响试验的结果,也得到了同样的结论。

(三) 速率控制阶段的反应位置

通过界面积对反应速率的影响试验,界面吸附行为与萃取动力学关系的研究结果表明,非胶束萃取体系的控制反应发生在水相和有机相的两相界面上,其速率控制步骤为液液界面上协萃络合物的生成。已证实了胶束萃取体系是扩散和化学反应联合控制的机制,但控制因素之一——化学反应发生的区域又是如何呢,试验结果表明, H_2RPA 中烷基R的碳数愈小,pH值愈低, $[D_2EHPA]$ 愈大,临界胶束浓度(CMC)值相应就大,这就意味着愈难于形成胶束,而对 Al^{3+} 的萃取速率就相应慢些,因此,胶束形成的难易程度是决定萃取速率的重要因素,同时可认为胶束体系控制因素之一——化学反应发生的区域不是在液液界面上,而是在胶束相内部。

*国家自然科学基金资助项目

**联系人

以上非胶束萃取体系，并用两种动力学研究手段（恒界面池法和充分混合搅拌法）加以证实。

综上所述，通过萃取动力学研究表明， H_2RPA 作为萃取剂的反转胶束在萃取动力学中起了加速作用，而此加速作用是由于非胶束萃取体系转化为胶束萃取体系时，动力学反应机制发生了变化所致，但与通常所谓的“化学催化”具有根本不同的特点，它不仅起了表面浓集剂的作用，而且本身作为反应剂进入了最终萃合物。

在此基础上，我们进行了将此动力学研究成果用于实际的探索，结果表明，可利用非胶束和胶束萃取体系不同的动力学特征，采用不同的非平衡态萃取法，实现 Al^{3+} 与其他金属的分离。

芳香亚胺化合物与环戊二烯的 Azo-Diels

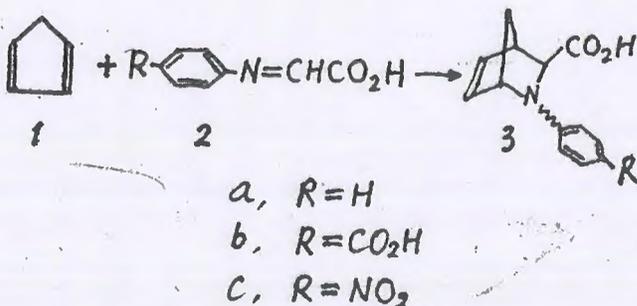
-Alder 反应动力学研究

黄锦珂 (中山大学化学系 广州)

王绍钊 (福建微生物研究所 福州)

伍宣池 (广东省测试所 广州)

1986 年 Paul A. Grico 等曾报导亚胺化合物 $RN=CH-CO_2H$ (R 均为烷基) 的 Azo-Diels-Alder 反应^[1]。本文选择了芳香亚胺化合物 $R-\text{C}_6\text{H}_4-N=CHCO_2H$ (苯胺缩乙醛酸 2a, 对羧基苯胺缩乙醛酸 2b, 对硝基苯胺缩乙醛酸 2c)。为亲双烯体, 研究了它们和环戊



二烯在避光下进行 Azo-Diels-Alder 反应, 得到三种加成产物 3-氮降冰片烯酸(3-Azonorbornene acid)。测定了这些加成物的物理性质, 通过元素分析及 IR、MS、¹HNMR 等波谱确定了它们的结构。

为了研究氮杂亲双烯体与双烯进行 Azo-Diels-Alder 反应的反应机理, 测定了对硝基苯胺缩乙醛酸与环戊二烯在两个不同的温度 ($36 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 及 $46 \pm 0.2^\circ\text{C}$) 及两种不同的溶剂内进行反应的反应速度, 动力学数据表明, 当环戊二烯大大过量时, 反应速度常数表现为假一级反应速度常数 k_1 ($36 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 以四氢呋喃做溶剂的 k_1 为 $2.20 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$; $46 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 四氢呋喃做溶剂的 k_1 为 $2.85 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$; 甲醇做溶剂的 k_1 为 $15.60 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$ 。)再用对硝基苯胺缩乙醛酸的浓度除 k_1 , 得到二级反应速度常数 k_2 ($36 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 四氢呋喃做溶剂的 k_2 为 $7.33 \times 10^{-6} \text{mol}^{-1} \text{S}^{-1}$; $46 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 四氢呋喃做溶剂的 k_2 为 $9.50 \times 10^{-6} \text{mol}^{-1} \text{S}^{-1}$, 甲醇做溶剂的 k_2 为 $52.0 \times 10^{-6} \text{mol}^{-1} \text{S}^{-1}$ 。)计算了反应的活化参数: 反应的活化能 ΔE_a 为 5.07kCalmol^{-1} , 活化焓 ΔH^\ddagger 为 4.46kCalmol^{-1} , 活化熵 ΔS^\ddagger 为 $-65.4 \text{CalK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。

从实验数据可知含氮杂原子的亲双烯体与环戊二烯进行 Azo-Diels-Alder 反应，具有较小的活化能与较大的负值活化焓 ΔS^* ，而且溶剂对反应速度的影响较小，这些事实说明对硝基苯胺缩乙醛酸与环戊二烯之间的 Azo-Diels-Alder 反应和一般碳碳亲双烯体与双烯的 Diels-Alder 反应相似，也是比较容易发生的以一步协同机理进行的环加成反应。

[1] Paul. A. Grieco et al, Tetrahedron Lett. 1986, 27, 1975.

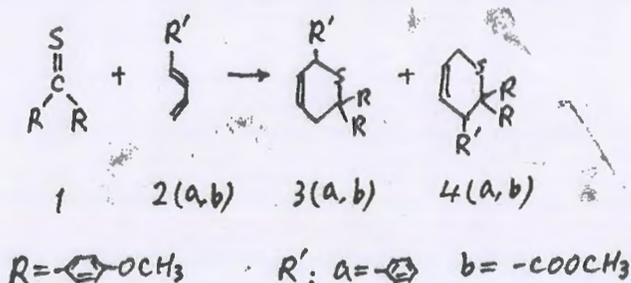
[2] J. Sauer et al, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 779.

4,4'-二甲氧基二苯硫酮与双烯化合物的 Diels-Alder 反应动力学溶剂效应的研究*

黄锦珂 叶林顺**

(中山大学化学系 广州)

4,4'-二甲氧基二苯硫酮与反-1-苯基-1,3-丁二烯, 反-2,4-戊二烯酸甲酯在 $60^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 通氮并避光进行 Diels-Alder 反应, 得到立体专一性加成产物 3 (占 95%), 产率接近于 100%。从反应活化参数看, 反应是按一步协同机理进行。^[1]



本文测定了在不同溶剂中, $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 通氮避光下上述反应的反应速率常数, 采用双烯浓度过量 20 倍以上, 用 UV-240 光谱仪跟踪硫酮的吸光度随时间的变化, 反应完成了 85%。用最小二乘法处理吸光度与时间的关系, 得到很好的直线关系, 从而得到假一级反应速率常数 K_1 。

硫酮与反-2,4-戊二烯酸甲酯在各种不同溶剂中反应的假一级反应速率常数 $K_1 \times 10^5$ (S^{-1}): 乙酸乙酯, 9.11; 氯仿, 12.7; 四氯化碳, 23.5; 正己烷, 4.95; 甲醇 4.00。硫酮与反-1-苯基-1,3-丁二烯的假一级反应速率常数 $K_1 \times 10^5$ (S^{-1}): 乙酸乙酯, 6.38; 氯仿, 6.29; 四氯化碳, 9.70; 正己烷, 2.91; 甲醇, 1.34。

再用双烯的浓度除 K_1 , 得到二级反应速率常数 K_2 , 硫酮与 2,4 戊二烯酸甲酯的二级反应速率常数 $K_2 \times 10^4$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$): 乙酸乙酯, 5.89; 氯仿, 8.21; 四氯化碳, 15.10; 正己烷, 17.9; 甲醇, 15.5。硫酮与反-1-苯基-1,3-丁二烯的二级反应速率常数 $K_2 \times 10^4$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$): 乙酸乙酯, 3.85; 氯仿, 4.39; 四氯化碳, 6.26; 正己烷, 7.90;

* 国家自然科学基金资助课题

** 联系人

甲醇, 8.41。

从实验数据表明: 1. 除甲醇外, 二级反应速率常数 K_2 随溶剂的介电常数增大而减小; 2. 不同极性的溶剂对反应速率常数影响很小, 它们之间的最大变化不超过 3 倍, 从溶剂对上述反应速率的效应, 进一步说明含硫杂质原子亲双烯体与双烯的 Diels-Alder 反应和 C-C 亲双烯与双烯的 Diels-Alder 反应相似, 他们也是按一步协同机理进行的。

[1] 4,4'-二甲氧基二苯硫酮与双烯化合物的反应

待发表

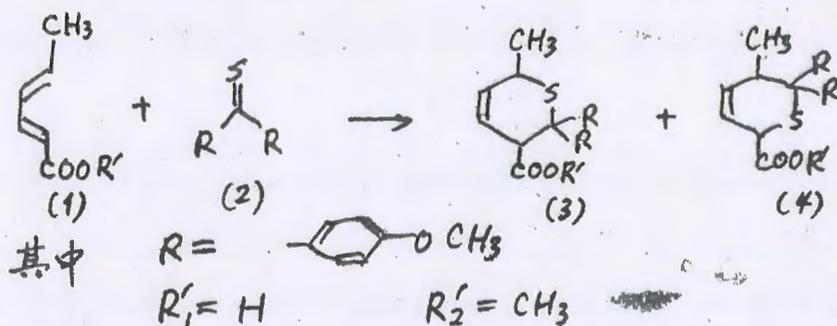
[2] J. Saver and R. Sustmann, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 779—807

4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮与山梨酸及山梨酸甲酯 的 Diels-Alder 反应动力学的研究*

黄锦珂 韦春梅**

(中山大学化学系 广州)

4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮与反-2,4-戊二烯酸甲酯在 $70^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 下进行 Diels-Alder 反应, 得到立体专一性的加成产物, 产率接近 100%^[1]。为了与只有单取代基的双烯和上述硫酮的 Diels-Alder 反应进行对比, 我们选择了在 1,4 位都有取代基的双烯—山梨酸及山梨酸甲酯进行研究。



在通氮, 抽真空封管, 避光的条件下, 用苯作溶剂, 用过量的山梨酸甲酯与 4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮反应, 得到了 77.5% 的加成产物。加成产物经红外光谱, 核磁共振氢谱及质谱的测定, 证明所得的主要加成物为 (4)。在加成物的重结晶提纯过程中, 发生可逆反应。

为了研究 4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮与山梨酸甲酯和山梨酸进行 Diels-Alder 反应的机理, 在 $70^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 、通氮、封管, 测定了它们的反应速率常数。所得数据以假一级对峙反应动力学方程进行处理, 得到较好的线性关系。由此计算出了它们的假一级对峙反应的平衡常数 K 及正向假一级反应速率常数 k_1 。再用双烯的浓度去除假一级反应速率常数 k_1 , 就得到相应的二级反应速度常数 k_2 。

其中山梨酸与硫酮的反应平衡常数 K 为 27.1 l mol^{-1} , 正向假一级反应速率常数 k_1 为 $2.74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 二级反应速度常数 k_2 为 $2.90 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 而山梨酸甲酯与硫酮的 K 为 18.9 l mol^{-1} , k_1 为 $2.09 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, k_2 为 $2.56 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 戊二烯酸与硫酮的 k_1 为 $1670 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, k_2 为 $1360 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

由所得的反应速率常数表明:

1. 在 1,4 位都有取代基的双烯对上述硫酮的加成反应比只有单取代基的双烯慢。这与 HMO 理论是相一致的。因为反-2,4-戊二烯酸甲酯与硫酮的反应是逆电子要求的 Diels-

Alder 反应, 山梨酸甲酯比反-2,4-戊二烯酸甲酯多了一个甲基, 起供电子作用, 使双烯的 LUMO 能量升高, 增大了双烯的 LUMO 与亲双烯体硫酮的 HOMO 的能级差, 不利于反应的进行。其次有双取代基的双烯位阻较大, 也不利于反应的进行。

2. 由于加成产物的位阻大, 加成物不稳定, 比较易于发生逆 Diels-Alder 反应, 而成为对峙反应。

[1] 4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮与双烯化合物的反应。待发表。

$[H^+]$ 对 $[Co(en)_2(etaH)]Br_3$ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 间电子转移反应速度的影响

刘锡兰 邱体孝

(四川师院化学系)

本文探索了氢离子浓度 $[H^+]$ 对 $[Co(en)_2(etaH)]Br_3$ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 间电子转移反应动力学性质 (包括表观速度常数 k_{obs} , 离子对形成常数 K_{os} 和电子转移速度常数 k_e) 的影响。

实验是用 UV-240 型自动记录分光光度计, 在产物 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的特征吸收峰 420nm 处, 测定反应体系随时间变化的吸光度值, 以所得数据计算 k_{obs} 。实验显示: 被研究反应的 k_{obs} 随 pH 值增大而增大。

当 $[Co(III)] \ll [Fe(II)]$ 时, 下关系式成立:

$$1/k_{obs} = 1/k_e \cdot K_{os} \cdot [Fe(II)] + 1/k_e$$

根据不同 $[Fe(II)]$ 时测得的不同 k_{obs} 数据, 借助上关系式, 可算得 k_{os} 和 k_e 。结果发现: 被研究反应的 k_{os} 和 k_e 随 pH 值增大而增大。

由于反应体系中存在有加合质子作用, 故不同 pH 时, 反应可能有以下两种不同的方式:

在 pH 较小时, $[H^+]$ 较大, 有利于配体加合质子作用, 反应物以 $[Co(en)_2(etaH)]^{3+}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 为主要存在形式。此两异电性等价配离子形成的离子对, 水化程度低, 不稳定, 易离解为原反应物配离子, 故 K_{os} 较小。由于离子对不稳定, 故两配离子间的电子转移步骤自然较难进行, k_e 也较小。

在 pH 较大时, $[H^+]$ 较小, 不利于配体加合质子作用, 反应物以 $[Co(en)_2(eta)]^{2+}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 为主要存在形式。此两配离子形成负二价离子对, 水化程度高, 稳定, 故 K_{os} 较大。离子对内两配离子间的电子转移步骤也因此较易进行, 故 k_e 也较大。

由上述可知, 因 pH 增大, 既有利于水化程度高的离子对形成, 使 K_{os} 增大, 又有利于离子对内的电子转移, 使 k_e 增大。故被研究反应显示出: 表观速度常数 k_{obs} 随反应体系 pH 值增大而增大的现象。

二硝基重氮酚在甲醇—水溶液中 光解反应动力学的初步研究

周名华 陈俊南 朱鹤荪

(北京理工大学化工系)

本文研究了二硝基重氮酚 (Diazodinitrophenol) 在甲醇—水溶液中的光解反应动力学。用反相离子对液体色谱方法测定不同反应时间光解反应液中二硝基重氮酚的含量。液体色谱条件如下: 固定相为 ODS 柱 (4×100mm), 流动相为 50% (V/V) 甲醇—水溶液中含 0.005mol dm⁻³ 四丁基溴化铵, 流速 0.5cm³min⁻¹, 紫外分光光度计, 波长 331nm。光解反应条件如下: 日光照度 500Lux, 温度分别为 23 和 2.5℃, 反应液中二硝基重氮酚的初始含量为 6~8mg dm⁻³。

实验表明: 二硝基重氮酚在甲醇—水溶液中的光解反应是一个复杂反应。光解反应液的色谱图说明除一个主要光解产物峰外, 随着反应时间的增长, 还会出现 1~2 个其它光解产物峰。如以光解反应液中的反应物含量为基准, 根据化学反应动力学的理论, 将所得数据用积分法处理, 发现此光解反应为准一级反应。按一级反应规律求得 23℃ 和 2.5℃ 时的反应速率常数分别为 0.204 和 0.112min⁻¹。根据 Arrhenius 公式, 利用上述二温度下的反应速率常数, 求得此光解反应的表现活化能 E_a 为 19.6KJmol⁻¹。

为了鉴定主要光解反应产物, 作者将光解反应液进行了薄层色谱分离。薄层色谱固定相是硅胶 G, 展开剂是乙醇、氨水和水的混合液, 其体积比为 71:17:12。光解反应液在薄层板上分为三层, 收集谱带最宽的上层物质, 用甲醇溶解过滤后, 其滤液进行真空浓缩, 所得的固体物质在 TSQ-45 型质谱仪上进行分析, 质谱分析数据表明主要光解反应产物是 2,4-二硝基酚。当甲醇—水溶液中二硝基重氮酚含量较高时, 在光解反应过程中, 可以观察到有气体析出。

超常价态过渡金属 Fe(VI) 研究 I ——停止流动法研究 K_2FeO_4 氧化乙醇胺的 动力学及机理

高 英 王之朴*

(河北大学化学系 保定)

本文用停止流动分光光度技术在 $pH=8.98\sim 10.70$ 范围内研究了高铁酸钾氧化乙醇胺反应的动力学及机理。结果表明：反应对高铁酸钾和乙醇胺均为一级，对 OH^- 为 -0.5 级；离子强度对反应速率没有影响。提出了一种包含有离子与分子间通过氢桥进行双电子转移的反应机理。

并由此导出了速率方程，此速率方程能圆满解释全部实验事实。并由此求得二级速率常数 $k=1.03\times 10^2\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{S}^{-1}$ ，与由实验得到的 $0.959\times 10^2\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{S}^{-1}$ 相当吻合。本文还给出了表观活化参数， $E_a=37.6\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $A=6.72\times 10^6\text{S}^{-1}$ ， $\Delta H^\ddagger=35.1\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta S^\ddagger=-123\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $\Delta G^\ddagger=71.8\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

超常价态过渡金属 Fe(VI) 研究 II

——高铁酸钾氧化乙醇酸钠的动力学及机理

高 英 王之朴*

(河北大学化学系 保定)

本文用停止流动分光光度技术研究了温度在 288~313K 和 pH=9.68~10.52 条件下, K_2FeO_4 氧化乙醇酸钠的反应动力学及机理。结果表明: 反应对 K_2FeO_4 和乙醇酸钠均为一级, 对 OH^- 为一个很小的负级数; 随 K_2FeO_4 初始浓度的增加, 反应速率有所降低; 体系有正盐效应; 反应能引发丙烯腈聚合。提出了一个分别由自由基参与和离子间通过氢桥进行双电子转移两种途径偶合而成的反应机理。

并由此机理可导出速率方程, 此速率方程可以圆满解释全部实验事实。由此求得的二级速率常数 $k=1.28\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{S}^{-1}$, 与从表观常数和 $[Gly^-]$ 实验得来的 $k=1.40\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{S}^{-1}$ 相当接近。本文还求得了各有关表观活化参数: $A=9.85\times 10^5\text{s}^{-1}$; $E_a=38.8\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger=-137\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger=36.3\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger=77.1\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

超常价态过渡金属 Fe(VI) 研究 III

——停止流动法研究 K_2FeO_4 氧化酒

石酸钠的动力学

高 英 王之朴*

(河北大学化学系 保定)

本文用停止流动分光光度技术研究了温度在 291~303K 和 pH=9.32~11.08 范围内高铁酸钾氧化酒石酸钠反应的动力学。结果表明:反应对高铁酸钾为 1/2 级;表观速率常数 $k_{1/2}$ 与 $[Tar^{2-}]^{-1}$ 的关系为不过原点的直线,并得到对 Tar^{2-} 为 0.15 级; $k_{1/2}$ 与 $[OH^-]^{-1}$ 的关系也为不过原点的直线,对 OH^- 表现为负的分数级;速率随 K_2FeO_4 初始浓度的增大而加快,且 $k_{1/2}$ 与 $[FeO_4^{2-}]^2$ 有线性关系;体系表现有正盐效应,并能引发丙烯腈聚合。

根据以上实验事实,可以推出该氧化还原反应的速率方程并由实验数据可以求得式中全部常数,由此可以算出不同 $[FeO_4^{2-}]_0$ 时的表观速率常数 $(k_{1/2})_{Calc}$, 与实验观察值规律一致。

本文还给出了有关活化参数: $E_a=29.1KJ \cdot mol^{-1}$; $A=3.09 \times 10^3 S^{-1}$; $\Delta H^*=26.7KJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S^*=-186J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $\Delta G^*=81.2KJ \cdot mol^{-1}$ 。很大的负活化熵和较小的频率因子,都说明反应过程中发生了多体碰撞并形成了由多个分子缔合的活化络合物。

超常价态过渡金属 Ag(III) 研究 IV

二过碘酸合银(III) 氧化果糖的动力学

谢恩海 梁晓军 王之朴*

(河北大学化学系 保定)

本文用停止流动分光光度法研究了温度在 288~308K 和 pH=12.00~12.70 范围内二过碘酸合银(III) (DPA) 氧化 D-果糖(S) 反应的动力学。实验结果表明: 反应对 DPA 是一级; 准一级速率常数 k 与 $[S]$ 的关系是不过原点的直线, 并且对 S 为 0.7 级; k^{-1} 与 $[OH^-]^{-1}$ 也是不过原点的直线关系, 对 OH^- 为 0.8 级; 配体浓度影响反应速率, k^{-1} 与 $[IO_4^-]^{-1}$ 也是直线关系且不过原点, 对 IO_4^- 也是 0.3 级; 该体系有正盐效应, 但不能引发丙烯腈聚合; 产物经鉴定是羟基乙酸根和 1,2,3 三羟基丁醛。

根据以上实验事实, 可以推测此氧化还原反应的速率方程, 此式可以解释全部实验事实, 并由实验数据可以算出式中全部常数

本文还给出了各活化参数 $E_a=65.9\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A=1.26\times 10^{10}\text{S}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger=63.4\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger=-59.4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger=81.1\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

超常价态过渡金属 Ni(IV) 研究 II

——停止流动法研究 Ni(dmg)₃²⁻ 氧化巯基乙醇 的动力学及机理

梁晓军 王之朴*

(河北大学化学系 保定)

本文用停止流动分光光度技术研究了酸性条件下 (pH=4.31~5.19) 和 298~308K 时, 三(二甲基乙二肟)合镍(IV) 配离子氧化巯基乙醇的反应动力学及机理。结果表明: 反应对 Ni(dmg)₃²⁻ 为一级; 对 RSH 和 H⁺ 均为 0.2 级; 表观速率常数 k_{obs} 与 [RSH] 和 [H⁺] 的关系均为不过原点的直线; 体系有正盐效应, 并能引发丙烯腈聚合。提出了有自由基参与的单电子转移反应机理。

由以上机理可以导出以 [Ni(dmg)₃²⁻] 降低为标志的速率方程:

$$-\frac{d[\text{Ni(dmg)}_3^{2-}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ni(dmg)}_3^{2-}]$$

式中 k_{obs} 为准一级速率常数

$$k_{\text{obs}} = 2k_6K_H[\text{H}^+][\text{RSH}] + 2k_3K_HK_W$$

此速率方程可以圆满解释全部实验事实。并求得关键速率常数 $\bar{k}_3 = 76.63 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{k}_6 = 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

本文还求得了各有关表观活化参数, $E_a = 66.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 4.83 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 63.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -49.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 78.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

H-L-H 型 Cl+HCl 反应的 TST-CEQ 计算

居冠之

(山东大学化学学院 理论化学研究室)

陈德展

(山东师范大学 化学系)

本文用 Bowman 和作者之一, 共同提出的 TST-CEQ 方法 (见 J. Phys. Chem., 86, 2232, 1982), 计算了 Cl+HCl(v) 选态反应的反应截面 $Q_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$ 、选态速度常数 $k_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$ 和热速度常数 $k_{(T)}^{\text{TST-CEQ}}$ 。其计算结果表明: 在给定的总能量下, 反应物 HCl 的振动量子数 v 越大, $Q_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$ 越小; 但在给定的温度下, HCl 的 v 越大, $k_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$ 越大, 其选态速度常数 $k_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$ 属首次性计算, 尚未见有文献报导, 热速度常数 $k_{(T)}^{\text{TST-CEQ}}$ 与 Truhlar 的 VTST(变分过渡态理论) 的计算结果以及 Schatz 的 CSDW 方法的计算结果相近。

值得指出的是: 我们在含阱的势能面上, 用量子力学的方法, 计算该反应体系的一维反应几率 $P(E, V)$ (选态反应几率) 随总能量 E 的变化, 其计算结果较之该反应在无阱(有垒) 势能面上的量子力学计算, 其动力学行为明显不同: 反应的阈能变大, 动力学共振现象加强, 这进一步证明了动力学共振与过渡区的束缚结构有关。

用上述的反应几率 $P(E, V)$, 作进一步的三维计算时, 所得到的选态反应截面 $Q_{(T,v)}^{\text{TST-CEQ}}$, 似乎动力学共振现象不明显了 (这主要是在三维计算中, 考虑了转动态的结果), 这与 Schatz 的计算结论相符。但 Persky 等人的三维经典轨迹计算结果却表明: 微分反应截面有动力学共振现象, 故在三维空间中该反应体系是否存在动力学共振, 尚难确定, 有进一步做三维精确量子计算的必要。

变分过渡态理论对 $\text{H}+\text{H}_2$ 及其同位素 选态反应的研究

居冠之 杨玉伟 邓从豪

(山东大学化学学院 理论化学研究室)

近来,对化学反应瞬时中间体及过渡态的直接光谱观测受到了化学界的极大关注,如 Polanyi 等曾观测了某些反应过渡态的吸收和发射光谱,也曾对过渡态构型下的电子光谱作了理论计算。涉及到过渡态的束缚振动运动的实验研究虽还未见到,但据 Polanyi 观察到 HD_2^* 过渡态真实存在的报导,可将过渡态作为超分子实体,研究反应过程中选择性地激发过渡态的束缚振动模吸收能量与反应性的关系。预言如何通过选择性地激发过渡态超分子的束缚振动模式来控制反应、利用反应的可能性。

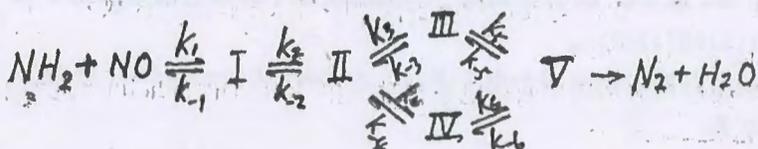
本文将选态速度常数的计算,推广到可任意指定反应物、过渡态的振动激发态,用我们推广的变分过渡态理论程序,计算了 $\text{H}+\text{H}_2(v)$ 及其同位素经过不同振动激发态时,一系列反应的速度常数。将其计算结果与实验比较,发现弯曲振动激发与实验较符合,首次得到在给定能量时,过渡态的弯曲振动模激发比其对称伸缩模激发更有利于反应进行,这与化学模型的直观形象是一致的。计算结果还表明: $\text{DH}(v=1)+\text{H} \xrightarrow{V_{1n}^{\text{GT}}(1,0,0)} \text{H}_2+\text{D}_2$ 的速度常数比 $\text{HD}(v=1)+\text{H} \xrightarrow{V_m^{\text{GT}}(1,0,0)} \text{HD}+\text{H}$ 的速度常数小,即 H 从 D 的一端接近 DH 易于反应。而对 $\text{DH}(v=1)+\text{D}$ 来说, D 从 H 一端进攻 HD 易于反应。这似乎说明:以对称的方式接近比不对称方式接近更有利于反应。

NH₂+NO→N₂+H₂O 反应的理论动力学与热力学研究

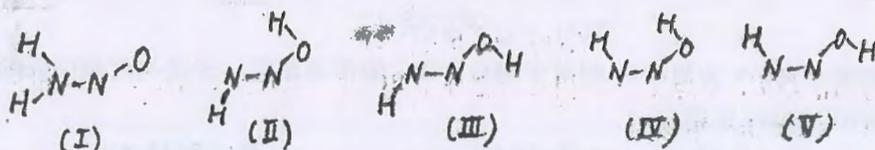
居冠之 刘长剑

(山东大学化学学院 理论化学研究室)

标题反应的机理，颇受量子化学界、动力学界的重视，A. Whyte 用量化从头算方法，在 6-31G/MP₂(MP₄)的水平上给出了下面的机理：(见 C. P. L., 135, 269 1987)



其中 I 至 V 分别表双分子复合物的不同构型：



L. F. Phillips 将此机理作了简化^[2]，只考虑 II→III→V，舍去了 II—IV—V 支路。由于前一支路上两个垒势高度之和为 205.56KJ/mol，后一支路上两个垒势高度之和为 221.89 KJ/mol，两者可谓较接近，仅差 3KCal/mol，故我们认为这样取舍不合适，有必要做进一步的动力学、热力学计算。

也在 Whyte 量化计算的基础上，我们做了完整机理的计算。其结果表明：由反应物到产物是热力学上允许的。在 100~1000K 范围内，两支路的速度常数比为 6—1.5。在 450K 时，其比值为 2.2。我们考虑两支路的总反应速率常数较 Phillips 的更接近实验结果，证实了我们前面的分析。Phillips 的近似是不能令人接受的。

由此算例，人们应当接受一教训：不能单从量化计算的反应势垒大小去判断反应性。速率常数不仅与活化能而且与 A 因子有关。为避免量化计算确定反应机理的片面性，最好对反应机理的每一步做一下理论动力学和热力学计算，以确定其机理的可能性和现实性。

原子—双原子分子碰撞电离反应截面的理论研究*

蔡政亭

(山东大学理论化学研究室)

$A+BC \rightarrow A^++BC^-$ 或 $A+BC \rightarrow A^-+BC^+$ 型碰撞电离反应是重要基元化学反应类型之一。由于这类反应至少涉及到两个电子态势能面, 理论处理比较复杂。本文采用量子散射方法, 得到了 $A+BC$ 碰撞电离反应截面的解析表达式。其中, 平动自由度采用经典的匀速直线轨迹近似, BC 和 BC^- 的共价和离子构型的双原子作用势函数采用了邓从豪公式 (山东大学学报1, (1957)162)。

只考虑共价构型和离子构型两个电子态时, 在 Born-Oppenheimer 近似下, $A+BC$ 体系的 Hamiltonian 为

$$H = \begin{pmatrix} T_R + T_r + V_0(R, r) + H_{00}(R, r) & H_{01}(R, r) \\ H_{10}(R, r) & T_R + T_r + V_1(R, r) + H_{11}(R, r) \end{pmatrix} \quad (1)$$

这里, R, r 分别为平动坐标和振动坐标 (暂不考虑转动自由度), 假设平动自由度可作经典处理, 即

$$R(t) = \sqrt{b^2 + (vt)^2} \quad (2)$$

这里, b 为瞄准距离, v 为原子 A 相对于靶分子 BC 的平动速度。于是与时间相关的其它自由度的 Hamiltonian 矩阵为

$$H = \begin{pmatrix} T_r + V_0(R(t), r) + H_{00}(R(t), r) & H_{01}(R(t), r) \\ H_{10}(R(t), r) & T_r + V_1(R(t), r) + H_{11}(R(t), r) \end{pmatrix} \quad (3)$$

设 $V_i(R(t), r) = v_i(r) + V_i(R(t))$, $i=0, 1$ (4)

并且以 $v_i(r)$ 为势函数的靶分子 BC 的本征值问题可以精确求解, 即

$$[T_r + v_i(r)]\phi_m^i(r) = \varepsilon_m^i \phi_m^i(r), \quad i=0, 1 \quad (5)$$

于是, 问题

$$[T_r + v_i(r) + V_i(R(t))]\psi_i^i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^i(r, t) \quad (6)$$

可有精确解

$$\psi_i(r, t) = \phi_m^i(r) \exp \left\{ -i \int_0^t [\varepsilon_m^i + V_i(R(t'))] dt' \right\} \quad (7)$$

反应体系的含时 Schrödinger 方程

$$H\Psi(R, r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, r, t) \quad (8)$$

的总波函数 $\Psi(R, r, t)$ 可以 $\psi_i^i(r, t)$ 为基作展开

$$\Psi(R, r, t) = \sum_{m=1}^N a_m(t) \begin{pmatrix} \psi_m^0(r, t) \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{n=1}^N b_n(t) \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_n^1(r, t) \end{pmatrix} \quad (9)$$

将 (9) 式代入 (8) 式, 可以得到展开系数 a_m, b_m 满足的耦合微分方程

$$i \begin{pmatrix} \dot{\underline{a}} \\ \dot{\underline{b}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{F}(t) & \underline{A}(t) \\ \underline{A}^+(t) & \underline{G}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{b} \end{pmatrix} \quad (10)$$

类似 C. Evers (Chem. Phys., 21, (1977)355), 取近似势函数

$$\begin{cases} V_0(\mathbf{R}) = 0 \\ V_1(\mathbf{R}) = \Delta E - \frac{1}{R} \\ H_{00}(\mathbf{R}) = H_{11}(\mathbf{R}) = 0 \\ H_{01}(\mathbf{R}) = H_{10}(\mathbf{R}) = C_1 e^{C_2 R} \end{cases} \quad (11)$$

与 C. Evers 不同的是, 对 $v_i(\mathbf{r})$, 本文取邓从豪公式, 即

$$v_i(\mathbf{r}) = -D^i \left(\frac{\beta_i}{e^{a_i r} - 1} \right) \left(2 - \frac{\beta_i}{e^{a_i r} - 1} \right), \quad i = 0, 1 \quad (12)$$

于是, (10) 式化作

$$i \begin{pmatrix} \dot{\underline{a}} \\ \dot{\underline{b}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \underline{A}(t) \\ \underline{A}^+(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{b} \end{pmatrix} \quad (13)$$

其中

$$\begin{cases} A_{mn}(t) = C_{mn} \omega_{01}(t) e^{if(t)} \\ \omega_{01}(t) = C_1 e^{-C_2 \sqrt{b^2 + (vt)^2}} \\ f(t) = -(\Delta E + \epsilon'_m - \epsilon'_n) t + \ln \left\{ \frac{vt}{b} + \left[1 + \left(\frac{vt}{b} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \\ C_{mn} = \langle \phi_m^0(\mathbf{r}) | \phi_n^1(\mathbf{r}) \rangle \\ m = 1, 2, \dots, N; \quad n = 1, 2, \dots, N \end{cases} \quad (14)$$

在酉变换下, (13) 式的解矩阵表为

$$\underline{U} = \exp \left\{ -i \begin{pmatrix} 0 & \underline{Q} \\ \underline{Q}^T & 0 \end{pmatrix} \right\} \quad (15)$$

其中
$$Q_{mn}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} A_{mn}(t) dt = 2C_{mn} \int_0^{\infty} \omega_{01}(t) \cos[f(t)] dt \quad (16)$$

最后得到态-态反应截面

$$\sigma_{m \rightarrow n}(\nu) = 2\pi \int_0^{\infty} |U_{mn}^{01}|^2 b db \quad (17)$$

Cl+HCl 碰撞的振动去激研究

陈 德 展*

(山东师范大学化学系)

居 冠 之

(山东大学化学学院)

在动力学以及化学激光领域中, 振动激发的分子与原子的碰撞是一类很重要的传能速率过程。而振动激发的 HCl 与 Cl 原子的碰撞去激在化学激光中具有重要作用。一般而言, 对于碰撞去激的研究大都着眼于非反应碰撞对, 如, 分子与惰性气体原子碰撞; 在化学反应势能面上的碰撞去激则研究较少。

前不久, 我们用量子散射方法, 用一个有浅阱的势能面, 对反应



作了一维共线量子计算。本文报告反应的和非反应非弹性几率以及一维态速度常数, 并探讨 Cl+HCl 碰撞对在化学反应势能面上的振动去激过程。

为便于表述, 先说明所用符号的意义, $P_{\nu\nu'}^R$ 表示从振动态 ν 到 ν' 的非弹性反应几率, $P_{\nu\nu'}^N$ 表示 ν 到 ν' 的非弹性非反应几率。主要结果如下:

1. 就数值而言, 反应和非反应非弹性几率都很小, 最大的非弹性跃迁几率小于 0.1。跃迁几率强烈地依赖于跃迁始终态的振动量子数。由计算结果, 我们总结出下列公式

$$P_{\nu\nu'} \approx 10^4 \nu P_{\nu\nu''} (\Delta\nu = \nu - \nu'', \nu' > \nu'')$$

2. 两个通道跃迁几率随能量都呈现剧烈振荡, 并且振动态升高, 振荡加剧。在整个计算能量范围内, 总的说来, 反应和非反应散射几率相差不大, 说明了在 Cl 与 HCl 碰撞去激过程中, 反应和非反应去激过程都是一种有效的机理。

我们按下列公式计算了态速度常数

$$k_{\nu\nu'}(T) = (2\pi\mu kT)^{-1/2} \int_{\epsilon_{\nu'}}^{\infty} P_{\nu\nu'}(E) \exp[-(E - \epsilon_{\nu'})/kT] dE$$

数值积分是用 B-样条插值求得。

3. 由速度常数的阿伦尼乌斯图知, 反应速度对温度的变化更加敏感。非反应速度的敏感程度较差。

4. 对同一跃迁, $\nu \rightarrow \nu'$, 而言, 相同温度时, 非反应速度大于反应速度, 常温时差别更大。

总之, 通过上述结果可以看出, 低温, 低能对非反应去激有利, 增加能量或升高温度有利于反应。

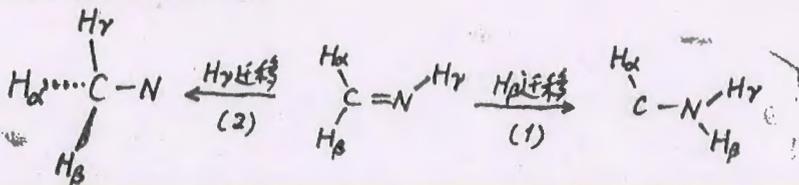
CH₃N 势能面上重排反应的动力学研究

陈彬 赵成大 傅强 林宪杰

(东北师范大学化学系, 长春)

化学组成为 CH₃N 的分子体系含有如下三种分子结构: 氮甲基 (H₃C—N)、甲亚胺 (H₂C=NH) 和氨基卡宾 (HC—NH₂)。其中, 甲亚胺作为甲基叠氮热解反应在 770K 的反应产物已得到实验确定^[1]。而氮甲基和氨基卡宾分子则由于不稳定^[2]还难以得到实验上的确定, 但作为不稳定的反应中间体^[3]却经常被用来解释和讨论许多反应的发生机制。

从化学直观上看, 氮甲基和氨基卡宾分子可分别由甲亚胺分子中 N 端和 C 端上的氢原子向另一端的迁移而得到, 即:



本文采用 Fukui^[4] 定义的内禀反应坐标法 (IMSPAK 程序、RHF/4-31G 基组) 对上述反应过程进行了微观反应动力学解析。确定了过渡态结构、反应势能曲线, 得到了活化能、活化熵、频率因子和反应热等物理量。



图1. 过渡态的优化几何和总能量、键长为 Å, 键角为度, 能量为 Hartree

表1 反应性指数的比较

参数 \ 反应	H _β 迁移	H _γ 迁移
活化能 (KJ/mol)	427.227	357.329
反应热 (KJ/mol)	123.488	295.270
频率因子 A _∞ (sec ⁻¹)	1.712 × 10 ²⁴	1.923 × 10 ²⁴
活化熵 (KJ/mol·K)	7.011 (1300K)	7.977 (1300K)

结果表明: (1) 在 H_γ 迁移反应中, 过渡态在几何构型、总能量和反应坐标上都与 TS₂ 非常接近。也就是说, 氮甲基分子只要发生分子结构的微小重排就可以到达过渡态

从而转化为甲亚胺分子。这可能是氮甲基分子极不稳定的一个主要因素。(2) 活化能对 H_r 迁移反应过程有利, 而活化熵对这两个反应过程的影响则基本上是等同的。因此就 Arrhenius 速率公式而言, H_r 迁移反应过程比 H_b 迁移反应过程容易实现。

[1] Bocke H., Dammel, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 504, 1987

[2] Scriven, E. F. V., "Azides and Nitrenes", Academic Press, New York, 1984

[3] Memanus, S. P.M., "Organic Reaction Intermediates", Academic Press, New York, 1973, P127.

[4] Fukui, K., *J. Phys. Chem.*, 74, 4161, 1970

甲亚胺脱氢和异构化反应的模式选择研究

赵成大 陈彬 傅强

(东北师范大学化学系)

近年来,在化学反应的微观动力学领域出现了激光诱导和控制化学反应的新技术^[1]。激光可以使分子中的任一振动量子态活化,但只有与反应坐标相对应的振动量子态被活化时,模式选择化学反应才能发生。因此,为了实现模式选择化学反应就必须首先弄清反应物分子中的哪一振动量子态与可能的反应坐标相联系。

以 Fukui^[2]提出的内禀反应坐标概念为基础的反应路径解析学为在理论上解决这一问题提供了可能。在反应的势能面上,从过渡态向反应物和产物转变的 IRC 下降确定了体系势能的最陡下降曲线,并且它很自然地把反应坐标与反应物中的振动量子态联系起来。反过来说,这个特定的振动量子态就规定了从反应物到过渡态的起始方向,并且挑选了一条有利的途径。

本文采用量子化学从头计算方法 (IMSPAK 程序、RHF/4-31G 基组) 对甲亚胺的所有可能的单分子反应途径进行了微观动力学解析。结果表明甲亚胺 1,2-脱氢、1,1-脱氢、向氨基卡宾异构化、向氮甲基异构化以及自身可逆转变的反应坐标 (IRC) 分别与甲亚胺分子中 =NH 基伸缩振动、=CH₂ 基对称伸缩振动、1491cm⁻¹ 的变形振动、1301 cm⁻¹ 的面外变形振动以及 1192cm⁻¹ 的变形振动模式相对应。

沿反应途径各正则坐标的频率变化表明: 在甲亚胺 1,2-脱氢和向氮甲基转化的 1,2-H 迁移反应途径上都存在着正则坐标间的强烈振动耦合,而在其余三条反应途径上,各正则坐标基本上是独立变化的。

[1] Reddy, K. V., Berry, M. J., Chem. Phys. Lett., 66, 223, 1979.

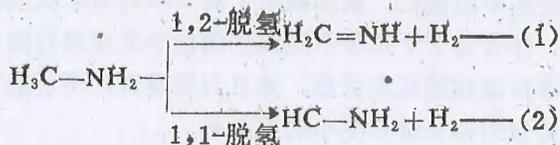
[2] Fukui, K., J. Phys. Chem., 74, 4161, 1970.

甲胺脱氢反应的动力学研究

傅 强 陈 彬 赵成大

(东北师范大学化学系)

作为两种重要的有机反应中间体, 甲亚胺和氨基卡宾的化学反应性引起了人们的极大研究兴趣^[1]。从化学直观上看, 它们可由甲胺的脱氢反应得到, 即:



本文采用内禀反应坐标法^[2]对上述反应途径进行了微观动力学解析, 并就得到的反应途径进行了模式选择化学反应的研究。

采用 IMSPAK 程序 (RHF/4-31G 基组) 求得两条反应途径上的过渡态结构。可见, 在 1,2-脱氢反应途径上存在着氢原子从 C 端向 N 端的 1,2-H 迁移过程, 而在 1,1-脱氢反应途径上则存在一个分子的内旋转过程。

表 1 (略) 给出了甲胺 1,2- 和 1,1- 脱氢反应过程中活化能、反应热、活化熵和频率因子的比较。从中可见, 1,1- 脱氢反应过程比 1,2- 脱氢反应过程容易实现。但由于这两个反应过程的活化都很高, 因此由甲胺脱氢来生成甲亚胺和氨基卡宾是不可能的。

甲胺 1,2- 和 1,1- 脱氢反应的反应坐标 IRC^1 和 IRC^2 分别与甲胺分子中 1438 和 1057 cm^{-1} 的两个变形振动模式相联结, 在反应途径上都存在的与甲基对称伸缩和 $-\text{NH}_2$ 基角伸缩相对应的两个正则坐标间的振动耦合无助于反应方式的选择。而在 1,2- 脱氢反应途径上存在的与甲基反对称伸缩和甲基摇摆振动相对应的两个正则坐标间的振动耦合却有助于 1,2- 脱氢方式的选择

[1] Memanus, S. P. M., "Organic Reaction Intermediates", Academic Press, New York, 1973, P127

[2] Fukui, K., J. Phys. Chem., 74, 4161, 1970.

广义动力学方程

王 强

(天津化工局职工大学)

本文关于物理变化和化学反应进程中的基本特征作了比较并利用所建立的反应单元概念,提出了一个关于化学反应速率的假设,从而推出了对于不同化学反应体系具有普遍意义的动力学方程。应用此式,作者对于十几种不同类型的化学反应进行回归模拟分析^[1],结果表明,本方程均能够非常好地描述反应进程,并且与所验算的所有的原反应类型的动力学方程相比,结果均具有更强的相关性和更小的方差和。

对于一个化学反应体系,化学反应的发生可以认为是体系中“反应单元”间的排布发生了变化,而反应单元本身的结构并没有任何变化,当然这里的反应单元并不是通常所指的原子、分子单元,一种特定的反应单元对应着特定的化学反应,这些结构一定的微小的反应单元间的结合方式发生的变化,导致了体系熵的增加。用反应单元作为体系中的基本单位来考虑一个化学反应体系,无异于讨论一个物理变化体系。在此,作者假设:对于不受外界影响的化学反应体系,其反应速率与体系中“反应单元”的分布几率存在着反比关系。

即

$$r = k^* / W$$

r 为反应速率, W 为反应单元的分布几率, k^* 为常数。

$$W = N_1 / C \prod_{i=1}^P n_i!$$

令

$$\begin{aligned} F &= \prod_{i=1}^P n_i! \\ &= \prod_{k=0}^{P-1} (n+k\delta)! \\ &= n! \prod_{k=1}^{P-1} [(n)_{k\delta+1} \cdot (n-1)!] \\ &= n! \prod_{k=1}^{P-1} \left[\frac{\Gamma(n+1+k\delta)}{\Gamma(n+1)} \cdot n! \right] \\ &= (n!)^P (n+1)^{\frac{1}{2}P(P-1)\delta} \\ &= (2\pi)^{\frac{P}{2}} n^{Pn + \frac{1}{2}P(P-1)\delta - P} \exp(-pn) \cdot [1+r(x)] \\ &\xrightarrow{r(x) \rightarrow 0} (2\pi)^{\frac{P}{2}} n^{Pn+B} e^{-Pn} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} r &= (k^* \cdot C / N_1) \cdot (2\pi)^{\frac{P}{2}} n^{Pn+B} e^{-Pn} \\ &= k' (2\pi)^{\frac{P}{2}} n^{Pn+B} e^{-Pn} \end{aligned}$$

其中 P, B, k' 为常数, n 为单位体积内反应单元之数目。由于 n 与单位体积内反应物的粒子数存在正比关系, 故有下式^[2]:

$$r = k(2\pi)^{\frac{p}{2}} n^{p+b} e^{-E_n} \quad (I)$$

由于没有涉及到化学反应的类型及其机理, 所以此方程对于化学反应体系具有普遍性。

作为一个特例, 当 $p=0$ 时, 方程 I 简化为:

$$r = kn^b$$

此式所描述的即简单反应的动力学方程。

应用 I. 酶催化反应

对苯二甲酸的微生物降解酶催化反应的研究。用方程 I 对实验值的拟合, 在所有温度条件下其相关系数均在 0.999 以上。

应用 II. 乙烯-1 的异构化反应

用方程 I 对实验值的拟合, 在所有温度条件下, 其相关系数均在 0.999 以上。

应用方程 I 对高聚物的降解反应, 三氟甲基次氟石与六氟丙烯的热反应等十二种不同类型的化学反应进行了实际验算, 结果表明, 方程 I 均能够非常好地描述所有这些不同类型的反应, 并且其模拟相关系数均在 0.99 以上。所以说, 本方程对于化学反应体系具有普遍性和准确性。

[1] 赵学庄, 化学反应动力学原理, 上册 P117~124 高教出版社1984。

[2] William H. Beyer, CRC Standard Mathematical Tables, CRC Press, Florida 1981 26th Edition

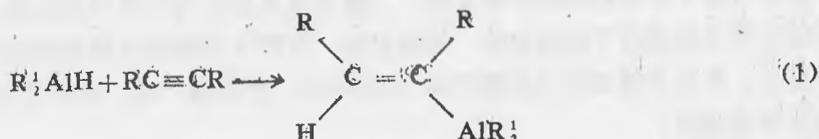
乙炔与氢化铝加成反应的反应路径解析

苏忠民 黄敬安 赵成大

(东北师范大学化学系)

有机铝试剂与双键、叁键化合物的加成反应在有机合成上具有十分重要意义。对于铝氢键与碳碳不饱和键 ($C=C$ 、 $C\equiv C$) 的加成反应机理和动力学研究一直为人们所重视。但由于(a)纯的、未溶的氢化铝是高聚的和不可溶的, (b)通常制备的氢化物在醚中不是游离的等等原因, 给反应机理和动力学的实验研究带来一定困难。所以通过量子化学理论计算, 对氢化铝机理进行分子反应动力学研究则不仅具有理论上意义, 同时对实验的指导作用也是较大的。

对于反应:



简化 R^1 、 R 为 H , 进行基于内禀反应坐标 (IRC) 的反应路径解析, 清晰给出反应的微观反应动力学图像, 为讨论微观反应机理提供了大量信息。并利用微扰分子轨道理论, 对反应路径上的过渡态的形成予以讨论。全部计算采用 RHF/3-21G 基组的 ab initio 程序。

根据沿反应路径的能量曲线、几何构型变化曲线, 可以得到反应过程是乙炔和氢化铝首先形成一个分子复合物, 使体系能量略有降低, 这个复合物经过过渡态, 最后到达产物。由反应物到过渡态的能垒 $\Delta E_R = 55.77 \text{ KJ/mol}$, 比实验估计值高; 逆反应的能垒 $\Delta E_P = 241.29 \text{ KJ/mol}$; 反应(1)的生成热 $\Delta H = 185.52 \text{ KJ/mol}$ 。整个反应过程中, 起决定性作用的几何构型变化主要经历如下几步: (1) r_{Al-C_1} 的缩短, (2) $r_{H_1-C_2}$ 的缩短, (3) r_{Al-C_1} 的缩短, (4) $\angle AlC_1C_2$ 的增大。反应以协同的方式进行, 但不是同步完成的。通过路径解析, 看到各点上何者对变化的影响较大、起主要作用, 这为实验提供了具体的信息。

根据沿反应路径的电荷变化曲线, AlH_3 和 $HCCH$ 之间在反应过程中经历了施、受体改变。随 AlH_3 向 $HCCH$ 的趋近, $HCCH$ 首先作为略失电荷的电子施体, 随着 TS 的形成, 则又变为电子受体, 且得到的电荷量急剧增大。可能这种反应的微弱亲电性和强烈的亲核性的双重存在决定了此类反应的特殊性质。

前线分子轨道分析表明: TS 的 HOMO 由 AlH_3 的 HOMO 和 $HCCH$ 的 HOMO、LUMO 的线性组合构成。

表面反应的位能面研究

周 睿* 刘红卫

(成都科技大学应用化学系)

滕礼坚

(四川大学 720 所)

本文采用改进的 LEPS 势描述气相原子—催化剂表面间相互作用。通过求解广义本征方程，计算了 $H_2 + NW(001)$ 表面反应的位能面。在 $W(001)$ 表面孔位吸附有 N 原子的条件下， H_2 分子以五种不同的特定方式趋近于 $W(001)$ 表面，并且与表面吸附的 N 原子发生作用。通过位能面和反应途径的计算表明：

H_2 分子以平行接近表面方式对于表面反应有利；表面反应过程包括 H_2 分子的吸附状态下的分子解离，H 原子的表面扩散，表面吸附的 H 原子与 N 原子反应形成气相或表面吸附的 NH 分子。

另外，本文分析了计算方法的合理性与可行性。

$H_2 + Cl_2$ 反应的准经典轨迹研究

周 鲁* 邓 风

(成都科技大学应用化学系)

本文采用准经典轨迹方法, 计算了 H_2 分子振动量子数为 0, 2, 4; 转动量子数为 0, 10, 20, 30; Cl_2 分子振动和转动量子数为 0; 碰撞参数为 1, 3, 5, 7, 9 a.u.; 质心相对平动能为 1.22, 2.48 eV 条件下的反应几率和反应截面。

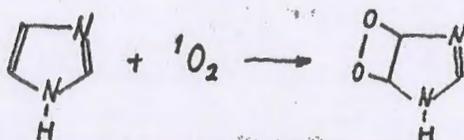
计算结果表明: 在上述反应条件下, 产物为 $H_2 + Cl_2$, $2HCl$, $H_2 + 2Cl$, $HCl + H + Cl$, $HCl_2 + Cl$, $H_2Cl + H$ 。在基态振动态条件下, 原子反应机理占有优势; 在激发态振动条件下, 双分子反应机理为动力学禁阻; 随转动态激发, 产物从 $HCl + H + Cl$ 转变为 $H_2 + Cl$; 平动能的大小直接影响产物生成几率, 在低平动能时, 各种产物几率趋于平均, 在高平动能时, 产物几率集中于少数通道。

咪唑与单线态氧1,2-加成反应机理的研究

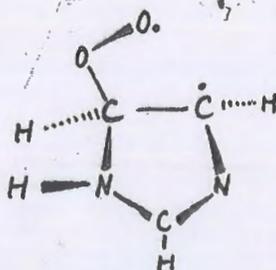
马思渝 丁燕波 傅孝愿

(北京师范大学化学系)

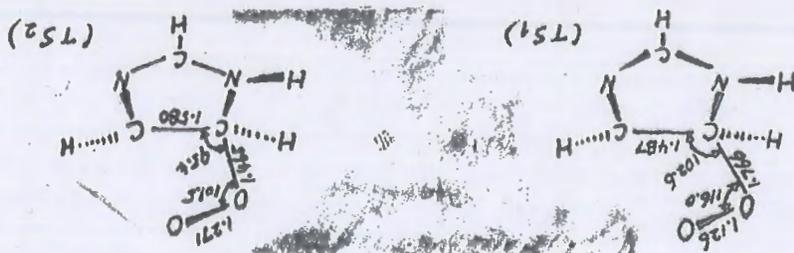
咪唑为组胺等具有生理活性物质的母体化合物, 研究咪唑与单线态氧的反应对了解这些活性物质光敏氧化反应机理具有重要意义。本文用 M. J. Dewar 等半经验分子轨道方法 Austin Model1 (简称 AM1)^[1] 辅以 Berny 梯度优化方法^[2] 研究了咪唑与单线态氧的 1,2-加成反应:



首先, 我们利用非限制性开壳层的 UAM1 方法在反应势能面上优化得到单重态和三重态的双自由基中间体, 二者构型差别不大, 三重态的能量比单重态的能量仅低 3.12KJ/mol。其结构示意图如下:



接着, 我们对咪唑、单线态氧、1,2-加成产物的单重态和三重态进行了几何构型的优化, 发现三重态产物的能量比单重态产物能量高 185.60KJ/mol。在此基础上, 我们分别用逐点优化方法和线性同步变换^[3] 方法得到两步反应的过渡态 TS₁ 和 TS₂, 并用振动分析对两个过渡态进行了证实。它们的活化位垒分别为 39.23KJ/mol 和 150.50KJ/mol。其构型如下 (键长 Å, 键角度):



从以上计算结果可知，由于三重态中间体的能量比单重态中间体能量稍低，在反应达到单重态中间体后可能存在系间窜越而到达三重态中间体（自旋反转），但是由于三重态产物的能量大大高于单重态产物的能量，甚至比单重态 TS_2 能量还高 83.81KJ/mol ，经由三重态中间体而到达产物的可能性不大。

由此可以结论，咪唑与单线态氧 $1,2$ -加成反应是经由单重态双自由基中间体的分步反应机理。

[1] M. J. S. Dewar et al., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.

[2] H. B. Schlegel, J. Comput. Chem. 3 (1982) 214.

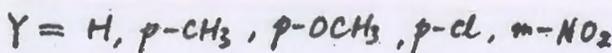
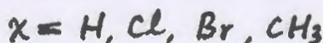
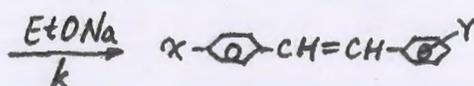
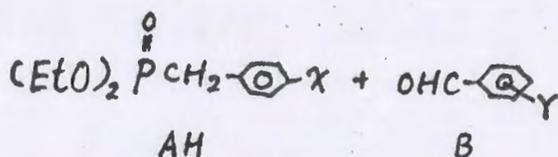
[3] T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett., 49 (1977) 225.

Wittig-Horner 反应的动力学研究

赵华明 蓝仲薇 余孝其*

(四川大学化学系, 成都, 610064)

自 1958 年 Horner 发现磷酸酯负离子能取代 Wittig 试剂与羰基发生反应以来, 该反应作为一种新的合成方法得到了广泛的研究。但该反应的反应动力学研究得不多, 特别对于中等活性磷酸酯的反应动力学行为的探讨, 更为缺乏。本文报导我们用自由能线性关系 (LFER) 方法分别考查中等活性的磷酸酯组份及中等活性的醛组份上不同取代基对反应的影响。



应用紫外分光光度法对反应进行跟踪, 在磷酸酯和碱的浓度为苯甲醛浓度的 50 倍以上的假一级条件下, 在溶剂 DMF:EtOH=1:1 中, 测定时间为 90 分钟, 每隔 5 分钟记录一次数据。

我们已通过实验确定了该类型反应一般为三级反应。故反应速度方程为:

$$\begin{aligned}
 \text{rate} &= k[\text{AH}][\text{E} + \text{O}^-][\text{B}] \\
 &= k_{\text{obs}}[\text{B}] \qquad \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

式中 B 为苯甲醛, AH 为磷酸酯, EtO⁻ 为乙氧离子。

$$k_{\text{obs}} = k[\text{AH}][\text{E} + \text{O}^-] \qquad \dots\dots\dots (2)$$

∴ A = εbc A —— 消光系数

C —— 苯甲醛或二苯乙烯的浓度

$$\therefore \text{rate} \propto A$$

经合理推导得: $\ln(A_{t+\Delta} - A_t) = \ln(A_{\infty} - A_0) - k_{\text{obs}} \cdot t + \ln(1 - e^{-k_{\text{obs}} \cdot \Delta})$

∴以 $-\ln(A_{t+\Delta} - A_t) \sim t$ 作图可得 k_{obs} , 将 k_{obs} 代入 (2) 式可求出该反应的速度常数 k 。

从所得结果可以看出, 该反应对苯甲醛为一级反应。反应速度随取代基而改变, 供电取代基使反应速度减慢, 而吸电取代基使反应速度增加, 并随供电、吸电能力的增大, 反应速度变化越大。

从以上结论又推出了该反应的两项活性参数: 活化能和活化熵。

根据以上结果, 讨论了中等活性的磷酸酯与各种苯甲醛的反应, 认为此反应仍遵循一般 Wittig-Horner 反应历程。在这类反应中, 磷酸酯组份及醛组份上取代基的影响有相似的效果, 即吸电基加速反应, 而排电基阻滞反应。各反应都有较大的负活化熵, 说明很可能反应过程中形成了四员环过渡态, 而反应的 r.d.S. 则可能为烯的形成。

H+BrCH₃ 体系低能反应动力学的 QCT 研究

冯大诚* 蔡政亭

(山东大学理论化学研究室)

H+BrCH₃ 气相基元反应的动力学实验测量和理论计算结果表明, 在反应过程中 CH₃ 的几何构型和简正频率变化不大, 故可将 CH₃ 近似为一个质点。R·Sayos 等^[1] 曾把 H+BrCH₃ 视为三原子体系, 用 LEPS 方法构造了半经验电子基态势能面。其中, 双原子势参数采用实验数据, 过渡态几何构型参考了 MNDO UHF 计算结果。这个势能面的特点是, 过渡态为近直线几何构型, 鞍点位于出口通道, 属后置下坡排斥性势垒, 势垒高度为 3.69 KCal/mol。据此得到 H+BrCH₃→HBr+CH₃ 或 H+BrCH₃→CH₄+Br 为放能反应。

本文用准经典轨迹(QCT)法研究 H+BrCH₃ 体系在 LEPS 势能面上的低能 (E_t = 0.2 eV) 反应碰撞动力学。参照文献^[2] 自编了 QCT 法计算程序, 并在本室的 HP-9816 机上运行。主要结果如下:

(1) 从能量观点看, 低碰撞能下 H+BrCH₃^{*}→Br+CH₄ 也是可能的通道之一, 但计算得到的主要产物是 HBr+CH₃。

(2) H+BrCH₃→HBr+CH₃ 为小碰撞参数反应, 这一结果与体系的近直线过渡态几何构型密切相关, 并可以有助于理解分子束实验得到的结果: 产物角分布背向散射占优势。

(3) 在总碰撞能相同的情况下, 当反应物分子 BrCH₃ 处于振动激发态时, 生成 HBr 的几率较大, 而 BrCH₃ 处于振动基态时, 生成 HBr 的几率则小些, 这与该体系具有“晚期”势垒的特点相关联。

(4) 当反应物分子 BrCH₃ 处于振动基态时, 产物分子 HBr 也处于振动基态, 当 BrCH₃ 处于 $\nu=1$ 的振动激发态时, 产物分子 HBr 大多数处于 $\nu'=0$ 的振动基态, 一部分处于 $\nu'=1$ 的振动激发态。

(5) 不论反应物分子 BrCH₃ 处于振动基态还是处于振动激发态, 反应性产物分子 HBr 或非反应性产物分子 BrCH₃ 大多是转动激发的, 特别是对于非反应性产物分子 BrCH₃, 当 $\nu=1$ 时, 其转动量子数 J'_{max} 可达 16。但总的来说, 反应体系的相对平动能有相当大的比例转化为产物分子和原子(团)之间的平动能, 即弹性碰撞要占比较大的分数。

(6) 典型的反应性碰撞轨迹和非反应性碰撞轨迹图表明: (i) 反应性通道的经典轨迹出现振动预解离过程, 即 H-Br, Br-CH₃ 两种核间距在达到鞍点的前后均发生振荡行为, 这可视为生成产物分子 HBr 的前奏; (ii) 非反应性产物分子 BrCH₃ 在反应进程中, Br-CH₃

核间距既在较小的范围内发生振荡,又明显地发生转动,这与Br-CH₃为重-重质量组合体系(与H相比),且Br-CH₃平衡核间距较大有直接关系。三原子体系质量组合情况对化学反应性的影响是分子反应动力学理论和实验上都非常感兴趣的课题。

[1] R. Sayos, M. Gonzales, Chem. Phys., 98, 409 (1985)

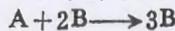
[2] M. Karplus, R. N. Porter, R. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3295 (1965)

具有奇异分枝现象的化学动力学机理

冯长根 张 秦* 曾庆轩

(北京理工大学力学工程系)

研究具有奇异分枝现象的化学动力学机理是为了进一步研究化学振荡及化学混沌现象^[1]。本文研究一个模型化的等温化学反应,并设反应在开放系统(CSTR)^[1]中进行,机理如下



反应速率分别为 k_1ab^2 和 k_2bc , a, b, c 是反应物 A, B, C 的浓度。在 Lotka 化学振荡模型^[2], Lotka-Volterra 鱼类竞争模型^[3], Brusselator 模型, Oregonator 模型和 Gray-Scott 模型^[1]中,曾报道和研究了稍有差别的机理。Brusselator 是化学“耗散结构”理论的重要典范。假设 CSTR 中反应物流入及产物流出的速度均为 k_f ,那么上述化学反应的质量守恒给出

$$\frac{da}{dt} = -k_1ab^2 + k_f(a_0 - a)$$

$$\frac{db}{dt} = k_1ab^2 - k_2bc + k_f(b_0 - b)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2bc + k_f(c_0 - c)$$

式中 a_0, b_0, c_0 分别为各反应物进入反应器时的浓度。在实践中,由于反应物不断流入,产物不断流出,在 CSTR 中总会达到这样的时刻: $da/dt = db/dt = dc/dt = 0$ 。这是定态。在 CSTR 中达到的是真正的定态,并无必要采用 Bodenstein 关于定态的著名假设。本文研究定态时上述反应进程随停留时间 $t_{res} = 1/k_f$ 变化时的各种性质。本文考虑了流入 CSTR 的反应物中 (1) 包含或 (2) 不包含 b_0 和 c_0 所出现的不同性质。对 (1)、(2) 等情况使用简单的数学方法分析了各反应物定态浓度随 t_{res} 的变化,画出了相应的定态图。从中得出的结论是,本文提出的反应机理不仅存在多重定态(多重解:临界点火,临界熄火,滞后性质),而且还存在奇异分枝现象,即在定态图中某些参数范围内,出现了“孤岛”和“蘑菇”等形式的分枝图。这些奇异图形表示在某些区域,一个可控参数会导致多个不同(或相同)稳定性的状态。这种多态与稳定性的结合,是化学振荡存在的最基本的条件之一。本文证明,复杂的化学现象也可以从相对简单的反应机理中得到反映,尽管这样的机理是理想化的,有待于实验化学家的证实。

[1] Gray, P., Proc. Roy. Soc. London, A415 (1988) 1-34.

[2] Lotka, A. J., J. Am. Chem. Soc., 42 (1920) 1595-1599.

[3] Gray, B. F., Oscillatory reactions, Sepc. Per. Rep. Chemical Society London, 1 (1975).

Et₃N+EtI 和 CH₃I+LiCl 反应动力学

溶剂效应的理论研究

陈六平 韩世钧*

(浙江大学化学系)

本文基于液体的定标粒子理论,对反应:



和 Menschutkin 反应:



在各种极性质子溶剂和极性非质子溶剂中进行的动力学溶剂效应作了理论计算。结果表明,理论预测与实验结果能较好地吻合。

根据过渡态理论,反应



在任意介质中的速率常数 k 和在参考介质中的速率常数 k_0 之间的关系为:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{1}{RT} (\Delta G_A + \Delta G_B - \Delta G_{X^*}) \quad (4)$$

式中, ΔG_A , ΔG_B 和 ΔG_{X^*} 分别为反应物 A, B 及活化络合物 X* 在不同介质中的自由焓之差,在计算 ΔG_A , ΔG_B , ΔG_{X^*} 时,需要知道各物质的分子参量。对于活化络合物,作者假定反应 (1) 的 X* 带电荷数 1, 而反应 (2) 的 X* 则为中性分子。X* 的分子参量按下述方法求取,

$$\mu^* = \mu_A + \mu_B \quad (5)$$

$$\alpha^* = \alpha_A + \alpha_B \quad (6)$$

$$\sigma^* = (\sigma_A^2 + \sigma_B^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

反应 (1) 中 X* 的能量参量为:

$$(\epsilon/k)^* = (\epsilon/k)_{\text{CH}_3\text{I}} \quad (8)$$

而反应 (2) 的则取为:

$$(\epsilon/k)^* = [(\epsilon/k)_{\text{Et}_3\text{N}^+} (\epsilon/k)_{\text{EtI}}]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

以上各式中, μ , α , σ , ϵ/k 分别为分子的偶极矩、极化率、硬球直径和能量参量。

由于极性质子和极性非质子两类溶剂在化学和物理性质上相差甚大,所以需要采用不同的溶剂作为参考介质。对于极性质子溶剂, H₂O 或 CH₃OH 是最常见且应用最多的溶剂, 可选它们为反应在极性质子溶剂中进行的参考介质; 而 CH₃COONH₄ 可作为反应在

极性非质子溶剂中进行时的参考介质。计算结果与金松寿等^[1]报导的实验值符合得很好。本文对于 Menshutkin 反应 (2) 的动力学溶剂效应所作的定量处理也是成功的^{[2][3]}。

[1] 金松寿, 胡科诚, 章义平, 张永久, 杭州大学学报 (自然科学版), 13, 49 (1986)。

[2] 胡科诚, 金松寿, 郑浩, 金忠茂, 杭州大学学报 (自然科学版), 12, 497 (1985)。

[3] Michael H. Abraham and Priscilla L. Grellier, J.C.S. Perkin II, 75, 623 (1975)。

振荡反应中的反馈机制

杨道武* 王 坚 余训民

〈湖南益阳师专〉 〈江苏盐城师专〉 〈湖北荆州教院〉

弄清楚振荡反应的反馈机制,对于弄清楚振荡反应的热力学行为和动力学规律是重要的,同时可望为设计化学振荡器提供指导。

在等温等压条件下,一般化学反应体系可存在两种力和两种流。一种力以组分的浓度表示,它对应的流是扩散流;另一种力是化学亲和力,它对应的流是化学反应速率。

化学振荡的周期性总是和体系内同时发生的反应或传输过程之间的特定耦合相联系,通过力和流的相互作用来实现。

振荡体系中的力流作用机制,可以归结为系统内部同时发生的正、负反馈的协同作用。当一个过程对它自身起动力学作用时,反馈就发生了。反馈可以以两种方式出现:非系统反馈和系统反馈。非系统反馈不影响传输系统的性质和反应速度,系统反馈则反之。

正反馈和负反馈可以由自催化或自抑制作用引起。有利于力的生成的反馈是正反馈,反之是负反馈。有各种可能的简单正反馈和负反馈,此外,同时发生的反应之间还可能存在交叉耦合。

正、负反馈在化学振荡中的作用是:正反馈引起非单调的力流特性,负反馈引起单调的力流特性。正反馈的动力学图上有三个定态,外面的两个定态是稳态,里面的一个定态是非稳态。这说明只要给出足够强的正反馈,就可能出现双稳态和失稳现象。双稳态和失稳现象有同样的因果关系。负反馈的动力学图表明,负反馈总是产生唯一的稳态。双稳态的出现,是产生增殖现象的内在原因:两个稳态对应着两个不同的力,由于这种力的差别,传输过程被推动,引起增殖现象。

其次,体系内存在正反馈和负反馈的对峙作用,正反馈环对生成流起促进作用,或者说对消耗流起抑制作用,负反馈环的作用正好相反。根据其作用方向,可将对峙反馈分成四种基本形式。两个环的作用效果必须有一定比率,同时还必须有一定的时间后滞性:正反馈快,负反馈慢。这样正反馈的初始扰动作用被反馈的迟缓作用自发恢复,同时获得非稳态。因此,正反馈环的动力学性质同样依赖于负反馈环的状态。激活和抑制是体系内自发发生的内在动因。

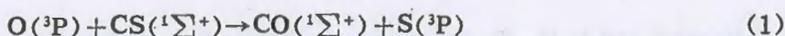
正则变分理论对基元反应 $O(^1D) + CS(^1\Sigma^+)$

$\rightarrow CO(^1\Sigma^+) + S(^1D)$ 的速率常数的计算

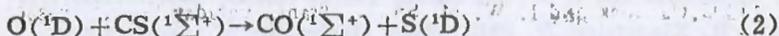
俞雪珍 (C) 王学水

(山东师范大学 物理系)

基元反应:



及



都能产生一氧化碳振动态的粒子数反转, 它们是一氧化碳化学激光的来源。对于反应 (1) 的速率常数已有实验进行了测定。^[1]但是, 由于处于激发态的氧原子是亚稳的, 很容易猝灭^[2], 故在实验上很难测到反应 (2) 的速率常数, 本文从理论上讨论反应 (2) 的反应速率是有意义的。

正则变分理论和经典轨线理论是计算分子反应速率常数的常用方法。本文利用正则变分理论和改进的正则变分理论对 200K—900K 之间八个温度下的反应速率常数进行了计算。并同经典轨线理论的计算结果^[3]进行了比较 [见下表]

$O(^1D) + CS(^1\Sigma^+) \rightarrow CO(^1\Sigma^+) + S(^1D)$ 的反应速率常数
($10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)

理论 速率常数 温度(K)	变分过渡态理论						经典轨线理论 [17]K
	K_{cCTV}	K_{cICVT}	$K_{cVT/SAG}$	$K_{iCVT/SAG}$	$K_{cVT/SCSA}$	$K_{iCVT/SCSAG}$	
200	6.215	6.171	3.975	3.867	3.978	3.830	
300	7.674	7.616	4.752	4.706	4.754	4.705	3.454
400	8.826	8.956	8.350	5.168	5.351	5.167	3.710
500	9.780	9.703	5.838	5.644	5.839	5.644	3.868
600	1.061(1)	1.052(1)	6.252	6.020	6.252	6.018	3.961
700	1.133(1)	1.123(1)	6.611	6.360	6.611	6.360	4.008
800	1.198(1)	1.188(1)	6.930	6.728	6.930	6.725	4.023
900	1.257(1)	1.246(1)	7.268	6.782	7.217	6.792	

(表中括号内的数字表示 10 的指数)

从计算结果看,考虑量子效应的结果比经典正则变分理论的结果要好;在考虑隧道效应时,对反应路径作小曲率近似的结果 $K^{CVT/SCSAG}$,比沿 MEP 所算得的 $K^{CVT/SAG}$,要好,同时还可以看出改进正则变分理论的结果比正则变分理论的结果更好。然而,由于在计算速率常数的过程中尽管考虑了量子效应及非谐性,但是没有考虑再跨越现象,所以正则变分理论的结果比经典轨线理论的速率常数要大。

另外,一般说来与 $CS(^1\Sigma^+)$ 发生反应的氧原子处于基态和激发态的都存在,这时要出现非绝热过程^[3]。因此,要完整地处理 $O(^1D)$ 和 $O(^3P)$ 与 $CS(^1\Sigma^+)$ 的反应问题,还需要 $O(^3P)$ 与 $CS(^1\Sigma^+)$ 反应势能面的知识。

[注:本文是利用 POLYRATE 计算程序在 VAX8350 超小型计算机上进行的。]

[1] G. Hancock and I. W. M. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2586 (1971)

[2] S. R. Kinnersley, D. Phil. Thesis (University of Sussex, 1976).

[3] J. N. Murrell and Hua Guo, *J. Chem. Faraday Trans.*, 2, 83, 683 (1987).

用瞬时碰撞模型计算反应产物的转动取向*

李润君 韩克利 吕日昌 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

本实验室发展的瞬时碰撞模型用于研究碱土金属与卤代烃反应的动力学, 计算反应截面和态分布方面都取得了满意的结果^[1]。本文进一步将瞬时碰撞模型用于计算四类反应产物的转动角动量的取向分布。

瞬时碰撞模型假设, 当 A 与 BC 分子反应时, B—C 间有瞬时的排斥能 R 释放, 排斥能释放后, B—C 的运动遵守弹性散射规律。按角动量守恒, 可以导出

$$\vec{J}' = L \sin^2 \beta + J \cos^2 \beta + \vec{J}_a (m_B / m_{AB})$$

此处, $\cos^2 \beta = m_A m_C / (m_{AB} \cdot m_{BC})$ 为质量因子, $\vec{J}^2 = \sqrt{2\mu_{BC} R} \vec{r}_{AB} \times \vec{r}_{CB}$, 是排斥能对产物角动量的贡献部分。

定义产物 AB 的转动角动量分布为按 AB 的转动角动量方向与反应物相对速度矢量方向之间夹角的分布, 用二者的单位矢量 \hat{J}' 和 \hat{k} 表示时, 论为 $f_{c.m.}(\hat{J}' \cdot \hat{k})$ 。在束—气体系中, 由于存在绕束轴的柱对称, 分布函数可按勒让得函数展开:

$$f_{c.m.}(\hat{J}' \cdot \hat{k}) = \sum_l a_l P_l(\hat{J}' \cdot \hat{k})$$

$a_0 = 1$, 略去高次项后, $P_2(\hat{J}' \cdot \hat{k})$ 代表着 AB 转动角动量的取向分布。

对于碱土金属原子与卤代烷分子的反应, 一般有 $L \gg J$, 计算中 J 可以略去。再假定 A 与 BC 的碰撞参数 b 小于电子跳跃半径 s 时发生反应的几率与碰撞方向无关。按照这个模型, 本文对反应 $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{Br}$ 的产物 CaBr 的转动角动量的取向分布进行了计算。计算是在整个空间所有方向上求 $P_2(\hat{J}', \hat{k})$ 的平均值 $\langle P_2(\hat{J}', \hat{k}) \rangle$ 。计算结果表明, 排斥能对产物转动取向的影响是明显的。为了验证上述计算的正确性, 我们用偏振的 LIE 方法测量了 $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{Br}$ 反应的产物的转动取向, 并与计算值比较。 $\langle P_2(\hat{J}', \hat{k}) \rangle$ 的测量值为 0.19, 计算值与 0.14, 应当认为计算与实验值的符合量好的, 比 Prisant 等^[2]所用的 RASKL 模型有很大改进。

[1] 韩克利 中科院大连化学物理研究所博士论文 (1989)

[2] Prisant, M. G., Rettner, C. T., Zare, R. N., J. Chem. Phys., 78(1981)2222

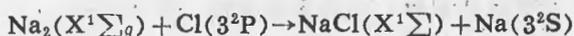
* 国家自然科学基金资助课题。

碱金属二聚物与卤素原子反应动力学的准经典轨线计算*

陈开奇 孙本繁 何国钟

(中国科学院大连化学物理研究所)

运用准经典轨线计算方法研究三维反应碰撞,是分子反应动力学中一个常用的理论计算方法,它可以对单次碰撞化学反应过程的动力学行为给予综合的描述。但是,对于一个具体的反应,要获得较为精确的势能面比较困难,因而,理论计算目的之一就是通过与实验结果的比较,为所选用势能面准确与否提供一个旁证。本工作具体计算了下面基态反应通道:



得到这一通道的反应在不同 Na_2 振-转态及相对平动能下的总反应散射截面,产物角分布,散射角-速率分布,产物振动能-转动分布,以及反应几率与瞄准距 b 的关系等重要的反应动态学信息。据此,还可以得到总反应截面,产物的分布方式与初始 NO_2 的振动态、转动态及相对平动能的依赖关系。

在实际计算中,选用了 Jacobi, 坐标系下的正则方程作为运动方程,选取瞄准距 b , Na_2 的分子轴向的空间角 (θ, φ) , Na_2 转动角动量矢量方向 η , Na_2 初始振动位相 α 作为碰撞参数,运用 Monte-Carlo 随机取样方法选取每一条轨线的碰撞参数来决定入射粒子的初始条件。势能面是将赝势法计算得到的 Na_2Cl 体系势能面拟合成 LEPS 形式而得到的。我们参照 Muckerman 的“Monte-Carlo Quasi-Classical Trajectory Program”编写了程序,在我所 Micro VAX II 机上进行了计算。

对于 Na_2 处于 $(v=0, j=0)$ 态,相对平动能为 2.5Kcal/mol 时,初步的计算结果如下:这一通道的总反应截面约为 150\AA^2 ,估计能发生反应的最大瞄准距为 10\AA 左右。产物 NaCl 在小角区分布较多,但在大角区亦有一定的分布,即此反应是不明显的前向散射。其机理可能是 Na_2Cl 具有一个最深大约为 9Kcal/mol ,且范围较广的一个势阱区,因而形成了这个“碰撞络合物” Na_2Cl ,使得产物的角分布具有一定的对称性。在反应所释放出来的大约 80kcal/mol 的能量中,主要以 NaCl 的振动能出现。产物的转动激发亦十分强烈,这是由于这个反应具有较大的最大瞄准距,因而发生反应的初始态具有较大的轨道角动量,最终转化到产物中去。

这一反应体系的实验研究目前正在我所和西德 Kaiserslautern 大学 Bergmann 小组进行。通过理论计算与实验结果的比较,对于深入了解这一类反应的反应机理无疑是大有益处的。

* 国家自然科学基金项目

Na₂+O₂(O) 体系势能面与反应动力学

孙本繁

(中国科学院大连化学物理研究所)

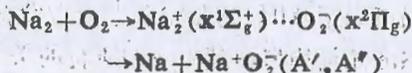
K. Bergmann

(Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern, West Germany)

基元反应的反应机理与反应体系的势能面, 反应物、中间反应络合物和反应产物电子态之间的绝热相关是密切联系的。碱二聚物与氧反应碰撞的中间络合物是 M₂X⁻ 离子对 (M 表示碱原子, X 表示氧原子或氧分子)。Alexander 导出了 Na⁺-O₂⁻ 离子对最低绝热势能面的解析形式。据此, 本工作发展了 Na₂O⁻ 和 Na₂O₂⁻ 体系最低绝热势能面的解析形式。在共线几何构型下, 总势能面可表达为

$$V = V(R_{Na}) + V(R_0) + V_1(R_1, R_2, R_3, R_4) + V_0$$

其中 R_{Na} 表示两个钠原子之间的距离, R₀ 是两个氧原子之间距离, R_i (i=1, 2, 3, 4) 是钠-氧原子间距离。在共线几何构型下, 根据电子跳跃模型,



反应势能面各项分别为

$$V(R_{Na}) = Ae^{-R_{Na}/\rho} - C/R_{Na}^6$$

$$V(R_0) = V(R_{Oe}) = -D_e$$

$$V_0 = 0$$

$$\begin{aligned} V_1 = & (A_0 + A_1 S_1) e^{-(a_0 + a_1 s_1) R_1} - e^2 S_1 / (R_1 + B) + \\ & (A_0 + A_1 S_2) e^{-(a_0 + a_1 s_2) R_2} - e^2 S_2 / (R_2 + B) + \\ & (A_0 + A_1 S_3) e^{-(a_0 + a_1 s_3) R_3} - e^2 S_3 / (R_3 + B) + \\ & (A_0 + A_1 S_4) e^{-(a_0 + a_1 s_4) R_4} - e^2 S_4 / (R_4 + B) \end{aligned}$$

$$S_1 = 1/2(1 - \tanh(-C_0 R_0^5 / (2R_1 + R_0)))$$

$$S_2 = 1/2(1 - \tanh(C_0 R_0^5 / (2R_1 + R_0)))$$

$$S_3 = 1/2(1 - \tanh(-C_0 R_0^5 / (2R_1 + R_0 + 2R_{Na})))$$

$$S_4 = 1/2(1 - \tanh(C_0 R_0^5 / (2R_1 + R_0 + R_{Na})))$$

式中 R₂=R₁+R₀, R₃=R₁+R_{Na}, R₄=R₁+R₀+R_{Na}。我们利用光谱学常数和实验结果可以确定式中有限的参变量。

根据绝热轨道和自旋相关规则, 我们建立了这个反应的绝热相关图, 由此讨论了反应机理。文中也简要地讨论了其它碱金属二聚物与氧原子反应, 钠二聚物与氧原子及氧分子反应的特性, 从而探讨这一类反应的普遍性规律。

[1] M.H. Alexander, J.Chem. Phys. 69, 3502(1978)

[2] H. Figger et. al., J.Chem. Phys. 75, 179(1981), 79, 1320(1983)

致谢: 本工作受到德国研究联合体 SFB 91 支持

AlH₂ 自由基分解反应的从头计算研究

顾建平 黄明宝 孔繁教*

(中国科学技术大学 近代化学系)

刘颂豪

(华南师范大学)

尽管 AlH₂ 是一个简单的自由基, 由于制备的困难和不稳定, 长期以来很少研究。由于实验的困难, 至今只知有两个电子态, 即使对这两个态, 实验上也未能得出其振动频率。这两个态之间的跃迁也只被指认了一部份^[1]。在理论计算方面, 虽然有一些文章研究了 AlH₂ 的基态, 但至今为止国外只有一篇文章在从头计算的水平上讨论了 AlH₂ 的一个激发态^[2]。至于分解的产物和通道, 更是未经研究。

本文从理论上计算了 AlH₂ 自由基的各种电子态, 并研究分解反应的通道, 结果表明, 有三个能量很低的激发态的确是不稳定的, 很容易分解成 Al 和 H₂。

在从头计算的水平上, 采用较大的基组 (对 Al 原子采用收缩的 Gaussian 基组 (12s9p)/[6s5p], 另加一个极化基 d 函数和两个 (s, p) Rydberg 基函数; H 原子的基组为 (5s)/[3s] 另加一个极化基 p 函数) 详细研究了 AlH₂ 的基态和七个激发态。在 C_{2v} 对称性限制下, 通过优化得到了这八个双重态的几何构型。其中我们所得的关于基态和一个激发态的构型与前人从理论或实验上得出的构型吻合得很好。计算结果发现这八个态中有三个态是不稳定的。有一个态是 Rydberg 态。对于五个稳定态, 在价力假设下计算得到了它们的振动频率。根据计算结果, 我们对 AlH₂ 的光谱结构作了理论上的预言。

电子态	电子组态	键角 (度)	键长 Å	能量 (h)	振动频率 ω _i (cm ⁻¹)		
					ν ₁	ν ₂	ν ₃
X ² A ₁	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (2b ₂) ² (5a ₁) ¹	118.4	1.596	-243.026184	1896	818	1929
² B ₂	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (2b ₂) ² (5a ₁) ²	9.8	4.310	-243.006342(a)			
² B ₁	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (5a ₁) ² (2b ₁) ²	8.6	4.907	-243.006261(a)			
² A ₁	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (5a ₁) ² (6a ₁) ¹			-243.006126(b)			
² B ₁	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (2b ₂) ² (2b ₁) ²	180	1.556	-242.985601	2041	576	2116
² B ₂ (c)	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (2b ₂) ² (3b ₂) ²	180	1.537	-243.853402	2122	590	2200
³ A ₁	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (5a ₁) ² (2b ₁) ²	31.2	2.046	-242.814465	4978	1001	968
² A ₂	(core) ¹⁰ (4a ₁) ² (2b ₂) ² (1a ₂) ¹	180	1.544	-242.704524	2150	693	2220

注: a. 该态是不稳定的。但在所列的几何构型处势能面有一极小值。

b. 该态是不稳定的, 表中所列的为相应于当 Al 原子和两 H 原子中点距离为 5.5 Å 时所算的键长。

c. 该态是 Rydberg 态。

[1] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, Vol. III. Polyatomic molecules (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966).

[2] B. Nestman and M. Peric, Chem. Phys., 89(1084)257

* 现在地址: 中国科学院化学研究所, 北京

OH 与卤代乙烷反应速率常数的计算 (自由内旋转模型的应用)

邱联雄

(中科院研究生院)

卤代烷作为溶剂、清洁剂、添加剂和烟熏剂被大量地使用着。其中大部份最终将成为气相,散逸到大气层,也可能飘移到同温层。氯原子和溴原子是使臭氧降解的催化剂,它们对极地臭氧空洞的形成起主要作用。氯原子在大气中的含量在本年度估计将达到 4.0 ppbv,其中约七分之一来源于挥发性较低的卤代烷。但是,文献中有关这些卤代烷在大气中的降解动力学数据却非常少。

含氢卤代烷在对流层中的降解,主要依靠它们与 OH 自由基的反应,据 R. Atkinson 的评述(1986年),OH 与卤代烷的反应,被研究过的有 41 个,而其中含溴卤代烷仅有几个,有关这些反应的温度依赖性数据更是十分稀少。若要模拟大气过程,这是一个缺陷。本文系根据有关的实验结果,探讨 OH 与卤代乙烷 RH 的反应速率常数的计算方法。

OH 与 RH 的反应是氢原子从碳原子转移到氧原子上的反应。对此,BEBO 方法假定其反应坐标是由 C-H, O-H 和 C-O 三个键的键长和键能决定的。周围原子的作用通过它们对这三个键的参数的贡献得到反映。本文用 BEBO 方法计算 OH+RH 反应,得到活化络合物的参数

根据这些参数以及反应物的结构数据用活化络合物理论可算出 OH+RH 的反应速率常数。计算结果表明,若假设活化络合物分子的内旋转是自由的,则指前因子,活化能以及反应速率常数的计算结果都很接近实验结果。唯溴乙烷分子的结果不一致,原因待探讨。

一般非理想 Schlögl 体系的相分离耗散分支

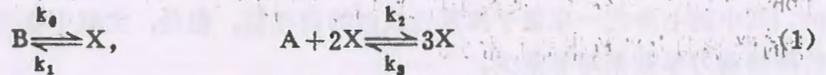
徐文柳

(华东师大物理系)

刘瑞杰

(山东师大物理系)

1972 年 Schögl 提出了一种包含三种化学组分 A、B、X 的反应模型



它只包含一个中间组分变量 X。稳定性分析表明，理想的 Schlögl 体系的定态不会分叉出耗散分支。李如生和 Nicolis 等人曾把分子相互作用引入该反应模型，即讨论规则溶液的情况。分析结果展示了丰富的定态解，并且有一个均匀定态可以分叉出相分离耗散分支。本文作者在 Schlögl 体系中，同时引入分子相互作用和分子体积大小差异两个非理想因素，导出了一般非理想条件下的活度系数，建立了体系的动力学方程，并进行了稳定性分析，计算表明体系最多可以有 12 个定态。本文进一步对一般非理想条件下 Schlögl 体系的相分离现象进行讨论，文章的主要内容和结论如下：

一、为简化运算，假设 Schlögl 体系中 A、B 两种组分为具有相同体积的小分子，组分 X 为与 A、B 体积不同的大分子，并且只有组分 X 与 A、B 之间存在相同的相互作用。这样，组分 X 的扩散系数与组分浓度 X 和活度系数 γ_x 有关：

$$D(X) = D, \left(1 + X \frac{\partial \ln \gamma_x}{\partial X}\right) = D_0(1 - g(X))$$

在一级近似下，其中

$$\begin{aligned} \gamma_x &= [r - r(r-1)X] \exp(1-r+\omega) \cdot \exp[r^2 - r - 2\omega)X], \\ g(X) &= (C_2X + \alpha C_1X - \alpha C_2X^2) / (C_1 - C_2X) \\ C_1 &= \frac{r}{a} \exp(1-r+\omega), \quad C_2 = \frac{1}{a} r(r-1) \exp(1-r+\omega). \end{aligned}$$

$$a = r + 2\omega - r^2, \quad a = \frac{k_2 A}{3k_3}$$

$r = \frac{V_x}{V_A} = \frac{V_x}{V_B}$ 是表征分子体积差异的参量， ω 是表征分子相互作用的参量。

可以求出使扩散系数 $D(X) = 0$ 的反转点与临界态：

$$X = X_c = \left(\frac{C_1}{2C_2} + \frac{1}{a} \right) \pm \left[\left(\frac{C_1}{2C_2} \right)^2 + \left(\frac{1}{a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

重合，与此相对应有

$$a = a_c = \frac{[1 - 2(r-1)x_c] \exp(1-r+\omega)}{ae^{ax_c}}$$

这个结论与规则溶液的结果一致。

进一步分析表明：无论是在 $a < a_c$ 或 $a > a_c$ 的定态，都能使 $g(x) > 1$ ，从而使 $D(x) < 0$ 。这时扩散系数取负值，有可能使均匀定态变得不稳定，出现自动分离的趋势，即所谓相分离现象 (spinodal decomposition)。

二、应用 Cahn-Hilliard 广义扩散方程，可以得到非理想 Sclögl 体系的反应扩散方程：

$$\frac{\partial x}{\partial t} = F(x) + (D(x)y^2 - PV')x \quad (3)$$

其中 $F(x)$ 是反应项的贡献：

$$F(x) = -k_3\xi^3 + k_2A\xi^2 - k_1\xi + k_0\xi, \quad \xi = \gamma x$$

P 可以近似作为常数处理。

讨论长度为 1 的一维系统，稳定性分析表明：有四个均匀定态可以分叉出空间耗散分支，并且分别给出了第一分支点的参数值 δ_1, δ_2 ，与系统的尺度 l 、非理想参量 r, ω 、反应速率系数以及定态的数值有关。运用小参量法得到了在分支点邻近空间耗散分支的解析形式，它们具有明显的周期性。

反应物转动对 $\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ 反应的影响

谢 璁

(复旦大学化学系)

本文用准经典轨迹法(QCT)计算了 HCl 转动对吸热反应 $\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ 的影响, 选择了不同的碰撞能量: $E = 2.0, 5.0, 10.0 \text{ kcal/mol}$ 和振动态: $v = 2, 3, 4$ 作为初始条件, 考查转动态变化($J = 0 - 40$)对反应截面积的影响。

比较了在从头计算法(ab-initio)计算的三种势能面: PES I, PES II, PES III 上反应动力学行为的区别, 并讨论了其原因。

反应物转动对反应截面积的影响为最初随 J 的增加而截面积下降, 然后升高, 存在一个极小值, 这一结果与实验符合良好。对这一结果的解释为: 最初的双原子分子转动破坏了反应的理想方向, 因此转动使反应截面积下降, 然而进一步的转动使分子回到理想的方向, 最后分子转动足够快使截面积增加。

本文预示了 $\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ 反应的结构, 认为在鞍点时 $\angle \text{NaClH} = 60^\circ$ 并存在一个过渡络合物 $\angle \text{NaClH}$ 为 90°

每一组 E, v, J 计算 5000 个轨迹, 步长为 1×10^{-16} 秒。

计算在 HITAC S-820/80 上进行。计算 1000 个轨迹需用时 45 秒。

相空间矩运动方程及其在 IVR 中的应用*

葛华才**

(复旦大学物理二系)

江逢霖

(复旦大学化学系)

一维体系的矩 \hat{C}_{kl} 被定义为坐标 q 和动量 p 的算子的乘积算子, 即:

$$\hat{C}_{kl} = \begin{cases} q^k p^l, & (k, l = 0, 1, 2, \dots) \\ 0, & (k < 0 \text{ 或 } l < 0) \end{cases} \quad (1)$$

从 Heisenberg 运动方程: $\frac{d}{dt} \hat{C}_{kl} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{C}_{kl}] + \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}_{kl}$ (2)

出发, 并应用物理量 \hat{O} 的期望值的迹表达式:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} \hat{F} \hat{\rho} \quad (3)$$

可得到一维体系的矩运动方程为:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{C}_{kl} \rangle = \frac{k}{m} \langle \hat{C}_{k-1, l+1} \rangle - \frac{i\hbar}{2m} k(k-1) \langle \hat{C}_{k-2, l} \rangle - \sum_{s=1}^l C_l \left(\frac{\hbar}{i} \right)^{s-1} \langle V^{(s)} \hat{C}_{k, l-s} \rangle \quad (4)$$

这里 V 是势能,

$$V^{(s)} = \frac{\partial^s V}{\partial q^s}, \quad C_l = l! / s! (l-s)! \quad (5)$$

令 (4) 式中的 $k=1, l=0$ 和 $k=0, l=1$, 就得到一维体系的一次矩运动方程, 即为熟知的 Ehrenfest 方程。类似地, 定义分散矩算子:

$$\delta \hat{C}_{kl} = \delta q^k \delta p^l = (q - \bar{q})^k (\hat{P} - \bar{P})^l \quad (6)$$

可以得到分散矩的运动方程。二次分散矩的运动方程为:

$$\frac{d}{dt} \langle \delta \hat{C}_{20} \rangle = \frac{2}{m} \langle \delta \hat{C}_{11} \rangle - \frac{i\hbar}{2} \langle \delta \hat{C}_{11} \rangle \quad (7a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \delta \hat{C}_{11} \rangle = \frac{1}{m} \langle \delta \hat{C}_{02} \rangle - \langle V' \delta \hat{C}_{10} \rangle \quad (7b)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \delta \hat{C}_{02} \rangle = -2 \langle V' \delta \hat{C}_{01} \rangle + i\hbar \langle V'' \rangle \quad (7c)$$

对 n 维体系, 用 $Q = \{q_1, q_2, \dots, q_n\}$ 表其 n 个坐标, $\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_n$ 为对应的动量算子, 其

* 国家自然科学基金资助课题

** 现在地址: 广州华南理工大学化学系

Hamilton 算子为 $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \Omega_{kl} \hat{P}_k \hat{P}_l + V(Q)$, 应用与一维时同样的方法, 并应用 (4) 式和 (7) 式, 可得 n 维体系的一次、二次矩和分散矩的运动方程为:

$$\frac{d}{dt} \bar{Q} = \Omega \bar{P} \quad (8a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \delta Q \delta Q^T \rangle = \langle \delta P \delta \hat{P}^T - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{1} \rangle \Omega + \Omega \langle \delta Q \delta \hat{P}^T - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{1} \rangle^T \quad (8b)$$

$$\frac{d}{dt} \bar{P} = -V'(\bar{Q}) - \frac{1}{2} V''(\bar{Q}) \langle \delta Q \delta Q^T \rangle \quad (8c)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \delta Q \delta \hat{P}^T - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{1} \rangle = \Omega \langle \delta P \delta P^T \rangle - \langle \delta Q \delta Q^T \rangle V \quad (8d)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \delta \hat{P} \delta \hat{P}^T \rangle = -V''(\bar{Q}) \langle \delta Q \delta \hat{P}^T - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{1} \rangle - \langle \delta Q \delta \hat{P}^T - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{1} \rangle^T V''(\bar{Q}) \quad (8e)$$

这里 $\bar{P} = \begin{pmatrix} \langle \hat{P}_1 \rangle \\ \langle \hat{P}_2 \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$, $\bar{Q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$, $\Omega = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} & \dots \\ \Omega_{21} & \Omega_{11} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$, $\langle V' \rangle = \begin{pmatrix} \langle V'_1 \rangle \\ \langle V'_2 \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$,

$\delta Q^T = (\delta q_1, \delta q_2, \dots)$, T 是矩阵的转置符号, 余类推。

在分子振子系中, 振子谐振能定义式只与相空间的一次、二次的矩和分散矩有关, 所以可用 (8) 式来研究分子内振动弛豫 (IVR) 现象。

本文使用立方振子势描述键模, 研究模型分子 $AH\alpha$ 的键模能的交换时间。结果表明: 模的非谐性越大、模间耦合越弱、键模间初态量子数差别越大, 则模能越难交换、模的定域性越强。这里 $A=C$ 或 Si 或 Ge 或 $Si Sn, \alpha=2, 3, 4$ 。

[1] R.E.Turner and R.F.Snider, Con.J.Phys., 59,457(1981);
J.Chem.phys.,87, 912(1987)

[2] E.S.J.Nordholm and S.A.Rice, J.Chem.phys., 73,4720(1980).

演化算子用于研究分子内振动弛豫

陈 桥 张亚明 陆 靖 江逢霖

(复旦大学 化学系)

分子内振动能量弛豫 (Intramolecular Vibrational Redistribution) 的过程和速率在分子光谱及分子反应动力学上都有非常重要的意义; 分子内振动模能的迁移或定域直接影响到激光诱导化学反应过程中的量子效率及分子定位反应等问题, 本文利用 P. O. Löwdin 所提出的演化算子 $U(t)$ 的 Magnus 展开式研究双振子体系模型分子 AB_2 , 假设体系哈密顿算子 \hat{H} 为: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$

其中 $H_0 = \frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{2}S^2 + \frac{1}{2}P_1^2 + \frac{1}{2}P_2^2, H_1 = a(q^3 + s^3) + b(q \cdot s) + c(q^2s + s^2q)$. 若 $U = U_0U_1$,

U_0 为 H_0 所对应的演化算子, 则微扰项 H_1 所对应的 U_1 满足: $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial U_1}{\partial t} = (U_0^\dagger H_1 U_0) U_1$

$= V_H \cdot U_1$, 因此 $U_1 = \exp\left(-\frac{2\pi i}{\hbar} V_H t\right)$

我们将上面所得到的微扰演化算子 U_1 作用于双振子体系无弛豫状态下的本征矢, 得到因偶合项 λq^2s 而引起的振动弛豫波矢 $\Psi(t)$. 在定义了谐振能 $E_R = \frac{1}{2m_k} \langle p_k^2 \rangle + \frac{1}{2} f_k \langle q_k^2 \rangle$

后, 利用含偶合因子的波矢 $\Psi(t)$, 得到振子模能 $\langle \Psi(t) | \left[\frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{2}P_1^2 \right] | \Psi(t) \rangle$ 随时间 t 而呈现的周期性变化, 从而进一步确定了模能转移周期及对应的分裂能, 所得结果与相空间矩等方法的结果一致。

本文进而用上述方法讨论了双振子模体系 CO_2, H_2O 及三振子模体系 $NH_3, CH_3, HNNH, H_2O_2$ 等分子. 着重研究 CO_2 分子中的 Fermi 共振现象, H_2O_2 分子的三种振动态——伸缩振动 (Stretch)、弯曲振动 (Bend)、扭曲振动 (Torsion) 之间的模能转移及三振子模体系的不规则运动 (Chaotic motion) 和准周期运动 (quasiperiodic motion) 所耗模能, 并与实验结果 (能谱) 及理论结果 (经典轨迹法, 二级非简并微扰方法, 半经典基集法等) 进行了比较。

[1] M. L. Sage and J. Jorther, Adv. Chem. Phys., 47, 293, (1981)

[2] M. S. Child and R. T. Lawton, Chem. Phys. Lett., 87, 217 (1982)

Liouville 空间密度算子的 Wigner 表象在动力学中的应用*

江逢霖 丁耀强** 谢 璵 陆 靖

(复旦大学化学系)

对包含 N 个单元的系综, 力学量 G 的期望值为:

$$\langle G \rangle = \text{Tr} \hat{G} \hat{\rho} \quad (1)$$

其中 \hat{G} 为物理量 G 的算子, $\hat{\rho}$ 为密度算子:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\Psi^k\rangle \langle \Psi^k| \quad (2)$$

描述 $\hat{\rho}$ 随时间变化的运动方程为 Liouville 方程:

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 \hat{H} 为体系的 Hamilton 算子, 集合 $\{\hat{\rho}\}$ 为线性空间, 称为 Liouville 空间。

取 $N=1$, 若 $\hat{\rho} \neq 0$, 则有:

$$\dot{\hat{\rho}} = -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H})$$

设 $Q(x)$ 为坐标算子的本征函数, 有性质 $\langle Q(x) | Q(x_0) \rangle = \delta(x - x_0)$, 则成立:

$$\frac{d}{dt} \langle Q(x_0) | \hat{\rho} | Q(x_0) \rangle = \langle Q(x_0) | -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) | Q(x_0) \rangle$$

或取积分形式为:

$$\begin{aligned} \langle Q(x_0) | \hat{\rho}(t) | Q(x_0) \rangle &= \langle Q(x_0) | \hat{\rho}(t_0) | Q(x_0) \rangle \\ &= \int_{t_0}^t \langle Q(x_0) | \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \right] | Q(x_0) \rangle dt \end{aligned} \quad (4)$$

上式表示在 x_0 点粒子密度随时间的变化。

(4) 中的 $\hat{\rho}$ 可写成:

$$\hat{\rho} = \sum_x \sum_p |Q(x)\rangle \langle Q(p)| \rho_w \quad (5)$$

这里 ρ_w 为 $\hat{\rho}$ 的 Wigner 表象, 即

$$\rho_w = \langle Q(x) | \hat{\rho} | Q(p) \rangle \quad (6)$$

取 ρ_w 形式的 (3) 式为:

$$\frac{d\rho_w}{dt} = -\frac{2}{\hbar} H_0 \sin\left[\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p}\right)\right] \rho_w \quad (7)$$

应用(4) — (7)式, 编制了研究散射问题的计算程序。计算了若干实例, 并与其他方法结果进行了比较。

- [1] M. Hillery, R.F.O'Connell, M.O.Scully and E.P.Wigner, *Physics Reports*, 106, 121, (1984)
 [2] S.Mukamel and Y.J.Yan, *Adv.Chem.Phys.*, January (1987).

• 国家自然科学基金资助课题

•• 永久地址: 上海化工专科学校

时间分辨红外光谱及其微秒光激发动力学系统

胡鑫尧 孙素琴 卢为琴

(清华大学化学系)

张极震 杨景文 魏成行

(中科院生物物理所)

时间分辨富里叶变换红外光谱(Time Resolved Spectroscopy Fourier Transform Infrared),简称 TRS-FTIR。又称频闪光谱学(Stroboscopic Spectroscopy)。这是利用 FTIR 仪器可以进行快速多重扫描的优点(Fellgett 优点)和计算机快速采集数据与快速处理数据的功能,在与时间有关的瞬变及化学动力学研究领域中的新的应用。TRS-FTIR 研究工作起始于七十年代。到八十年代已可利用大型 FTIR 同 TRS 功能相结合,国际上已有少数几所大学和研究所可以从事这方面的正式研究工作,并在化学、生物学、物理学等方面获得了成功的应用。国内虽进口相当数量的大型高分辨 FTIR 仪器,但据报导,在本系统建立之前,我国尚未从事这方面的研究工作。本文介绍自建的微秒光激发——光导——FTIR—计算机共同组成的光激发 TRS-FTIR 系统。并已利用本系统进行了细菌视紫红质蛋白(Bacteriorhodopsin, 简称 BR)的分子结构光循环方面的微秒和毫秒级动力学过程的研究工作,以及聚合物晶态结构瞬变过程的研究工作(另文发表)。本系统除可进行 ms— μ s 等范围的激光或闪光激发方面的动力学研究外,亦可进行不同频率的瞬态电场激发所产生的动力学系统的研究工作。

本系统具有如下特点:(1)闪光激发间隔可调,随反应(瞬变)动力学系统要求,可在 μ s 到 ms 范围内调制。(2)闪光强度随样品要求也可调变。(3)反应(瞬变)动力学过程自始至终可绘制成强度——时间——光谱的三维(立体)图,也可改绘成指定光谱(波数)位置的反应历程图。(4)适用于可逆体系及对红外可测体系。例如晶态结构瞬变;分子和原子红外发射过程;反应中的能量分布研究;光致变色过程;快速反应光谱电化学过程;生物分子结构光变过程;分子结构随电场的瞬变过程等。

参加本工作的还有本校 89 届毕业生李寿春同志和 90 届研究生邳艳英同志。

惰性气体三倍频技术产生真空紫外辐射的研究

陶宗明 刘巨林 郭建明 孔繁教 马兴孝

(中国科学技术大学 近代化学系)

越光南

(日本东京大学工学部)

为展开真空紫外光化学,特别是光解动力学的研究,我们将染料激光器输出的紫外激光经过惰性气体三倍频获取真空紫外辐射获得成功,分别以 Kr、Xe 为介质在 120.44 nm—122.62nm 和 118.03nm—118.59nm 得到 VUV。

惰气三倍频技术是实现激光频率上转换的一种简便方法^[1]。其原理是当基频辐射通过气体介质时,由于非线性极化(这当然要在强辐射场中才能变得显著),将有三阶极化波即三次谐波的产生。三倍频辐射的输出强度既取决于产生三阶极化波的原子数目,又取决于介质对于基频和三次谐波的波矢匹配,而后者也与原子数密度有关。因此,要在一定波长范围内获得最大的三次谐波输出,必须兼顾上述两个方面。由此,惰气的压力需要适当地进行选择。此外,提高基频辐射强度,可以指望得到大的三倍频辐射强度,除非发生介质击穿。

实验装置:准分子泵浦的染料激光,经石英透镜($f=5\text{cm}$)聚焦进入一个可改变气压的金属惰气池($\phi 2\text{cm} \times 9\text{cm}$),池的进光和出光口分别装有石英和氟化镁窗片。焦斑位于惰气池中部偏出光口一端,从氟化镁窗口输出的 VUV 辐射进入 NO 电离池,并由 NO 离子信号反映 VUV 辐射的强度^[2],这是因为在我们实验条件下,NO 的光电离只与 VUV 辐射有关,且离子信号正比于 VUV 辐射强度。

结果

(1) 原子波矢失配

在基频 $\lambda=354\text{--}357\text{nm}$ 和 Xe 气压 $P=5\text{--}100\text{torr}$ 的范围内,考察了一定压强时, VUV 输出随基频波长的变化,对于每一 Xe 气压,输出有一峰值,即存在一最佳波长。由于原子数密度不变,三阶极化系数随波长变化相对缓慢,故波长的变化主要引起波矢失配的变化,亦即,此处的最佳波长对应于最佳波矢匹配条件,由此便可以导出每个原子波矢失配,改换 Xe 压,最佳波长相应改变,于是便在一定波长范围内得出了原子波矢失配对波长的依赖关系(图从略)。当 VUV 辐射波长从 118.2nm 变化到 118.6nm 时, Xe 的原子波矢失配值从 $1 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ 上升至 $20 \times 10^{-17}\text{cm}^2$

对于 Kr 气,我们在基频 $\lambda=361.0\text{--}368\text{nm}$ 及 Kr 压力 $P=50\text{--}760\text{torr}$ 范围作了类似的考察(图从略)。所得到的原子波矢失配值从 $1 \times 10^{-18}\text{cm}^2$ 上升至 $20 \times 10^{-18}\text{cm}^2$ 。(对应于 VUV 波长从 120.4nm 到 122.6nm)。

(2) 光强指数

从理论上讲,若无其它原因, VUV 光强应与 UV (基频) 光强的三次方成正比,即它们的对数关系应是一条直线,且其斜率等于 3. 我们测量的结果对 Xe 气和 Kr 气的确是一直线,但所得斜率均 2.7,斜率小于 3 看来并非实验误差,估计是 Kerr 效应的影响^[3].

(3) 转换效率 $\eta = E_{\text{VUV}}/E_{\text{UV}}$

$$\text{Xe}; \lambda_{\text{VUV}} = 118.2 \text{ nm}, \quad E_{\text{UV}} = 3 \text{ mJ/pulse时} \quad \eta = 5.5 \times 10^{-6}$$

$$\text{Kr}; \lambda = 121.6 \text{ nm}, \quad E_{\text{UV}} = 3 \text{ mJ/pulse时} \quad \eta = 5.6 \times 10^{-7}$$

[1] W. Janroz and B. P. Stoicheff, *Progression Optics*, 20(1983)324

[2] J. A. R. Samson, *Techniques of VUV Spectroscopy*
John. Wiley & Sons, Inc. New York London Sydney

[3] R. Mahon and Y. M. Yiu *Opt. Lett.* 5(1980)279

强吸收介质中的辐射传播

刘世林 马兴孝

(中国科学技术大学近代化学系)

在激光进入化学工程的情况下,一个无可回避的问题是,当激光穿过反应物时,由于吸收,辐射强度将逐渐衰减;同时,辐射强度横向梯度的存在还将导致介质热透镜效应的产生,引起光束的发射或者会聚;此外,介质流动也要对传播情况产生影响。这里的问题同激光大气传输问题恰好互为补充,在后者的情况下,通常遇到的是弱热透镜效应的长距离传输;而在这里,我们面临的却是强吸收,热透镜效应显著的短程传播。

文中,我们采用几何近似,引入依赖于光强 I 的吸收系数 $\alpha(I)$ 和与吸收有关的,因而也依赖于光强的波矢 $k(I)$ 进行计算。 $\alpha(I)$ 和 $k(I)$ 的表达式是这样考虑的:首先它们应该尽可能简单以便于计算,其次,它们应尽量符合光化反应的实际情况。表达式中所含的参数应该尽可能少,而且是可测定的。

计算的基本方程为:

$$\text{能量守恒方程: } \nabla \cdot (\vec{n} I) = -\alpha I \quad (1)$$

$$\text{几何光学光线方程: } \nabla \times (\vec{n} k) = 0 \quad (2)$$

式中, \vec{n} 为空间各点辐射传播方向单位矢量。

考虑到所研究的问题的物理背景,同时也是为了简单起见,认为介质中激光光强的空间分布及波矢量的空间分布应当是柱对称的,对称轴为光传播方向(取为 Z 轴),其横向方向取为轴,方程(1), (2)化为:

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \eta \cdot \frac{\partial I}{\partial \rho} = -(\alpha \sqrt{1+\eta^2} - \eta / (1+\eta^2)) \frac{\partial \eta}{\partial z} + (1 / (1+\eta^2)) \frac{\partial n}{\partial \rho} + \eta / \rho) I \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} + \eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \rho} = -(1+\eta^2) (\eta \frac{\partial \ln k}{\partial z} - \frac{\partial \ln k}{\partial \rho}) \quad (4)$$

式中, η 为方向矢量 \vec{n} 与 Z 轴夹角的正切。

方程组(3), (4)在特殊条件下存在解析解。例如:当 α, k 均为常数时,光强的变化遵从 Beer 吸收定律;当 $k = k_0(1 - \beta \rho^2)$, 且 α 为常数时,其结果可描述自聚焦光纤中光线的传播行为。在一般情况下, α 的表达式采用:

$$\alpha = \alpha_0 / (1 + I / I_s) \quad (5)$$

α_0 为线性吸收系数, I_s 为饱和吸收光强。

k 的表达式分两种情况:

(1) 连续激光:在此情况下,产生热透镜效应的主要因素为热传导。

$$k = k_0 + S \alpha I / K (dn/dT) \quad (6)$$

S 为光斑面积。 dn/dT 为介质折射率随温度的变化, K 为热传导系数。

(2) 脉冲激光:脉冲激光又可分为长脉冲和短脉冲两种。所谓长脉冲是指那些脉宽远大声波穿过光斑所需时间的脉冲。如果重复频率足够高,以致于前一个脉冲产生的影响在后

续脉冲到来时没有消失，这时又可将它看作连续激光处理；对于各脉冲之间互不影响的长脉冲， k 的表达式为：

$$k = k_0 - (\nu - 1)\alpha I t / C_s^2 \quad (7)$$

C_s 为声速， ν 为热容比， t 为以单个脉冲起点计时的时间。

如果脉宽小于声波穿过光斑所需时间，热透镜效应很弱，不足以影响光传行为，这种情况不予考虑。

假如在 $Z=0$ 平面上，辐射场分布及传播方向为已知，结合 α, k 的表达式，在一定的参数范围内，我们用 VAX-8700 计算机求解方程组 (3)，(4)，给出了不同情况下的辐射传播特性，并得到一些描述辐射场的经验公式。同时我们还研究了介质流动情况下的辐射传播问题。所得到的结果，对光化学工程设计有一定的参考价值。

多光子电离光电子飞行时间能谱仪

杨达林 凌云 武小军 张其菲 曹建如 潘承璜 朱起鹤

(中科院化学研究所)

曾朝伟 钟其昌 李文恩

(中科院北京科仪厂)

(一) 原理与特点:

脉冲分子束在电离室与会聚的可调谐激光束相遇, 当激光功率密度足够高时, 样品分子发生多光子吸收、电离、裂解等过程, 具有一定动能的光电子从电离区经过飞行筒到达检测器, 测量飞行时间及信号强度可以得到电子动能、分子轨道能级、跃迁和电离等信息。

该能谱仪在反应室内装有电磁铁极靴, 飞行筒的外部绕有螺线管, 位于极靴中心电离区的强磁场很快地衰减, 过渡到飞行筒内的均匀弱磁场, 当满足下列三个条件时, 可提高仪器的灵敏度。

(1) 光电子在沿磁感应线作螺线运动时, 每绕一个螺距磁感应强度的相对变化 $\frac{\Delta B}{B}$

很小(即满足绝热条件), 这时光电子作螺线运动时的角动量, 环形电流所产生的磁矩及轨道所围面积的磁感应通量是守恒量, 在该磁场的作用下, 光电子沿飞行筒轴向速度分量逐渐增加, 横向分量减少, 使电子运动轨迹在进入飞行筒时, 已几乎平行于飞行筒。

(2) 电离区的磁感应强度 B_i 与飞行筒均匀场 B_f 相比 $\frac{B_i}{B_f} = 10^3 \gg 1$, 以保证使电离

区向 4π 立体角内发射的光电子的一半(沿飞行筒一侧 2π 立体角)都被拉入到飞行筒。

(3) 磁感应强度从 B_i 减少到 B_f 的空间距离与飞行筒长度 L 相比很短(~ 0.02), 以减少光电子飞行时间的弥散。

(二) 光电子能谱仪的构造

为提高飞行时间的分辨率, 飞行距离 $L \sim 2$ 米较长。并在飞行筒内有一法拉第笼, 可加负电位, 用来减速光电子, 加长飞行时间。

为消除地磁场对光电子运动的影响, 飞行筒螺线管外采用两层坡莫合金筒磁屏蔽。

分子束源室用机械泵—扩散泵系统, 不加液氮冷阱时真空度可达 10^{-4} 托。电离室、飞行筒采用机械泵—涡轮分子泵, 真空度可达 10^{-6} 托。

样品蒸气与载气混合, 从脉冲阀喷咀喷出, 经过分束器到电离室。

YAG 激光器泵浦染料激光器，再经倍频或混频，光束经短焦距透镜会聚到反应区与分子束相交。

检测器用两级串联的微通道板，经过隔离直流高压后，光电子信号由存贮示波器或瞬态记录仪接收记录。

该仪器已经安装调试。

FD-1 型分子束实验装置的研制*

杨永炎 章壮健 李雨林 卢平和 秦启宗

(复旦大学 激光化学研究室)

分子束实验技术用于微观反应动力学的研究,通常要求测量反应产物的质量分布,速度分布和空间角分布。复旦大学激光化学研究室于1986年建成了一台研究激光诱导气—固表面反应动力学的超声分子束实验装置,并且开展了氯分子束与Ge, Si, GaAs 和 InP 半导体表面以及一些金属表面激光蚀刻反应动力学的研究。在原有的分子束装置中,作为探测器的四极质谱仪是固定位置的,因而不能测量反应产物的角分布。

由于产物角分布的测量对探讨反应机理有着重要的作用,因此我们改建了分子束装置,要求四极质谱仪能够转动,但按照国内外有关资料^[1,2],四极质谱仪往往与用于差分抽气的离子泵起一转动,这样的装置不仅比较庞大,而且造价昂贵。本文提出了一种新的方案,采用二根不锈钢波纹管连接探测室和二台离子泵,利用波纹管可以扭曲的性能,使探测器能围绕着碰撞中心转动 140° ,而离子泵位置固定不动,这样就使改建的分子束结构紧凑,能用于测定产物的质量分布,速度分布和角分布。目前该装置的主室的气压经三级油扩散泵差分抽气可达 10^{-7} 托,探测室用二级离子泵差分抽气最低可达 $\sim 10^{-10}$ 托。这台改建后的装置不仅可用于激光与分子束交叉在表面上的反应动力学研究,而且还可以进行交叉分子束反应以及分子束光解反应等研究。本工作曾得美国加州大学伯克莱分校李远哲教授的支持和帮助,特此表示感谢。

[1] Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. LeBreton and D. R. Herschbach,
Rev. Sci. Instrum. 40, 1402 (1969).

[2] 中国科学院大连化学物理研究所通用型交叉分子束装置研制小组, 第二届全国化学动力学会议论文摘要
第44页 (1986, 5)。

固体药物双呋喃氟脲嘧啶分解动力学

王 晶 郑俊民 苏德森

(沈阳药学院物理药学研究室)

双呋喃氟脲嘧啶 (FD-1) 是具有疗效好, 毒性较低的抗癌药物。本文应用热分析法研究了 FD-1 的热分解动力学与经典恒温法进行比较。探讨了其热分解机理。

实验测定是用国产的 ZRY-I 型综合热分析仪, 取 FD-1 约 4mg 装入铝坩埚, 调节 DTA 范围 100 μ v; TG 范围 10mg; DTG 范围 5L。升温速率分别为 5 $^{\circ}$ C/min, 10 $^{\circ}$ C/min, 20 $^{\circ}$ C/min。气氛为压缩空气, 流量为 40ml/min。温度范围为 50~450 $^{\circ}$ C, 测得 TG、DTA、DTG 热谱曲线。

根据差热数据, 用 OZAWA 方法, 按照仪器给定的计算程序, 求得 FD-1 的热分解活化能 E 为 164.1kJ \cdot mol $^{-1}$ 。

同时应用薄层层析—紫外分光法, 测定不同温度下 FD-1 的分解速率常数, 再以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行回归, 得出线性方程式为:

$$\ln k = -19453/T + 50.55$$

由此直线斜率求得 FD-1 分解活化能 E = 161.7kJ \cdot mol $^{-1}$, 此数值与由热分析法所求数值基本一致, 说明应用热分析法直接测定固体药物的分解活化能是可行的。

根据 FD-1 的 DTA 曲线, 在 450 $^{\circ}$ C 以下热分解时, 只出现一个放热峰。从 FD-1 结构上看, 在热分解时, 可按连串反应进行, 即由 FD-1 \rightarrow FT-207 \rightarrow 5Fu。

实验发现, 在测定 FD-1 的 DTA 曲线放热峰出现前、后分别停止反应, 取出样品进行薄层分析。放热峰前的样品为 FD-1, 放热峰后的样品为 FT-207, 未检出 5Fu。由此可知, FD-1 的 DTA 曲线上的放热峰是由于 FD-1 分解生成 FT-207 而形成的, 从而也说明 FD-1 在此温度范围 (50 $^{\circ}$ ~450 $^{\circ}$ C) 的热分解反应不是连串反应, 而是简单的一级分解反应。

氯化钠热分解循环中多相反应动力学(I)*

李宏涛

(吉林工学院)

刘 薇

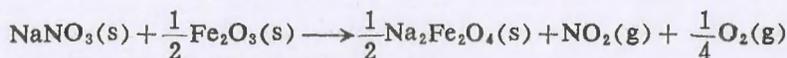
(吉林工业大学)

刘子祥

(吉林工学院)

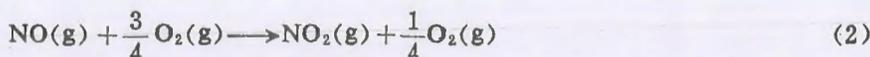
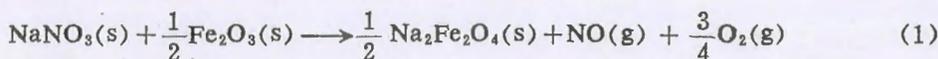
电解法制备氯碱是一种消耗电能大并且有汞及石棉污染环境的基础工业。近年来, Norio Takeuchi^[1-2] 提出了非电解法的新设想, 即氯化钠的热分解循环系统, 受到各国化学工程界的重视。作者等曾进行了这方面的工作。

本文试图对该循环中具有关键作用的多相反应



用真空测压法研究其动力学参数及界面反应机理。

首先, 本文提出了此反应在界面上, 由以下两步完成:



其中反应(2)速度很快, 反应(1)速度较慢, 可为整个反应的控制步骤。若反应在一真空密闭体系中进行, 由质量作用定律和上述反应机理, 可推导出总压 P 与时间 t 的关系, 为

$$P^{-\frac{3}{4}} = K''t + C$$

而反应级数应为 1.75。

实验证明, 在一定温度下, $P^{-\frac{3}{4}}$ 对时间 t 作图确是一簇很好的线性关系。由 TG 法测定出该多相反应的级数 $n=1.82$, 基本上与自机理上推得的数值是相符合的。

另外, 将实验数据作 $\ln K'' - \frac{1}{T}$ 图, 可得到两条斜率不同的 Arrhenius 曲线。曲线表明, 此多相反应在低温下, 界面反应为控制步骤; 在高温下, 内扩散为控制步骤, 转变点为 947.15K。相应的 Arrhenius 方程则分别为:

$$K_1 = 2.325 \times 10^{-3} e^{-\frac{3400}{T}}$$

$$K_2 = 2.071e^{-\frac{9850}{T}}$$

但是, 本文所提出的中间产物 NO^\cdot 瞬时存在问题, 还有待进一步作出证明。

[1] Norio Takeuchi, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24[1], 223—226(1985).

[2] 竹内纪男, ソーダと酸素, *Jpn*, 36[11], 459—476(1988).

氯化钠热分解循环中多相反应动力学(II)*

刘 薇

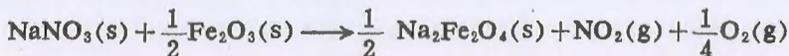
(吉林工业大学)

李宏涛 刘子祥

(吉林工学院)

近年来, Norio Takeuchi^{[1]、[2]}提出了热化学闭路循环制氯与碱的新方法, 这种方法克服了电解法^{[3]、[4]}能量利用率低和汞、石棉污染环境等缺点。作者等^{[5]、[6]}曾进行了有关的工作, 本文应用 TG 法就热化学闭路循环中的主要反应机制进行了研究, 得到了一些有意义的结果。

在 Takeuchi 的氯化钠热化学分解循环中, 多相反应:



起关键作用。对该反应用微分法测得其反应级数 $n=1.82$, 并在不同温度下测得 TG 数据, 分别代入球对称界面反应及三维扩散特性函数, 进行直线拟合, 结果发现, 随着温度的降低, 其 $1-(1-R)^{\frac{1}{3}}$ 对时间 t 作图越来越趋近于直线, 说明反应在低温时符合球形对称界面反应动力学方程

$$1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{MkC_0^*}{\rho\gamma_0} t$$

而随着温度的升高, $1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}}$ 对 t 作图越来越直线化, 则说明反应在高温下符合三维扩散方程

$$1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}} = \frac{2MDC_0}{a\rho\gamma_0^2} t$$

根据上述结果, 可计算出不同温度下的速率常数 k , 然后以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得到两条不同斜率的 Arrhenius 曲线, 由此求得反应活化能和扩散活化能分别为 $E_{\text{反应}}=19.21 \times 10^4$ [J/mol] 和 $E_{\text{扩散}}=9.84 \times 10^4$ [J/mol]。进一步证明了反应在低温和高温下, 将分别由界面反

应和内扩散为控制步骤。转变点为 965.25K, 基本与测压法所得结果相符合。

- [1] 竹内纪男, ソーダと塩素, Jpn, 36[10], 415-427(1988).
- [2] Norio Takeuchi, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24[1], 223~226(1985).
- [3] 魏瑞朗, 现代化工, [5], 9-12 (1987)。
- [4] 刘子祥, 化工进展, [6], 19-22 (1987)。
- [5] Liu Zixiang et al., International Conference on Chemical Thermodynamics and Calorimetry, Beijing, China(1989).
- [6] 刘子祥等, 高校化学工程学报, [4], 81-85 (1989)。

NABT 与 MMA 聚合反应动力学分析

李青山 李荫常

(齐齐哈尔轻工学院化工系)

王文志

(齐齐哈尔师范学院化学系)

叶大铨

(中山大学化学系)

叶大铨在研究乙烯基吡啶(NVC)^[1], 烯丙基吡啶(NAC)^[2], 烯丙基苯并三唑(NABT)^[3]引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)时发现, 光是必要条件。同时 NVC、NAC、NABT 也作为单体参加了聚合反应。王立军^[4]研究了 NVC 与 MMA 的共聚反应, 李青山^[5]研究了 NABT 与 MMA 的共聚反应规律。在这些研究成果的基础上, 本文主要探讨 NABT 与 MMA 反应动力学及反应表观活化能, 分子结构对聚合反应的影响等等。

NVC, NAC, NABT 的分子都具有大的共轭结构且中间含有杂原子氮, 可以与一些化学试剂形成阳离子自由基, 可以作为光敏引发剂引发一些烯类单体反应。同时, 因其本身含有可聚合的双键而可以在一定的条件下参加聚合反应。由于苯并三唑具有光化学反应性能, 所以 NABT 共聚物还可以在一定的光照条件下发生光化学反应^[6]。因此对 NABT 与 MMA 的共聚反应进行动力学分析, 对于研究光化学反应过程机理和开发其作为该类功能高分子材料均具有重要意义。

烯丙基化合物由于生成自由基具有 $\text{CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}_2$ 型共振而稳定, 因此反应活性差以至于丧失和单体的加成能力。而在自由基之间常常发生双分子终止。在本文实验条件下, NABT、NAC 不能发生均聚反应, 但可以与 MMA 等烯类单体发生共聚反应。MMA, VC, VAC, St 等单体的自由基聚合反应的链增长活化能较低, 都在 5kcal/mol 左右, 因此链增长完全可以在低温下进行。聚合反应热效应大致在 20kcal/mol。

有共轭效应的单体, 本身能量低, 聚合热较小。而 α 位上有两个取代基由于聚合后链节之间有空间阻碍, 能量较高, 聚合热亦较小。VAC 取代基与双键之间不具有共轭效应, 单体本身能量高, 所以聚合热较大。

对于 NABT—CBr₄ 引发 MMA 聚合反应体系, 表观活化能为 17.2kcal/mol, NABT 浓度为 10^{-3} mol 当 NABT:MMA 为 1:5 时, MMA 聚合产率随 NABT—C 量增加而增加。

在所有影响反应的诸多因素中, 光强影响最大, 光强愈大, 产生的自由基愈多, 引发

效率提高、产率增加。说明 NABT-CBr₄ 双组分引发剂是一种光敏引发剂，其机理属于自由基历程。

- [1] 叶大镗、李贵华 东正国 高分子通讯1984,3.223
- [2] 叶大镗、李贵华 李庚平 高分子通讯1986,6.420
- [3] 叶大镗 程世友 李青山 高分子材料科学与工程1987,5.73
- [4] 王立军 叶 华 叶大镗 全国高分子学术论文报告会文集1987.武汉
- [5] 李青山 尹名东 吴晓辉 高分子合成—聚合反应与机理学术论文报告会文集1988,297
- [6] Li Qing shan,Liyin chang,Ye Dakeng,Advances in photochemistry 460 464 1989,6 Beijing

用非等温 DSC 研究热固性树脂固化反应动力学

叶 素

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京)

近年来, 应用热分析和量热技术对热固性树脂的固化过程作了大量的研究, 认为它是得到这类材料固化反应的定性、定量信息的最有效的方法。应用较多的是等温 DSC 法。非等温 DSC 法报导很少, 而且大多采用简单的几级反应模型, 我们经过尝试, 发现几级反应模型不能很好地描述热固性树脂的固化过程。本工作的目的是研究用非等温 DSC 解析热固性树脂固化反应动力学的方法。

利用 DSC 法研究动力学是根据反应进行的程度与反应放出或吸收的热效应成正比这一假定进行的, 即反应变化率 α 可用 DSC 曲线下的面积比来表示, 由此可推导出非等温下的反应速率表达式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\phi} e^{(-E/RT)} f(\alpha) \quad (1)$$

积分得到:

$$g(\alpha) = \frac{A_0 E}{\phi R} P(x) \quad (2)$$

式中:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

$$P(x) = e^{-x} (1/x) [1/(x+2)]$$

$$x = E/RT \quad (10 < x < 50)$$

取对数得:

$$\log g(\alpha) - \log P(x) = \log \frac{A_0 E}{R\phi} = B \quad (3)$$

方程的右端与温度无关, 为一常数 B 。显然, 对于正确的反应机制, $\log g(\alpha) - \log P(x)$ 应为常数, 故此式可用于判断反应机制。

我们的计算程序流程为活化能的取值范围 $10-50 \text{ kcal mol}^{-1}$, 改变量 $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 将各种可能的机制方程分别代入 (3) 式进行运算, 在任一特定的 E 值下, 对于每一对 $\alpha_i \sim T_i(K)$ 的数据计算 B_i , 然后确定平均值 \bar{B} , 最后, 对于每一种机理, 求 \bar{B} 的标准偏差 δ , 其定义如下:

$$\delta = [(B_i - \bar{B})^2 / N]^{1/2} \quad (4)$$

按照 δ 值最小的原则, 先确定每一种机理的最合适的参数 E 和 A_0 的值, 然后再选择其中 δ 值最小的为该反应的可能的机制, 再利用得到的模型作图, 根据与实验曲线拟合的程度来验证模型和进一步调整模型参数。

我们依据不同升温速度下的 DSC 数据, 来进行模型判别和确定模型参数, 这样选出的模型是唯一的。模型参数的精度比较高。

用上述方法研究了脲醛树脂的固化反应，得到动力学模型如下：

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.685 \times 10^{13} e^{(-22000/RT)} \alpha^{0.8} (1-\alpha)^{1.2}$$

即脲醛树脂的固化反应可用自加速型的反应机制描述，总反应级数 $m+n=2$ ，表观活化能 $E=92.11\text{kJ mol}^{-1}$ ，前置因子 $A_0=3.685 \times 10^{13}\text{min}^{-1}$ 。

比较该模型计算的和实测的不同升温速度下 DSC 曲线，可以看出拟合得较好。而用其它反应机制描绘的计算曲线，虽然也能与某一条曲线拟合，但难于与不同升温速度下的 4 条曲线同时拟合，或仅能与不同升温速度下的 DSC 峰顶温度值重合，但形状与实验曲线不同。

由此可以认为，本文所提出的非等温 DSC 方法是研究热固性树脂固化动力学的有效手段。

开放流动体系内萤石(CaF_2)溶解作用的 化学动力学研究

张荣华

(中国地质科学院矿床所, 北京)

Borcsik M., Crerar D.,

(美国普林斯顿大学地质地球物理系 Princeton, N.J. 08544, U.S.A.)

本文讨论 300°C 和 138 Bar 下开放流动热水溶液内萤石溶解作用的化学动力学过程。实验是在管式迭层反应器内进行的。在钛制高压釜内装满萤石颗粒。连续用泵输入反应溶液, 连续收集反应后溶液产物。实验系统的温度($T^\circ\text{C}$), 压力(P), 流速(U , 单位 ml/min)、矿物表面积(S_a , 按过筛后得 18-35 目, 35-60 目, 60-80 目三种颗粒度, 三种表面积: 2.08 、 $5.9 \times 10^{-3}\text{m}^2/\text{kg}$)和输入溶液可以不断地改变。改变上述诸参数, 尤其是流速(U), 可使反应系统由近平衡状态变到远平衡状态。在远平衡状态下溶解反应速度方程为零级; 接近平衡状态时, 由零转一级、二级, 并且呈现可逆反应特征。在 100°C 下, 在水或 NaCl 水溶液内萤石溶解反应可以出现零级, 一级和二级, 但是在 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系统内仅发现为 1 至 2 级反应。在 $25-100^\circ\text{C}$ 范围内按 Arrhenius 公式计算溶解反应的活化能: 对零级反应的 $E_a = 27.4(\text{kJ}/\text{mole})$; 对一级反应的 $E_a = 29.3(\text{kJ}/\text{mole})$ (指在水中溶解)。在 NaCl 水溶液内 E_a 稍高。在 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系统内一级反应的 E_a 明显降低。

溶解反应速度方程表达式为:

$$r = K(T)S_a(C_s - C)^a$$

或

$$r = K(T)S_a(a_i)^{\alpha} \left(1 - \frac{Q}{K_s}\right)$$

这里 $K(T)$ 反应速度常数, S_a 为表面积(每公斤水溶液或每升水溶液内 CaF_2 的表面积), K_s 为反应平衡常数, Q 为反应产物的活度积, a_i 为指定化学物种 i 的活度, α 为反应级数。

在 $T \leq 100^\circ\text{C}$ 时反应速度受到表面反应速度和扩散作用(包括迁移速度)等因素影响。实验数据表明零级反应时, 获得反应速度是一个不变常数。当 $T > 100^\circ\text{C}$, 大多数溶解反应在我们的实验条件下, 受控于热迁移和扩散作用。在 $T \leq 100^\circ\text{C}$, 加大流速, 可以变反应系统距离平衡状态的距离(用 $C_s - C$ 表示, C_s 为饱和浓度, C 是实测的总浓度, Bulk Concentration)。但是, $T > 100^\circ\text{C}$ 加大流速, 不能直接表现为增加扩散(或迁移流量 ΔJ_d)。在 $T > 100^\circ\text{C}$, 溶解作用是放热反应, 加大流速, 首先导致增加热迁移速度, 继之增加反应速度(ΔJ_s)、在低于 100°C 时, 加大流速, 会使 $\Delta J_s < \Delta J_d$, 将出现表面反应

控制的反应机制。在 $T > 100^{\circ}\text{C}$ 时，加大流速不出现 $\Delta J_s < \Delta J_d$ 关系。例如 25°C 和 225°C 萤石的溶解度是相似的，加大流速：在 25°C 条件下水内萤石的溶解可出现一级和零级反应。在 225°C 条件下，加大流速，很难发现表面反应控制的反应机制。可以认为热效应是第三个影响反应动力学机制的因素。这样，三个影响动力学的因素是表面反应、扩散作用和热效应。

萤石 (CaF₂) 溶解作用中的非稳态 化学动力学问题

张荣华 胡书敏 王 军 廖 英

(中国地质科学院 北京)

Borcsik M., Crerar D.

(美国普林斯顿大学地质地球物理系, Princeton NJ 08544, U.S.A.)

在流动系统内萤石溶解作用的实验表明反应速度随累积反应时间增长而减慢。溶解实验是在钛高压釜内进行的：一个管状迭层反应器内填满萤石，用流体泵驱动溶液不断与萤石反应，不断输出反应产物，实验装置的温度(T)、压力(P)流速(U)、矿物表面积(Sa)和溶液性质可以不断改变或调节。温度上升可达300℃，压力为138巴。流速0.5—8 ml/min，管式反应器内腔6.5mm直径21mm长。

长时间观察在流动系统内萤石溶解过程中的反应物表面晶体缺陷和溶解速度发现：反应速度随累积时间增长而波动地下降；同时晶体表面缺陷：点状，线状蚀坑和蚀坑覆盖面积不断增加。在500小时连续观察萤石与水反应表明：线状侵蚀坑(单位1μm/1000μm²)由零加大到14；深侵蚀坑数目(单位1/1000μm²)由零加大到10；深侵蚀坑覆盖面积(%计)由零到18。长时间观察表明：反应速度r与晶体表面缺陷密度D_a之关系是非线性的，最初100小时，r迅速减小而D_a连续加大；100—400小时范围，r回升、稳定、变化小，而D_a连续加大；400至500小时，r又转为减小，而D_a仍在加大。

晶体缺陷与反应机制有关：零级反应时，萤石表面缺陷十分不规律，点、线侵蚀都出现。在一级、二级反应条件下，萤石与HCl—H₂O反应时萤石表面缺陷只是点状侵蚀，十分规则，呈现结晶几何形态。

r随时间改变的非稳定动力学特征用 $\frac{\partial c}{\partial t}$ 表示，指反应产物在T、P、U、Sa和输入溶液性质不变时，随累积时间变化。反应速度方程为：

$$-r = K(T)Sa(C_s - C)^a - \frac{\partial c}{\partial t}$$

K(T)为反应速度常数，C_s为饱和浓度，C为实测浓度，a为反应级数。∂c/∂t与晶体表面化动力学过程有关。

浓度振荡和热振荡现象是CaF₂在HCl—H₂O系统内溶解过程中一个重要发现。当用电导仪监视反应输出浓度时：在输入pH=3.17溶液，流速由1.7 ml/min，骤然改变为5.7 ml/min时，在25℃与100℃两次观察到输出物的电导长时间波动现象：振荡周期

由小于1秒到2秒，连续振荡80秒，跳动的电导由60.4到59.1伏反复重现。

初步判断这是一个由低流速到高流速时，改变反应动力学稳态条件引起的自调整过程。

在萤石与水反应，在225℃时，输出浓度波动与溶解过程的放热过程有关：出现10分周期波动。并与轻微温度振荡有关。

动力学参数 RMP 值推测环糊精包结物结构的研究*

章道道 黄乃聚 姜筱燕 杨彪

(复旦大学化学系)

环糊精(Cyclodextrin, CD)是环状低聚糖的总称。由6个、7个或8个葡萄糖单元以2—1,4—糖苷键结合而成,分别称为 α -、 β -或 γ -环糊精(简称为 α -CD、 β -CD或 γ -CD)。环形分子的上、下两端皆亲水,环内系疏水的空腔。在催化底物酯水解时,可利用其疏水空腔包结底物分子,再通过环上羟基进攻酯的羰基而催化水解^[1]。我们曾在 β -CD存在下,在DMSO-H₂O体系中进行了羧酸取代苯酚酯水解动力学研究,发现一旦有取代基的苯氧基落入环糊精空腔,则间位取代苯酚酯的加速程度 $(k_c/k_{un})_m$ 将大于对位取代的 $(k_c/k_{un})_p$ (其中 k_c 和 k_{un} 分别为CD存在下和不存在时底物的水解速率常数),从而提出可用动力学参数RMP值来推测包结物结构情况 $[RMP = (k_c/k_{un})_m / (k_c/k_{un})_p]$ ^[2]。

本文为了进一步证实RMP值对包结物结构的判断,我们分别在 α -、 β -或 γ -CD存在下对底物 m -硝基苯酚 β -萘甲酸酯(A-m)、 p -硝基苯酚 β -萘甲酸酯(A-p)、 m -和 p -硝基苯酚 β -萘醌甲酸酯(AQ-m)和(AQ-p)进行了水解动力学的研究(此四种底物皆未知物,其熔点,光谱,元素分析等皆合要求)。以岛津UV-260在6DMSO-4H₂O体系中测定了反应速率常数, k_{obs} 为实验条件下最接近 k_c 的表观速率常数(均经校正至pH=10)见表。从表中RMP值可有力地推测出水解反应过程中包结物的结构,即是萘羰基或萘醌羰基、或硝基取代苯氧基那一端落入CD空腔成包结物的。如在 α -CD存在下,AQ系和A系的RMP值均大于 γ -CD存在时的RMP值。是由于萘羰基、萘醌羰基一端体积太大,无法进入 α -CD的空腔,只能与它们的硝基苯氧基一端包结而形成包结物,从CPK分子模型亦可知A-m的羰基比A-p的更接近CD环上的羟基。空间效应有利于A-m,AQ-m的催化反应。其他数据亦能很好地说明问题。

表: 在6DMSO-4H₂O中的速率常数($\times 10^5$) 30.0 \pm 0.5 $^\circ$ C.

底物	k_{un}/s^{-1}	k_{obs}/s^{-1} (α -CD)	RMP	k_{obs}/s^{-1} (γ -CD)	RMP	k_c/s^{-1} (β -CD)	RMP
A-m	0.765	13.5	10	33.5	0.82	137	0.38
A-p	1.27	2.17		67.6		607	
AQ-m	10.9	67.7	5.6	321	1.3	781	4.8
AQ-p	13.7	15.2		299		212	

[1] Szejtli, J., "Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes", Akademiai Kiado, Budapest, 1982

[2] Zhang, D. D. et al., J. Inclusion Phenom., 1987, 5, 443.

己内酰胺双核铜络合物热分解反

应动力学及热稳定性质的研究*

李大珍** 邓希贤** 张蔚婕 刘鲁美

(北京师范大学化学系)

本文以较廉价的己内酰胺与醋酸铜为原料合成了具有良好水溶性的己内酰胺双核铜络合物 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ (CP=己内酰胺基) 此为以前文献未曾报导过的新化合物。我们以热重法(TG)、差示扫描量热法(DSC)等热分析方法对该新化合物进行了如下研究:

1. 对新化合物的分子组成及纯度的认定

元素分析表明, 新化合物可能是 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ 或者 $\text{Cu}_2(\text{CP})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{Cl}$, 所得各元素含量处于二者之间因此不能最后认定。本文用北京光学仪器厂生产的 WCT-1 微机差热天平测定的试样 TG 曲线表明, 该新化合物在 181℃ 及 269℃ 两次失重, 失重百分数分别为 36% 及 35.5% 与 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ 分两次各失去两个己内酰胺基的理论失重百分比 36.7% 符合良好, 而与 $\text{Cu}_2(\text{CP})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{Cl}$ 的各种分解可能性的理论失重百分比均相差甚远。因此认定新化合物是 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ 。另由其 DSC 曲线首峰 (181℃) 尖锐且此温度前无杂峰出现, 可认定样品纯度很高。

2. 热解反应首步骤动力学参数求解

用 CDR-1 型差动热分析仪测定新化合物的 DSC 曲线, 选 Coats 法依下列公式

$$n=1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \left[\frac{AR}{E_a \beta} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

$$n \neq 1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \lg \left[\frac{AR}{E_a \beta} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

求取新化合物热分解首步骤的反应级数 n 、活化能 E_a 及指前因子 A 。上式中 R 为气体常数, T 为绝对温度; β 为升温速度; α 为 T 对应的反应度, $\alpha = s/s_0$, 系由峰的总面积 s_0 除 T 之前部分峰面积 s 而计得。在 $\alpha = 0.088$ 至 $\alpha = 0.910$ 之间取 9 个数据点作 $\lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$

对 $\frac{1}{T}$ 图, 得良好直线, 相关系数 $r = 0.997$, 得知 $n = 1$; 并计得 $E_a = 2.37 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$A = 6.02 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}.$$

3. 新化合物热稳定性评价

具有较高热稳定性是光敏化剂应具备的性质之一。为评价 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ 的热稳定性, 由已测得的 n, E_a 及 A 值, 算出了 25℃ 及 50℃ 对应的速率常数 k 及热分解 1.00% 所需时间 t_D , 结果为:

* 国家自然科学基金资助项目联系人

** 联系人

$$k(25^{\circ}\text{C})=1.72 \times 10^{-16}\text{s}^{-1}; \quad t_D(25^{\circ}\text{C})=5.84 \times 10^{13}\text{s}=1.85 \times 10^6\text{a}$$

$$k(50^{\circ}\text{C})=2.83 \times 10^{-13}\text{s}^{-1}; \quad t_D(50^{\circ}\text{C})=3.55 \times 10^{10}\text{s}=1.13 \times 10^3\text{a}.$$

故此新化合物常温储存及 50°C 左右使用条件下热稳定性甚高。

4. 热解过程焓变测定

用 CDR-1 型差动热分析仪测定了精确已知熔化热的 Sn、Zn 的熔化过程 DSC 曲线。以 Sn、Zn 为标准，计得了新化合物 $\text{Cu}_2(\text{CP})_4 \cdot \text{Cl}$ 热分解的第一、第二两步骤的焓变分别为 $1.57 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $3.14 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

高速瞬态记录仪在激光化学中的应用

王 砚 方

(中国科技大学)

激光化学实验系统的输出信号一般是高速的单次信号,要求时间分辨很高的数据记录设备,因此宽带示波器及 BOXCAR 门控积分器都无法满足测量要求。

采样率为 10MS/S (采样周期为 100ns) 到 100MS/S (即采样周期为 10ns) 的高速瞬态记录仪则适合于从荧光分析到飞行时间谱的信号记录和分析。

激光化学实验用的瞬态记录需要有很完善的触发功能,即提前触发及延迟触发,这样才能使测量窗口对准感兴趣的信号。由于在实验中往往要反复试验参数,因此触发应是由程序控制的。

对于条件比较复杂的激光化学实验,如用二级飞行质谱作气相反应动力学研究,单有瞬态记录仪就不够了。为了控制几种设备的协调工作,需有可程序控制的多通道(例如八通道)的脉冲序列产生器(PSG)。各通道的输出应是完全独立的,因此可以用任意两个通道构成一定宽度的闸门信号。根据激光脉冲宽度,要求 PSG 的步长为 10ns,或至少有二个通道的步长为 10ns,其余为 100ns,这样就能满足一般激光化学实验的要求。

采样率为 10MS/S 到 100MS/S 范围的高速瞬态记录仪的分辨率大部分为 8bit,即精度为 1/256。虽然大部分实验并不要求如此高的精度,但当被测信号有许多高频成分时,瞬态记录仪的有效位数随之降低(信噪比下降),因此分辨率要有 8bit 才能保证一定的精度的裕量。

激光化学实验信号往往有较强的噪声本底,所以要用数字处理方式加以改善,最简单的办法是利用通用计算机或数字信号处理器进行平均或加权平均。

以微机为主控机的瞬态记录仪能充分利用计算机提供的硬件及软件资源,而且也便于二次开发。各实验室大都已有现成的微机,因此,卡上的瞬态记录仪是比较适合实验室的一种结构,

中国科技大学快电子学实验室,从一九八七年开始在科大、复旦、厦大、化学所的激光化学实验室的帮助下,研制成功 F900 系列高速瞬态记录仪及程控序列脉冲产生器,并正在各实验室中应用,部分替代了进口产品,取得了一批成果。其进一步发展,则要同激光化学及其他学科密切配合才能研制出合乎要求的设备。