

第二届全国化学动力学会议 论文摘要



中国化学学会

1988.5

《第二届全国化学反应动力学学术会议》

征 文

中国化学会召开的《第二届全国化学反应动力学学术会议》将于一九八八年五月在北京举行。李远哲教授将出席会议并作学术报告。

会议期间将交流我国在宏观及微观的化学反应动力学领域(不包括催化反应动力学)中的最新成果。内容包括如下几方面:

宏观化学反应动力学;

分子反应动力学;

激光化学反应及光谱;

等等。

如愿提出报告者,请于一九八八年一月十五日之前将详细摘要(不超过800字)寄往北京大学化学系杨惠星收或中国科学院化学研究所曹建如收。

(请张贴)

中国科学院化学研究所
北京大学化学系

1987年6月

第二届全国化学动力学会议

论 文 摘 要

402

中国化学学会

1988.5

18/7-8:30.

200字以内

MEMO

- 1957 第一回 在 New York —
 - 1961 第二回 在 Mainen —
 - 1963 三 Paris — YAG —
- 石英 54%
 CaF₂ 84%
 LiF 93%
 MgF₂ 99%

透過 248nm

Laser fusion Targeted. 1.5 μm. LCD.
100% 100%

3-6)
uB-2)

【U】

uki (ThD-2)
MP-39)
l, MP-6)
(MP-42)
uya (MP-9)
ka (TuJ-4)
H-3)
(MP-60)
(MP-62)
E-4, MP-41)
)
P-6)
ki (TuJ-2)

【V】

)
)
C-4)
(ThI-2, WH-3)
den Heuvell (TuH-4, WC-1)
TuP-45)
-24)
P. (MP-27)
)
19)
(TuP-35, TuE, TuD-9)

Wisoff, P. J. (TuC-3)
Wittgreffe, F. (WM-2)
Woerdman, J. P. (WM-2)
Wong, George K. (MP-40)
Wong, K. Y. (MD-4)
Wood, O. R. II (TuD-8)
Woodbridge, K. (WL-4)
Wörner, M. (ThB-8)
Wright, E. M. (WA-4)
Wu, C. K. (TuP-12)
Wu, Shu-Dong (TuP-55)
Wu, Y. (TuP-29)
Wu, Y. Y. (MP-29)
Wu, Yicheng (ThI-1)
Wu, Bochang (ThI-1)
Wynne, James J. (MP-31)

【X】

Xiang, Wang-Hua (MP-18)
Xiao, Min (WB-1)
Xu, Guang (ME-1)
Xu, Keshu (TuI-11)
Xu, Zhi-Zhan (WE-8, ME-5)

【Y】

Yabuzaki, T. (MC-8, ME-2)
Yamada, A. (MP-37)
Yamada, Kawakatsu (MP-8)
Yamada, Koji (TuP-46)
Yamada, Naobumi (TuP-3)

Zhang, Zhi-san (TuP-13)
Zhang, Zhiming (ThA-4, TuI-11)
Zhang, Zhuang-Jian (TuC-7)
Zhao, Lizeng (TuP-4)
Zhao, Ping (TuP-47)
Zhao, Yang (MP-33)
Zhao, Yuying (TuP-4)
Zheng, J. P. (TuP-37)
Zheng, Qi-Ke (TuC-7)
Zheng, Shi-hai (TuP-60)
Zheng, Wanquan (ThA-4)
Zhou, Haitian (TuP-39)
Zhu, Ji-Kang (MP-4)
Zhu, M. (TuP-21)
Zhu, R. Y. (TuP-47)
Zhu, Shi-Yao (WB-9)
Zhu, Zhiming (TuI-11)
Zhuang, Songlin (TuI-2, TuI)
Zhuang, Y. H. (TuJ-3)
Ziao-yi, Dong (MP-69)
Zielinski, E. (TuP-44)
Zimmermann, C. (WE-6)
Zweig, A. D. (WF-5)

目 录

一、邀请报告摘要

1. Dynamics of Endothermic Substitution Reactions.....李远哲 (1)
2. Vibronic Symmetry Correlation and Energy Transfer in Proton-Scattering from Methane and Acetylene.....丘应楠 (2)
3. Laser Stimulated Molecular Processes on Surfaces.....庄东荣 (4)
4. Recent Developments in Vibrational Relaxation and Laser-Stimulated Desorption.....林圣贤 (6)
5. 高分子固化理论和标度研究—Aa 型交联 反应.....唐教庆 (8)
6. 分子反应动力学理论研究情况简介.....邓从豪 (9)
7. 阵列双臂激光光纤传感法 (MLFS) 研究化学动力学及分子动态学.....古 正 (11)
8. 激波管在化学动力学研究中的应用.....韩德刚 (12)
9. PH_3 , AsH_3 , SbH_3 和 SiH_4 的光解离和光电离.....孔繁教 (14)
10. 多原子化学反应的“反应途径势能 (RPP)” 及其应用.....刘若庄 (15)
11. 在分子束实验中利用光学探测技术研究分子反应动态学.....楼南泉 (17)
12. 分子束技术研究激光诱导气—表面反应动力学.....秦启宗 (19)
13. 放电流动法在化学动力学中的应用.....邱联雄 (20)
14. 激光光谱学开放研究实验室研究简介.....吴存凯 (21)
15. 分子表面反应动力学的研究.....席光康 (22)
16. 研究小分子激发态的有力工具
——双共振多光子电离光谱方法.....张存浩 (23)
17. 分子束激光裂解产物平动能谱的研究.....朱起鹤 (25)

二、论文摘要

1. 碘代烷光解通道机理研究.....曹建如 朱起鹤 (29)
2. 二甲基二硫醚的分子光解动力学研究
彭 勃 曹建如 温 晔 钟 宪 张建明
.....顾好刚 方万全 武小军 朱起鹤 (30)
3. 碘乙烯在248nm 的分子光解动力学
黄玉惠 曹建如 钟 宪 张建明
.....方万全 武小军 朱起鹤 (31)
4. 碘代烷光解产物角分布的研究
杨达林 曹建如 张建明 钟 宪
.....黄玉惠 方万全 武小军 朱起鹤 (32)

5. CH_2ClI 的紫外激光裂解
曹建如 黄玉惠 张建明 钟 宪
方万全 武小军 朱起鹤 (33)
6. 碘丙烯的紫外激光裂解
黄玉惠 曹建如 张建明 钟 宪
方万全 武小军 朱起鹤 (34)
7. CH_3I 激光裂解碎片的高分辨 TOF 谱
 CH_3 自由基的振动峰
朱起鹤 赵新生 Eric Hintsa Walter Miller 李远哲 (35)
8. 分子束方法研究 CO 及 H_2 在 Ni 表面上的吸附
刘 健 李胜利 邵淑敏 周志强 席光康 (36)
9. 用分子束张弛谱研究 CO 在 Ni 表面生成甲烷的动力学机制
席光康 刘 健 贺添喜 李胜利 王敬武 (37)
10. 基态和亚稳态的 Ca 、 Ba 原子与 ClO_2 反应化学发光的研究
刘海生 李 健 彭连顺 李芙蓉
吕日昌 何国钟 楼南泉 (38)
11. 基态银原子与氯代甲烷、氯代乙烷反应动力学研究
陈 卫 徐大力 何国钟 楼南泉 (39)
12. 利用交叉分子束装置研究反应物相对平动能对反应过程的影响
徐大力 陈 卫 何国钟 楼南泉 (40)
13. 化学发光反应的产物转动取向
王志宇 何国钟 楼南泉 (41)
14. 单次碰撞反应 $\text{Ba} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{O}(m, p) - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ 和
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 的 LIF 研究
韩克利 莫宇翔 何国钟 楼南泉 (42)
15. 超音速氯原子束束源及其速度分布的测定
李 哲 齐建新 佟丽娜 刘元令 王光俊
谭大力 金朝鹏 吕日昌 何国钟 (43)
16. 通用型交叉分子束装置的研制及其性能初探
中国科学院大连化学物理所通用型交叉
分子束装置研制小组 (44)
17. 分子束技术研究氯与 GaAs 表面的激光化学反应
秦启宗 李雨林 金忠翎 刘先年 郑企克 (45)
18. 分子束技术研究 Cl_2 - $\text{Ge}(100)$ 表面热反应及激光诱导反应
李雨林 章壮健 杨永炎 蔡中厚 侯惠奇
刘先年 戴自国 秦启宗 吴征铠 (46)
19. $\text{InP}(100)$ 表面激光化学反应的飞行时间谱研究
金忠翎 李雨林 戴自国
郑伟杰 郑企克 秦启宗 (47)

20. Cl_2 -Si(111)的激光化学蚀刻反应研究
 李雨林 秦启宗 章壮健 杨永炎
 余敏 金忠翻 郑企克 吴征铠 (48)
21. 丙醛的多光子电离动力学研究
 刘厚祥 李昭临 陈俊德
 钱谊乐 李书涛 吴存恺 (49)
22. 氧原子与 C_2F_4 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 反应动力学的实验与理论研究
 詹明生 周士康 史济良 汪晨熙 李亦琳 (50)
23. 氟原子与 CH_2Cl_2 反应的交叉分子束研究
 周士康 詹明生 史济良 汪晨熙 陈建华 (51)
24. 乙胺/二甲胺同分异构分子激光多光子电离动力学
 李书涛 刘厚祥 韩景诚 吴存恺 柯文新 (52)
25. 光学双共振多光子电离光谱在双原子分子激发态能量转移动力学
 研究的应用 沙国河 张存浩 (53)
26. 四米闪光灯泵浦的化学激光器及其在研究 $\text{O}(^1\text{D}_2) + \text{H}_2$, D_2 基元反应中的应用
 邵君龙 顾玉昆 王科 李开晏
 吕少平 杨虹煜 陶愉生 (54)
27. 异丙氧基的光谱和反应动力学 白吉玲 H. Okabe J. Hadjpern (55)
28. ClNO 与 N_2O_5 的反应动力学研究
 王守志 B. J. Finlayson-pitts M. J. Ezell (56)
29. 脉冲射流中 $\text{I}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 转动驰豫过程研究 燕春 黄瑞平 (57)
30. $\text{O}(^3\text{P})$ 原子与酮类分子化学反应速率常数的测定
 陈从香 俞书勤 戴静华
 孔繁教 张健翔 高义德 (58)
31. AsH_3 的里德堡态系及其解离
 周杰 丁传凡 高建醅 马兴孝 孔繁教 (59)
32. SiH_4 的(3+1)电离光谱和碎片的飞行时间质谱
 周杰 丁传凡 刁培谦
 高建醅 马兴孝 孔繁教 (60)
33. 超声射流中 CSe_2 分子 V 系的激光诱导荧光光谱
 戴静华 陈 暘 陈从香
 戚六四 孔繁教 马兴孝 (61)
34. 超声射流下 CS_2 的激光诱导荧光激发光谱
 戴静华 刘巨林 张允武 俞书勤 马兴孝 (62)
35. 用二极管激光红外双共振探测二氧化碳分子的 V-V 转移速率
 蔡继业 汪晨熙 刘颂豪 Jin O'Neill George Flynn (63)
36. 丙酮在 308nm 激光作用下的多光子电离、离解动力学研究
 王广昌 马树森 王绍卿 秦玉英
 姚永帮 叶小刚 张兆平 (64)

37. 乙醚的非共振多光子电离质谱
王广昌 王绍卿 秦玉英 马树森
陆琳 姚永帮 叶小刚 张兆平 (65)
38. 用二极管激光光谱研究二氧化碳分子伸屈振动的转动激发
汪晨熙 蔡继业 刘颂豪
吉·奥尼尔 乔·弗林 (66)
39. 用二极管激光探测法研究二氧化碳分子组合振动模的转动激发
汪晨熙 蔡继业 刘颂豪
吉·奥尼尔 乔·弗林 (67)
40. 钠分子紫外受激辐射现象的动力学分析
吴铁军 路轶群 张玉春 王霞
卫爱娟 黄平安 李承祥 (68)
41. 五羰基铁离子解离反应的最大熵理论分析
李书涛 刘厚祥 李昭临 吴存恺 (69)
42. CS($A^1\pi$)态在 He, Ne, Ar 中的振动弛豫
刘庆德 徐文洁 廖常焕 曹德兆 (70)
43. Co($a^3\pi, v' = 0, 1, 2$)猝灭速率常数的测量
刘庆德 徐文洁 廖常焕 曹德兆 (71)
44. CF_3 自由基诱发的双分子反应
钱汝麟 李长林 (72)
45. 多原子分子的激光光热光谱
李长林 林桦 应礼士 赵焯 穆国融 (73)
46. 丙酮在空气中的紫外光解离
赵焯 李长林 (74)
47. 高氯酸溶液中激发态铈酰离子发光衰减研究
吴节强 王志麟 郑企克 (75)
48. 有机分子的真空紫外光化反应
江逢霖 卢翠萍 钟铎章 (76)
49. 环氧乙烷的多光子电离研究
余枝广 郑企克 刘先年 秦启宗 (77)
50. 激发态二氧化硫分子的发光衰减研究
徐逸敏 王志麟 余敏 郑企克 (78)
51. 连续激光引发合成甲胺反应机理研究
段林 陈民生 李同玉 (79)
52. 激光场中 $NH_3 + CH_3OH$ 体系的振动态反应
陈民生 段林 李同玉 (80)
53. 连续激光引发与热反应的动力学比较研究
陈民生 张万平 王大雁 李同玉 (81)
54. 超微 TiO_2 的激光化学反应合成及其性质初探
付鹤鉴 古正 刘维铭 朱世荃
高文德 王守文 马洪 陈琪 (82)
55. 乙醇、双(苯甲酰丙酮根)合双氧铈的红外多光子离解
高文德 古正 刘维铭 朱世荃 付鹤鉴
王守文 马洪 陈琪 赵田才 向丽 (83)

56. 甲烷激光裂解制乙炔
 段世清 袁永明 李文华 陈绍谦 龚茂初 李浩均
 党秀文 匡一中 李存志 李育德 张秀云 (84)
57. 激光微波低温等离子体固氮的试探
 古 丘 邓少云 王守文 高文德
 马 洪 付鹤鉴 朱世登 陈 琪 (85)
58. CF_2HCl 分子在红外多光子解离时的动力学研究
 习 宁 顾镇南 (86)
59. $\text{Ar}\cdot\text{O}, \text{Hg}\cdot\text{Ar}$ 准分子位能曲线计算及激光诱导荧光辐射带
 路铁群 张 冰 陈 瑾
 张玉春 王 霞 卫爱娟 (87)
60. 一类光化学振荡新体系的研究 林智信 黄道行 (88)
61. 甲基红分子光化学和扩散特性的激光瞬态光栅光谱研究
 龚顺生 夏九林 王进贤 (89)
62. 从二氟氯甲烷和碘化氢混合物中高选择性两步红外多光子离解分离
 碳13的研究 马培华 荒井重义 (90)
63. 红外激光诱导异丙醇在 CuO 表面的复相反应
 李振谦 顾月姝 刘传朴 印永嘉 (91)
64. 杂环化合物的红外多光子解离行为
 安新跃 顾月姝 郭用猷 印永嘉 (92)
65. 血卟啉的表面增强拉曼光谱研究
 刘传朴 李宝忠 郭用猷
 顾月姝 李丽霞 朱乃钰 (93)
66. 几种重氮盐的光解反应动力学与热解研究
 王力元 李大珍 侯恩鉴 邓希贤 (94)
67. 紫外激光解离四氯化钛
 单 军 林金谷 常大为 张志三 付克坚 (95)
68. 分子中内壳层电子的激发与驰豫
 付克坚 K.H.Tan J.D. Bozek G.M.Bancroft (96)
69. 自由基在分子束中的光谱和能量分布及驰豫 向天翔 (97)
70. 自由基的振动态选择性反应动力学 向天翔 (98)
71. Fine Structure Level (Ω) Propensity in Producing $\text{N}_2(\text{B}^1\pi_g, \Omega)$ from:
 $\text{X}_0[{}^3\text{P}_0] + \text{N}_2[\text{X}^1\Sigma_g^+]$ 周侶芸 (99)
72. 新戊基氧化反应速率常数与温度关系
 莫正楷 Wha-Jin Han and Kyle D. Bayes (101)
73. 1-苯基丁烯-2稳定性的激波管研究
 崔季平 何宇中 W. Tsang (102)
74. 用单脉冲加热激波管研究邻位硝基甲苯分解过程中均匀气相的 Anthranil
 (氨基内酐) 的生成和消失 何宇中 (103)

75. 环氧乙烷异构反应的激波管研究..... 陈 华 杨惠星 韩德刚 (104)
76. 化学激波管中环氧丙烷异构反应动力学研究
..... 章志伟 杨惠星 韩德刚 (105)
77. “非缝合条件下”化学激波管研究..... 陈 华 杨惠星 韩德刚 (106)
78. 激光纹影应用于激波管动力学测定研究..... 张朝选 杨惠星 韩德刚 (107)
79. OH + 卤代烷烃反应的速率常数的测定
..... 施树浩 幸世本 陈馨国 邱联雄 (108)
80. OH + 卤代烷反应温度系数的测定
..... 幸世本 施树浩 陈馨国 邱联雄 (109)
81. OH + SO₂ + M 反应的同位素效应..... 陈馨国 幸世本 邱联雄 (110)
82. OD + SO₂ + M (M = Ar, N₂) 速率常数的测定
..... 幸世本 陈馨国 邱联雄 (111)
83. 二苯甲硫酮与共轭双烯化合物的 Diels-Alder 反应动力学研究
..... 黄锦珂 金 毅 (112)
84. 对苯二胺衍生物 (PPD) 超加和氧化的动力学和机理
..... 毛 英 周本茂 任新民 (114)
85. 苄基氯水解反应动力学研究..... 郭益群 李 凡 王晓莉 (115)
86. 二乙二胺硫代草酸(O,S)合铬(III)配合物的酸性水解动力学
..... 陈 忠 臧一剑 张静智 钱车金 (117)
87. 硫代草酸铁(III)配合物的酸性水解动力学
..... 陈 忠 张静智 魏丰华 王清海 沈晋明 (118)
88. 苯并磷酸酰胺硫逐化合物水解反应动力学和机理研究
..... 张启行 门 毅 陈荣悌 李玉桂 (119)
89. 铜(II)-(五位取代邻菲罗啉)-(氨基酸)三元混合型配合物生成反应
的动力学研究..... 李跃进 张启行 陈荣悌 (121)
90. 用 NMR 法研究铜(II)- α -氨基酸配合物配体交换反应动力学
..... 陈荣悌 张启行 李跃进 沈联芳 (122)
91. 金属配合物[M(P_nAO)]²⁺生成反应动力学及机理研究
..... 宋 彬 张启行 陈荣悌 (123)
92. 三元配合物的速率常数与配体离解常数之间的直线自由能关系
..... 陈荣悌 林华宽 朱俊英 (125)
93. 对位取代四苯基卟啉铁(III)的轴向配位快速反应动力学研究
..... 朱志昂 马玉新 陈荣悌 (126)
94. 吡啶及甲基取代吡啶与碘甲烷反应的动力学效应
..... 胡科诚 周小尧 洪 鹏 (127)
95. 乙酐醇解反应溶剂效应机理研究..... 金松寿 胡科诚 顾 沁 (128)
96. 动力学介质效应的理论计算..... 金家骏 陈民生 许晨星 (129)
97. 特一丁基氯溶剂解反应的定标粒子理论研究
..... 陈民生 王风云 金家骏 徐玉芳 (131)

98. 离子强度对 $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ 中 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 间电子转移反应速度的影响.....刘锡兰 邱体孝(133)
99. $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ 混合溶剂中 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 间电子转移反应动力学性质.....邱体孝 刘锡兰(134)
100. $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 的氧转移反应动力学和反应机理研究.....陈渝 贺泓 杨惠星 韩德刚(136)
101. $\text{MoOS}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 与 PPh_3 (三苯基膦) 的反应动力学溶剂效应和反应机理研究.....贺泓 杨惠星 韩德刚 胡教平(137)
102. 钨(II)与二甲酚橙(XO)电子转移反应及其机理研究.....刘承敏 肖养田 李之巧 李大珍 杨惠星 韩德刚(138)
103. 钼氧卟啉与超氧化物自由基反应动力学网络研究.....崔晓丽 杨惠星 韩德刚(140)
104. $\text{Sn}(\text{IV})$ 掺入 5, 10, 15, 20-四(4-甲基苯基)卟啉的动力学研究.....李君丽(141)
105. 过氧化氢酶催化氧化维生素 C 的反应动力学.....顾卓英 梁新义 赵学庄(142)
106. 醛氧化的吸氧反应动力学.....宋学煜 焦念欣 赵学庄(143)
107. 肾上腺素的氧化 I— Cu^{2+} 催化下 H_2O_2 氧化肾上腺素动力学.....张一宝 戴建波 江冬青 赵学庄(144)
108. 肾上腺素的氧化 II—自由基中间体的检测、结构及动力学.....戴建波 白令君 张一宝 赵学庄(145)
109. 氨基酸对 Belousov-Zhabotinsky 反应的影响.....李同树 张义学 任育忠 贾梦秋 赵学庄(146)
110. 丝裂霉素与活性氧自由基作用动力学的初步探讨.....晋纯素 史祿文 赵会英(147)
111. 辅酶模型化合物光还原反应动力学研究.....许慧君 邓刚(148)
112. 水中邻苯二甲酸酯类化合物的生物降解反应动力学.....叶常明 田康(149)
113. VO-B-二酮络合物与过氧化氢物反应机理的研究.....万学送 肖才斌(150)
114. DBC-偶氮膦与钷配合反应动力学的研究和机理的探讨.....安从俊 林智信(152)
115. 超常价态过渡金属氧化还原反应动力学研究(I)——二过碘酸合银(III)氧化乙二醇和丙二醇 1, 2.....石铁生 梁惠花 王之朴(153)
116. 超常价态过渡金属氧化还原反应动力学研究(II)——二过碘酸合银(III)氧化丙酮酸钾.....石铁生 王之朴(154)
117. 多元醇混合物与二异氰酸甲苯酯聚合反应的热动力学研究.....李学同 骆文仪 郝晶祥(155)
118. 含氮大环配体诱导 Ag^+ 歧化反应动力学研究.....陈一叔 段晓峰 曲江(156)

119. 水溶液中过渡金属离子与三苯甲烷类染料络合物形成的动力学
陈姚红 潘慰曾(157)
120. 十二钨酸络钴酸钾氧化胂, 取代胂和羟胺的动力学和机理
高明球 周本茂 夏培杰 任新民(159)
121. QMS 法研究反应动力学初探
邓希贤 李大珍 侯恩鉴 李燕 赵淑芳(160)
122. 气固表面多原子分子振动能量传递机理的新解释
袁伟(161)
123. 甲烷化表面反应动态学的研究—吸附物种基元反应动力学
姜炳南 黄世煜 曹冕玉 刘伟成 林培滋(162)
124. 甲烷化表面反应动态学的研究
 一绝对反应速度理论在表面基元反应上的验证
姜炳南 黄世煜 曹冕玉 刘伟成 林培滋(164)
125. CF_2HCl 在金属表面上的反应动力学
任廉伟 杜小洋 穆国融 李长林(165)
126. 利用 ^{14}C 标记法研究取代苯乙烯与相转移催化产生二溴卡宾反应动力学(I)
林守渊 王执中 陈耀煥 戚怀禹(166)
127. 利用 ^{14}C 标记法研究取代苯乙烯与相转移催化产生二溴卡宾反应动力学(II)
戚怀禹 林守渊(168)
128. 负活化能研究
夏少武(170)
129. 基元反应 Arrhenius 现象过渡态理论图象
孙华斌(172)
130. 热分析法测定对乙酰氨基酚的分解动力学参数的研究
武凤兰 艾立成 苏德森(173)
131. 用伯恩斯坦多项式拟合反应曲线
王辉明(175)
132. 热力学耦合反应的动力学条件及其它
李如生(176)
133. 反应 $O(D_2^2) + H_2 \rightarrow OH(^2\pi) + H$ 的势垒的理论研究
谢代前 唐敦庆(177)
134. 光加成生成亚硝基甲醇机理的 ab initio 和 CI 研究
于建国 刘若庄(178)
135. 原子—分子散射的 GES 理论
张庆刚 丁世良 邓从豪(179)
136. 烷烃卤素自由基取代反应的经典轨迹计算
陈更新 曾宗浩 孙家钟(180)
137. 观察者—瞬时碰撞反应模型
韩克利 何国钟 楼南泉(181)
138. $F + H_2$ 体系的动力学共振的物理意义
吴大勇 王德胜 楼南泉(182)
139. 分子散射问题的李代数处理
 一关于 $He + H_2$ 系统在非反应情况下的振动能量传递
丁世良 易希璋(183)
140. 散射矩阵元的波包近似计算(I)
 一平动粒子在一维势垒的碰撞散射
王凯玲 江逢霖(184)
141. N_2H_2 脱氢反应和异构化反应的 IRC 解析
李学奎 程钰 孙家钟(185)
142. PO_2 的基态与激发态结构、吸收与发射光谱的 ab initio 和 CI 研究
冯文林 于建国 刘若庄(187)
143. 水分子的多光子激发
潘陆宁 丁世良 邓从豪(188)

144. 碱土族二聚物激发态的理论和实验研究
高余铭 王雨三 韩晓峰
陈德梯 陈俊德 刘 军(190)
145. 甲酰氯异构化和光解通道的理论计算
 一从头算水平上的化学反应热力学平衡常数和动力学速度常数的理论计算
居冠之 陈德展 邓从豪(191)
146. 激光诱导反应 $C_s^* + H_2 \xrightarrow{h\nu} C_sH + H$ 的轨线法研究
陆 靖 骆薇薇(192)
147. 合成环硫乙烷光化学反应的理论研究
于恒泰 沈尔忠 叶元杰 张 刚(193)
148. 双原子分子—双原子分子碰撞体系的准经典轨迹研究
冯大诚 居冠之(194)
149. $F + ICl$ 反应动力学的准经典轨迹研究
 一势能面及其对能量分配的影响
詹明生 周士康 邱元武(195)
150. $C_6H_5OH^+ \rightarrow C_6H_5^+ + CO$ 反应势能面的理论研究和 RRKM 统计分析
曹 阳 王友良(196)
151. 多原子分子势能面拓扑行为的非经验的量子化学研究
 一小分子—苯(聚苯)体系
刘尚长 吴林友 于保强(197)
152. 咪唑与单线态氧环加成反应理论研究
丁燕波 傅孝愿 刘新厚(199)
153. 2-氢氧乙烯-1-氧自由基($C_2H_3O_2$)质子转移反应动力学研究
方德彩 傅孝愿(200)
154. 单分子分解成二个自由基反应的半经典统计方法
 一关于“ $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ ”的研究
丁世良 王泽新 邓从豪(201)
155. 硅乙烯异构化反应的理论研究
居冠之 马万勇 邓从豪(202)
156. 轻原子交换反应的量子力学计算
居冠之 陈德展(203)
157. 化学反应的内禀反应坐标法: 乙炔与锂化氢单体及二聚体反应的反应
 路径分析
赵成大 陈 彬 黄敬安(204)
158. 乙炔与锂化氢反应的动力学研究
陈 彬 赵成大 黄敬安(205)
159. 化学反应途径的拓扑理论
邹鹏飞 辛厚文(206)
160. 化学反应的拓扑理论—反应途径的拓扑空间
邹鹏飞 辛厚文(207)
161. $SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$ 反应的动力学、热力学理论研究
居冠之 杨玉伟 马万勇(208)
162. 乙烷衍生物构型转化的双桥机理
黄敬安 刘 跃 赵成大 王荣顺(209)
163. 硝基甲烷热解机理的量子化学研究
尚鹤鸣 江 明(210)
164. 化学反应中振动布居反转的量子力学计算 H_2Br 反应系统的数值计算
 上精确的 L^2 -辐射强度研究
 Y. C. Zhang(张恽慈) J. Z. H. Zhang D. J. Kouri
K. Hang D. W. Schwenke D. G. Truhlár(211)
165. 共轭环多烯 σ 迁移反应的对称性
吴本湘 孙农伟 赵学庄(212)

166. BEBO 法计算 OH + 卤代烷反应速率常数.....施树浩 邱联雄(213)
167. 用矩阵方法实现三粒子共线系统内动能的对角线化.....香雅正(214)
168. Liouville 空间中的密度算子及其在动力学中的应用
.....江逢霖 葛华才(215)
169. CH₄等小分子 Mörse 参数 Ab initio 计算.....谭辉玲 谢培玉(216)
170. 双氢-锂(100)面体系相互作用的推广 LEPS 势能面
.....王泽新 蔡政亭 居冠之 关大任 邓双豪(217)
171. 古典规道法和广义 Langevin 方程: 原子在固体基体上的运动
.....章兴国 Alex Boeglin 李星文 林圣贤(218)
172. 气体分子在催化剂表面吸附和脱附研究.....周 音 陈 昂 李洪菊(219)
173. 络合物的手性识别与外球电子转移反应的立体选择性
.....徐志国 俞鼎琼(220)
174. Mg₃(PO)₂·8H₂O 和 MgNH₄PO₄·6H₂O 的分解动力学
.....张丽丹 于淑华 王 琪(221)
175. 用热分析法研究双组分氧化物还原反应动力学
.....于淑华 张丽丹 王 静 王 琪(222)
176. 气相色谱法研究含氢非晶硅热释放氢的动力学
.....王海荣 王永发 王煥杰 承煥生 王季陶(224)
177. LPCVD 多晶硅沉积的机理及薄膜分布的研究
.....张 伟 王永发 王季陶(225)
178. 光导纤维传感器在液相反应动力学中应用.....郝伟杰 何阿弟 秦启宗(227)
179. 聚乙烯链键对跃迁速率常数与玻璃化转变的构象机理.....沈良骏(228)
180. 流动注射法测定液相反应的活化能
.....马成龙 梁信余 杨建男
.....王忠厚 藏树良 宁 军(229)
181. ABS树脂热解反应动力学的研究.....朱鹏伟(230)
182. 甲基丙烯酸β羟乙酯-N-乙烯基吡咯烷酮-苯乙烯三元共聚体系研究:
II. 共聚反应研究.....刘 彦 薛 巍(231)
183. 新疆原油低温氧化动力学研究.....刘玉峰 张中良 胡日恒(232)
184. 高速气流致冷在 AVLIS 中的应用.....严海星 夏小卫(233)
185. 激光化学中的快电子学.....王砚方 朱明华 陆伟剑(234)
186. 相转移法合成扁桃酸的动力学研究
.....冯光琪 魏天俊 张秀英 王淑萍(235)
187. 水环境体系中固体可变电荷表面对磷的吸附与解吸动力学.....王建林(236)
188. 卤代甲烷与锌原子的基质隔离反应
.....王守文 古 正 刘维铭
.....陈 琪 马 洪 白 银(237)
189. 醋酸镍在红外激光作用下的离解
.....加 璐 王守文 古 正 马 洪
.....陈 琪 严 奕 陈孝康 龚承纯(238)

190. 煤矸石自燃的动力学行为与防治对策初探.....李国顺 范宏珍(239)
191. 水在焊接冶金过程中的化学反应动力学研究.....游爱清(240)
192. 一种用于快速化学动力学实验的数据采集和处理系统.....安 琪(241)
193. 激光增强催化聚合反应(一)
.....杨君慧 邱家白 苏 阳 王文华 付克坚(242)
194. LPCVD 淀积速率分布的解析表达式
.....王永发 张世理 张 伟 周 庆
.....王焕杰 王海荣 王季陶(243)
195. 高温高压下开放流动体系内溶解作用的化学动力学研究
.....张荣华 Posey-Dowty, I, Hellman, R
.....Borcsik, M; Crerar, D.(244)
196. 尿缩合反应动力学研究.....杨树林 曹建新 林长青(245)
197. 丁二炔衍生物聚合反应研究.....费逸伟 余从焯 王 凡(246)

第 一 部 分
邀 请 报 告 摘 要

DYNAMICS OF ENDOTHERMIC SUBSTITUTION REACTIONS

Yuan T. Lee

Materials and Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley Laboratory

and

Dept. of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 USA

We have studied the endoergic substitution reactions $\text{Br} + \text{R} - \text{Cl} \rightarrow \text{R} - \text{Br} + \text{Cl}$, where $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (ortho, meta, and para derivatives), C_6H_5 , and C_6F_5 ($\Delta H_0^\circ \approx 15$ kcal/mol) in the collision energy range 20–35 kcal/mol using the crossed molecular beams technique. In these reactions, Br adds to the aromatic ring to form a weakly bound (with respect to reactants) collision complex which subsequently decomposes through Cl elimination. Competition between intramolecular vibrational energy redistribution and Cl elimination in these complexes results in forward peaked center-of-mass frame product angular distributions and product translational energy distributions and excitation functions that can be modeled by assuming that a limited number of vibrational modes participate in energy sharing prior to bond fission. Ring substituents affect the dynamics profoundly, influencing the orientation and probability of Br addition as well as the extent of energy redistribution in the complexes.

This work was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the U. S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

Vibronic Symmetry Correlation and Energy Transfer in Proton-Scattering from Methane and Acetylene

Ying-Nan Chiu

Department of Chemistry
The Catholic University of America
Washington, D.C. 20064 U.S.A.

A chemical reaction Jahn-Teller effect is discussed. It is proposed that the impact of a proton on a molecule serves as the driving force for the molecule's incipient distortion. The distortion happens as the proton abstracts an electron from the completely filled degenerate molecular orbitals of the target molecule to create degenerate states of the latter. Two examples of proton scattering from hydrocarbons are cited. One deals with methane where the proton abstracts an electron from the degenerate t_2 orbitals to yield the 2T_2 state of CH_4^+ . One deals with a linear molecule, acetylene, with Renner effect² because Jahn-Teller effect is not operative, and the proton abstracts an electron from the degenerate π_u orbitals to yield the ${}^2\pi_u$ state of $C_2H_3^+$. It is shown that charge-transfer interaction with the unique degenerate component promotes vibration of a special symmetry in a "Vibronic Resonance" in which the electron oscillates between charge-transferred and non-charge-transferred states of the same vibronic symmetry³. In case of methane this special vibration can distort CH_4^+ to D_{2d} symmetry and explains the experimental observation of a ν_2 (E) vibration. In case of acetylene, the special vibrations can cause the protonated acetylene $C_2H_3^+$ to undergo merry-go-round motion of the hydrogen atoms in the isomeric transformation between a non-classical ring structure

$HC \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} CH$ and a classical vinyl cation structure $H_2C = C^+H$. It also helps to explain the experimental observation of valence dilution excitation of vibration and the planar orbit of H-atom motion. In either case the continuing vibrational 'distortion' is shown to serve as a symmetry trap to 'polarize' the degenerate components and preserve the phase coherence of the selected degenerate electronic as well as vibrational component. The preference of this selected component is attributed to the unique approach of the proton which makes it orthogonal to other components. Compatibility of nuclear spin symmetry and covibronic symmetry⁴⁻⁶ is proposed

as one way to help verify the energy-transfer and charge-transfer reaction mechanisms.

1. U.Gierz, M. Noll, J. Peter Toennis, J. Chem. Phys. 82, 217 (1985),
M. Noll, Ph. D. Thesis, Göttingen 1986.
2. C.F. Chang and Y.N. Chiu, J. Chem. Phys. 53, 2186 (1970), C.F. Chang Ph.D. Thesis.
The Catholic University of America, 1972.
3. Y.-N. Chiu, J. Chem Phys. 64, 2997 (1976), Y.-N. Chiu and M.S.F.A. Abidi, J. Phys.
Chem 86, 3288 (1982).
4. M. Quack, Mol. Phys. 34, 477 (1977).
5. A. Metropoulos and Y.-N. Chiu, J. Chem. Phys. 68, 5607 (1978)
A. Metropoulos Ph.D. Thesis The Catholic University of America, 1978.
6. P.R. Bunker, "Molecular Symmetry and Spectroscopy". (Academic Press 1978).

LASER STIMULATED MOLECULAR PROCESSES ON SURFACES

T. J. Chuang

IBM Almaden Research Center

650 Harry Road

San Jose, CA 95120-6099 U.S.A.

SUMMARY: Lasers have been extensively used in recent years to induce gas-surface interactions and to probe molecular dynamics in heterogeneous systems(1). In this talk, a brief review of recent advances in the field will be given. Some model systems will be used to illustrate the many facts of photoexcitation effects. These include the photon-enhanced chemisorption, adsorbate-adsorbate and adsorbate-substrate reactions, product formation and desorption of surface species. The dynamic processes associated with vibrational and electronic activation and subsequent energy transfer and relaxation will be discussed with available experimental data. In addition, the photochemical etching and deposition behavior of a few gas-solid systems relevant to microfabrication of electronic materials will be presented.

Specifically, the discussion will include the infrared laser excited photodesorption of ammonia and deuterated-ammonia adsorbed on copper and silver (2), and the ultraviolet laser excited photodissociation and desorption of diiodomethane adsorbed on sapphire and silver surfaces (3). The experiments were carried out in a ultra high vacuum chamber equipped with x-ray photoemission, Auger electron spectrometer, thermal desorption and time-of-flight mass spectrometry for gaseous and surface analyses. The photodissociation and desorption quantum yields as well as the mass and kinetic energy distributions of desorbed species were determined as a function of laser fluence and wavelength at various surface coverages ranging from submonolayer to multilayer situations. The results reveal the characteristic vibrational, electronic, thermal and "explosive" desorption effects.

The applied aspects of the laser-enhanced surface photochemistry can be best demonstrated by the photochemical etching and deposition of solid materials (1,4) to produce structures in submicron dimensions for microelectronic devices. Here, the photoetching mechanisms will be emphasized. The behaviors of surface etching reactions can be divided into four classes, namely, the nonreactive, the spontaneous etching, the passive and the diffusive reaction systems. The respective examples are: silicon exposed to sulfur hexafluoride, silicon exposed to xenon difluoride,

silicon exposed to chlorine, and copper exposed to chlorine. In all cases, the etch rates of the solids can be greatly enhanced in the presence of laser radiation. These and other representative systems will be discussed in some detail. Recent results on dopant-induced photoetching of polymers (5) and the technological implications of the laser processing techniques will also be presented.

In short, laser applications to gas-surface studies can provide basic insight into the reaction mechanisms and dynamics in heterogeneous systems. The studies also offer the exciting possibility for technological innovations.

1. See the reviews, T.J. Chuang, Surf. Sci. 178, 763 (1986) ; Surf. Sci. Reports 3, 1 (1983).
2. I. Hussla, H. Seki, T. J. Chuang, Z. W. Gortel, H. J. Kreuzer and P. Piercy, Phys. Rev. B32, 3489 (1985) .
3. K. Domen and T. J. Chuang, Phys. Rev. Lett. 59, 1484 (1987) ; also, J. Vac. Sci. Technol. A5, 473 (1987) .
4. T. J. Chuang, in "Interfaces Under Laser Irradiation" , ed. by L. D. Laude, D. Bauerle and M. Wautelet (Martinus Nijhoff, Dordrecht, Holland, 1987) , pp. 235-253.
5. T.J. Chuang, H. Hiraoka and A. Modl, Appl. Phys. A (1988) .

"Recent Developments in Vibrational Relaxation and Laser-Stimulated Desorption"

S. H. Lin

Department of Chemistry
Arizona State University
Tempe, AZ 85287-1604

Theories of vibrational relaxation and vibrational-vibrational energy of impurity molecules in solids will be reviewed.

Recently, a unified theory based on the adiabatic approximation for the system of an impurity molecule in monatomic crystal has been proposed for obtaining wavefunctions and energies. The adiabatic approximation is used to separate the total number of degrees of freedom of the system into intramolecular vibrational, rotational and lattice vibrational degrees of freedom. The spectroscopic properties and relaxation processes of impurity molecules can be calculated by using this theory. The successful application of this theory to calculate the spectroscopic properties and vibrational relaxation of HCl and DCl in rare gas matrices will be presented. This theory has also been applied to vibrational-vibrational energy transfer between impurity molecules in solids.

Vibrational relaxation and vibrational-vibrational energy transfer play a very important role in IR laser-stimulated desorption (LSD) of molecules by an excitation of intramolecular vibration of the adsorbed molecule. In general, whether or not the photon energy can be effectively utilized for a particular desorption process in a given system depends upon a competition between the rates of energy acquisition, storage, and relaxation and that of the desired process. This suggests the value of a master equation (ME) approach to the theory of these processes.

The ME approach for LSD has been recently developed. The theory provides the dependence of the desorption yield on laser-frequency, laser-intensity and laser-polarization. For a short laser-pulse case, the yield Y for an $(n+1)$ level system where n photons must be absorbed can be expressed as

$$Y \propto \frac{1}{n+1} A_{ab}^n t^{n+1} \quad (\text{A.1})$$

where A_{ab} is the absorption rate constant and t represents the laser-pulse duration. Eq. (A.1) indicates that for the case in which the laser-intensity is weak and the pulse-duration is short, the desorption yield is proportional to the laser-intensity

raised to the power of the number of photons required for the LSD. Under these conditions, it may be expected that the width of the desorption-yield vs. laser-frequency curve for n-photon stimulated desorption will decrease by a factor of $(2^{1/n} - 1)^{1/2}$ from the original IR absorption spectrum of the adsorbed species. This band-narrowing has indeed been observed experimentally. Eq. (A.1) can also be used to determine the number of photons involved in inducing the desorption of the adsorbed species from the slope of the linear relaxation between $\log Y$ and $\log I$ (where I represents the laser intensity involved in A_{ab}). This analysis has been applied to the experimental data on the CO_2 laser-stimulated pyridine desorption yield as a function of laser intensity and shows that the CO_2 -laser-stimulated desorption of pyridine from the Ag surface is a two-photon process and that the desorption energy is less than 2000 cm^{-1} . Eq. (A.1) shows that for shortpulses the number n of photons involved in the LSD can also be determined by varying the laser-pulse duration.

高分子固化理论和标度研究— A_n 型交联反应

唐教庆 李泽生 孙家钟 汤心颐

(吉林大学理论化学研究所)

本文对 A_n 型交联反应的固化全过程进行了深入研究, 揭示了溶胶分数和凝胶分数在凝胶点以后的行为, 以及高分子矩凝胶点以前和凝胶点以后的全部行为。特别是对凝胶点附近各高分子物理量的标度进行了深入研究, 得到了描述溶胶—凝胶转变所应满足的广义标度律, 从而建立了高分子固化的较完整的标度理论。和物理上平衡相转变的临界现象相类比, 揭示了溶胶—凝胶转变在本质上是相转变, 满足临界现象中一般的标度行为。本文得到的主要结果如下:

1: 通过对溶胶—凝胶分配理论的深入研究, 得到了用总交联度、溶胶交联度和凝胶交联度所标志的等价的三种凝胶点。并在理论上, 首先得到凝胶交联度所标志的凝胶点。

2: 利用微商方法, 结合溶胶—凝胶分配公式, 得到了适合固化全过程(包括凝胶点以前和凝胶以后)的高分子矩的递推公式, 以及 K 极矩 ($K = 0, 1, 2, \dots$) 的解析表示式。进而可以计算各种类型的平均聚合度。这对研究在固化全过程中, 各种平均聚合度的变化情况有重要意义。对揭示凝胶点附近的标度行为起着关键作用。

3: 通过对凝胶点附近高分子矩的临界行为的研究, 得到了在凝胶点附近高分子矩的表示式, 并提出了分布函数的渐近表示式所满足的积分方程组。通过求解积分方程组, 严格得到了分布函数的渐近表示式, 这一表示式自然满足临界现象中的标度假设。并且通过引入推广的典型尺度 $n_c(K)$, 使分布函数的渐近式中各项的物理意义更加明确。对这一渐近式, 国外有人用 Stirling 近似进行了一些估计, 但没到严格结果。本文的结果不仅是严格的, 而且也是首次得到的。

4: 利用物理学中研究临界现象时普遍应用的标度变换方法, 对凝胶点附近的高分子矩和凝胶分数进行分析, 得到描述溶胶—凝胶转变的广义标度律。

以上的结果, 深刻的揭示了高分子的固化过程本质上是相转变过程, 满足临界现象中一般的标度行为。这一结果对掌握高分子固化过程的动力学规律, 揭示固化过程的物理机制有着重要的意义。

分子反应动力学理论研究情况简介

邓从豪

(山东大学理论化学研究室)

分子束、化学激光、激光诱导荧光等高技术实验，深刻地揭露了化学反应的真实分子水平的讯息：如引发反应所需之能量形式和方式，反应后，产物的能态分布（能量配分）及空间分布等，提供了剖析反应碰撞的机理、推断反应体相互作用势的某些事实依据。这大大地引起了化学界的重视，推动了化学反应理论的发展。其理论主要包括两个方面：一是反应体系的完整势能面之从头计算及其解析式模拟（基本上为量子化学计算）。二是在该势能面上解反应体系的核运动（动力学计算）。前者，刘若庄教授作专门论述，这儿仅就动力学理论方法作一简单介绍。

按在其势能面上解核运动方程的力学方法，基本上可分为量子散射理论（基于量子力学）和准经典散射理论（基于经典分析力学）或不解核运动方程，利用势能面上过渡态的性质，作统计力学处理的过渡态理论。

核运动 Schrödinger 方程通常以耦合微分方程的形式或耦合积分方程组的形式求解，不管那种形式，都根据具体问题，选择合适的坐标系，如三原子共线具系，HLL、HHL 型一般标度极坐标、自然坐标可用，对 HLH 型最好选用超球坐标 (A. Kuppermann) 或正交曲线坐标 (Basilevsky)。挑选合适的计算方法，计算时将相空间分成一些子区块，在每个子块中计算振动波函数，传播平动波函数。其波函数和它的一阶导数匹配平滑地由 $i-1$ 子块过渡到 i 子块。常用的计算方法有：Magnus 近似、分段解析解 (Hill, Gordon)、R-矩阵传播 (Wigner, Crawford)、态路径求和 (Manze, Connors)、变分法 (Kohn, Tikinsky) 和有限元法 (Cakmak, Jaguet) 等。量子力学精确计算过的公认的体系，如 $H+H_2$ 、 $F+H_2$ 等，为数不多。新近，Truhlar 等对 $X+H_2$ ($X=H, D, O, F, Cl$) 体系用幅密度法，解积分方程组得到了比较精确的结果，解释了某些近似理论计算结果与实验值的矛盾。

经典轨迹理论方面，自 Karplus 对 $H+H_2$ 体系做了全面的反应动力学计算以来，人们用该理论计算预言了不少反应体系的动力学行为。如 Polanyi 曾对 $H+H_2$ 体系，在模型势上，总结出，早期势垒，平动能克服它较有效，振动能克服晚期势垒有效。在吸引型势能面上，反应释放的能量有效地被传送到产物的振动态中。对许多具体反应模拟出大致与实验相符的讯息。已计算过的体系不限于三原子。四原子、五原子以上的体系也计算过。该理论应用范围较广，但也有它本身的局限性。新近，Muckerman 进行了“量子轨迹” (Quantum Trajectory-QT) 的研究。QT 在形式相似 CT (经典轨迹)。它来自含时 Schrödinger 方程的解。QT 使用可分离的含时波函数，其形式为 $X(x, t)$ 、 $Y(y, t)$ ， X 是相对坐标， Y 是内坐标，令 (x, t) 在碰撞过程中保持为 Gaussian 波包，并对 $O(^1D)+H_2$ 进行了数字计算。

过渡态理论 (TST)，自 Eyring 卅年代建立以来，经过人们的多次理论分析改进，比较成熟了。目前已将 TST 与一维精确量子计算，经典轨迹计算结算结合起来，预言更多的

动力学讯息如态一态反应截面、态一态速度常数及产物态分布等。最近, Truhlar 给出了较完善的变分过渡态理论计算方案, 写成定形的计算程序, 可处理多达10个原子的、较复杂的气相单分子和双分子反应。深受化学动力学家的欢迎。

最近, 量子化学自洽场从头算, 已从单纯静态平衡的电子结构计算, 向剖析反应过程(如IRC), 预言定量反应性(如从头算水平上的热力学动力学计算)方面发展。量子化学计算与反应动力学、热力学自然地(由微观到宏观)结合起来了。即试图在从头算的水平上预言反应的产率与产量。

阵列双臂激光光纤传感法(MLFS)研究

化学动力学及分子动态学

古 正

(四川大学化学系)

这里建议采用阵列激光光纤传感法(Method of Matrix laserfibroma sensor—MLFS)来研究化学动力学及分子动态学。所谓MLFS法就是把由两个光纤臂组成的激光光纤传感器排布为阵列形式,随时在被监测的空间范围内对所研究的分子反应动力学体系进行“时—空—内态”分析。以增进对化学动力学和分子动态学体系中发生的细微末节现象的了解。

两个光纤臂组成的激光传感器简称为双臂光纤传感器,其中一个臂作为输入激光使用,另一个臂作为被检测物经输入激光作用后所产生光信号的输出臂。输出臂的输出光信号由光电倍增管接收,经过放大器、鉴别器、脉冲发生器—脉冲整形,并用脉冲计数器或符合计数器记数(或连接在计算机上)。用多个双臂光纤传感器以阵列的方式插入在分子束系统中或快速化学动力学系统中研究动力学体系的化学动力学及分子动态学问题是比较方便的。

按各种不同需要,双臂光纤传感器可以具有不同功能。这些功能是激光荧光光谱传感,激光反射光谱传感,激光多卜勒光谱传感,激光吸收光谱传感,激光受激拉曼传感等等。这些传感器的阵列将可广泛用于化学动力学及分子动态学的“时—空”分析、内能态及能量传递分析。

阵列光纤传感法可以用于气体体系在分子束中或气室里研究。此法也可用于液体体系及生物大分子体系中的化学动力学的研究,并能获得更精确的结果和扩大研究面。例如:以激光荧光传感光纤传感器,用于监测分子束碰撞前的平动能,和用于检测交叉分子束碰撞前的内态分布。对于分子束实验中的化学反应方位效应的研究,可望采用双臂偏振激光光纤传感法来提供部分信息。采用三臂反斯托克斯喇曼光谱光纤传感法,可望在气室中研究“无碰撞”问题等等。

激波管在化学动力学研究中的应用

韩德刚 杨惠星

(北京大学化学系)

激波管的特点就是在很短时间内能产生很高的、可以容易确定的温度，如几千度到上万度；而且不受器壁的影响。因此是研究高温气相反应动力学的一个很重要工具。特别适用于高温基元反应动力学、高温裂解、高温燃烧及星球大气组成起源的研究。激波管的发展尽管已经有很长历史，目前应用它研究高温动力学仍然非常活跃，每年都有大量文章在各种杂志上发表或在频繁召开的有关国际会议上进行讨论。近年来，科学院力学研究所，北京大学化学系和力学系曾就这方面开展一些工作，但我国就这方面研究工作还相对比较薄弱，因此必须迎头赶上。

在北京大学力学系的大力协作下，我们北大化学系曾建立一台化学激波管装置。它的管长大约9米，内径为6.7cm，由紫铜管经抛光而成。整个激波管分三段，分别称为高压段、低压段和稀疏波产生段。高压段和低压段中由铝膜隔开。高压段上安上一个侧管及手动刺针，其中充入He气，低压段分别安上测速、测压传感器，以便产生脉冲讯号及记录激波速度和压力波形，反应气由高纯Ar稀释后充入低压段。稀疏波产生段是由大桶构成，它与高压段是用塑料膜隔开，塑料膜中夹住细铜丝并接上一个近一万伏高压电源。当铝膜由侧管的手动刺针刺破后，气流由高压冲向低压形成激波。激波以超声速运行至管端并反射回来。由于激波的作用使反应体系温度迅速升高。在激波向管端推进时，作用在安于低压段的一个传感器，该传感器给出一个脉冲讯号，经放大器及触发延迟电路启动一万伏的高压电源，使塑料膜迅速破掉，并在大桶内产生一个很强的稀疏波。稀疏波经大桶反射后向低压方向传播，到达反应体系时使反应体系迅速冷却，反应立即被冻结。动力学就是利用这样的激波加热，稀疏波冷却的基本特性进行。

我们应用化学激波管进行了环氧乙烷、环氧丙烷及氯代环氧丙烷的反应动力学测定，利用“比较法”得到了高温反应动力学参数。在激波管的高温反应动力学参数测定中，有几个困难必须克服，首先是反应温度，其次是反应时间的确定，再其次是复杂反应体系中如何得到准确的基元反应动力学数据，本文将在这些方面加以研究和讨论。

应用“比较法”进行高温反应动力学参数测定虽然有其优点，能获得比较好的一些动力学参数数据，但温度一般不能测量很高。激光纹影技术可以克服“比较法”的一些缺点，它能测定很高温度的动力学参数，具有高灵敏度，高的时间分辨率等优点，它在振动弛豫、裂解、燃烧反应动力学参数测定中有很大应用，本文将对激光纹影技术进行研究。

在激波管反应体系中配上各种中间物的检测，特别是一些原子和自由基的高温检测是激波动力学发展的一个很重要趋向。在高温激波反应中，各种中间物存在时间往往很短、浓度很低，且干扰很大，因此必须发展分辨率高，灵敏度大，及快速方法。这方面工作近来虽有很大进展，但仍然难度非常大。

由于激波反应的复杂性，因此把激波动力学研究与大型计算机结合是当前激波化学动力学发展的一个很重要趋向。高温反应往往很复杂，即是最简单反应物在高温下也可能存在着几十步到几百步的基元反应，我们不可能把体系中所有复杂的反应中间物都检测出来，因此对于这样的反应体系就要借助于计算机帮助。近年来，这方面工作已有很大进展，而且已经开始总结出一些规律，有希望在实际燃烧过程中获得切实应用。

PH₃, AsH₃, SbH₃和SiH₄的光解离和光电离

孔繁教

(中国科学技术大学 近代化学系)

研究周期系VA族及IVA族的氢化物的光谱,能级,势能面,光解和光电离具有很重要的理论与实践意义。晚近因为半导体材料的需要,更为大家所注目。

饱和氢化物分子的成键轨道都已被占满,大部分的电子激发态都是里德堡态,所相应的光谱也是里德堡跃迁,落在真空紫外波段,运用同步辐射光只能得到很粗的吸收光谱,我们以紫外光(3+1)电离的手段,获得了上述分子的若干里德堡带系,认证了相应的电子态,给出了振动和转动常数。

上述分子的第一电子激发态由于势能面的交叉都迅速发生解离,并给出AH₂型自由基,已由激光诱导荧光法检出。其中一部分还是电子激发态,给出 $\bar{A} \rightarrow \bar{X}$ 态的光辐射,其它大部分的里德堡态都是安定的。我们所进行的势能面计算以及由实验所获得的光谱特性和光解产物的分析结果都说明了这一点。用真空紫外光在115nm附近光解SiH₄,可以获得SiH(A²Δ)和Si*的碎片。用高强度的193nm激光光解AsH₃和SbH₃,则可获得As*和Sb*发射光。

激发到高于~11eV之上,这些分子便发生电离。由四极和飞行时间质谱的探测可知, SiH₄⁺在~15eV和~18eV处发生解离——电离(Dissociative Ionization),主要产物是SiH₃⁺和SiH₂⁺。紫外多光子激发的主要产物则是Si⁺,可能是由SiH₃⁺和SiH₂⁺进一步光解所致。AsH₃, SbH₃则不相同,有各种碎片离子,反映了不同的解离——电离机理。

多原子化学反应的“反应途径势能”

(RPP) 及其应用 (摘要)

刘若庄

(北京师范大学化学系 量子化学研究室)

一、引言

近几年来对多原子反应动力学(分子动力学)的深入研究呈爆炸性的发展趋势。实验技术的改进、更有效的半经典动力学的计算、更精确的电子结构计算几方面相互配合促进了多原子体系微观动力学研究。势能面的计算是所有动力学计算的出发点,但对多原子体系,整个势能面的精确计算现在仍是不现实的。故年来发展了一套计算“反应途径势能(Reaction Path Potentials RPP)”[亦即沿“最小能量途径”(MEP)或“内禀反应坐标(IRC)的势能剖面]的方法。在 MEP 确定后,则可进行关于反应动力学定性或定量的研究。因此本文扼要地介绍 RPP (或 MEP) 的求法及其应用的现状及展望。

二、最小能量途径 (MEP) [即内禀反应坐标 IRC]

(1) 内禀反应坐标的提出

1970、1978年 Fukui 的工作——所谓 IRC (或 MEP) 即从过渡态出发,沿最大陡度下降(以质量权重笛卡尔坐标为坐标系)方向,连接反应物及产物的理想轨迹,是一种反应在无限缓慢情况下(沿反应途径各点体系动能为零)进行的途径。这个途径与反应坐标系无关(1980, Sana 用不同的内坐标下的 IRC 论证了此点),故称“内禀”(Intrinsic)。研究沿 IRC 体系几何构型的变化以及 IRC 附近体系势能的特征,即可得到反应机理及动力学的很多信息。

(2) MEP (或 IRC) 的求法:

- 利用能量梯度(∂)辅以极小化梯度模($\sigma = \sum_i g_i^2$)求得过渡态的几何构型。
- 求过渡态(TS)处的力常数矩阵,以验证是否为过渡态(有且仅有一个负本征值)。
- 从 TS 具有负本征值的振动矢量为起点,沿力(即梯度的负值)的方向求得 IRC (MEP)。

(3) 示例: a) 1975, Fukui 关于 CH_4 与 T (超重氢) 反应的研究。

b) 1977, Morokuma 关于 HCN 异构化为 HNC 的研究。

三、用 MEP 法对各类化学反应机理的研究 (本室研究工作简介)

(1) 烯羟亲电加成中间体的构型、取代基的影响:

a) 取代基对 $\text{HX} + \text{C}_2\text{H}_4$ 反应的影响(刘若庄、于建国, 1983); b) 碘与乙烯加成反应的中间体的优化(金裕谦、刘若庄, 1984); c) 卤素与乙烯、取代乙烯亲电加成反应的研究

究(何绍仁、付孝愿、于建国, 1986)。

(2) $H_2 + I_2$ 反应机理的研究——结果支持在常温下是三分子反应(付孝愿、金俗谦, 1985, 1986)。

(3) 各种有机化学反应: a) NH_2^- 与环氧乙烷的反应(于建国、刘若庄, 1984, 1986); b) $[HCOO]^+$ 异构化为 $[COOH]^+$ (于、刘、付、Morokuma, 1986); c) β 丙醇酸内酯的热分解反应(付孝愿、丁燕波, 1988); d) 烯酮二聚反应机理(付、方、丁, 1988); e) 甲酸正离子到二羟基亚甲基正离子重排反应(于、刘, 1987); f) 亚硝基甲醇构象转变(于、刘, 1988)等。

(4) 具有生物活性分子的反应

a) 胞嘧啶异构体间异构化反应(洪三国、冯文林、付孝愿, 1988); b) 硝基胍异构体间异构化反应(洪三国、冯文林, 1987)。

(5) 光敏化反应及光化反应

a) 富电子烯烃与单线态氧 1, 2 加成反应的研究(刘新厚、杨丹妮、于建国、刘若庄, 1987)——两步反应, 从两步反应的交点确定了中间体的性质;

b) 亚硝酸甲酯光解反应(于建国、刘若庄, 1988);

c) 光加成生成亚硝基甲醇的机理(于、刘, 1988)。

四、沿(IRC)进行动态学分析

(1) 1980, Miller 的工作——多原子分子的反应途径哈密顿量。

(2) 1980, Morokuma 的工作——从沿IRC的曲率分析求得化学反应的动态学信息。

(3) 硝酞(HNO)到连二次硝酸单体(HON)重排反应的MCSCF研究(于建国、刘若庄, 1987)。

在分子束实验中，利用光学探测技术 研究分子反应动态

何国钟 楼南泉

在分子束实验中探测反应产物的属性，通常采用两种不同类型的方法。其一是非光学方法即利用四极质谱鉴别反应产物，并用时间飞渡谱测定反应产物的速度分布，其二是光学方法则利用激光光谱，可见，紫外或红外光谱研究产物的内能态分布。这两类方法各有特色，相互补充，并不断推陈出新，把微观反应动力学的研究引向更深的层次。本文扼要介绍大连化学物理研究所分子束动力学研究小组近年来在分子束实验中，利用光学多通道分析仪、化学发光光谱和激光诱导荧光技术等方法研究分子动态学所取得的一些未见报导的结果。

(一) 反应物相对平动能 E_T 对反应的影响

自从交叉分子束问世后，反应物相对平动能对反应的影响之研究，一直受到较大的重视。 E_T 可作为研究反应体系势能面特征的探针，可判断反应是否存在阈能。我们研究了：

① $Ba + N_2O \rightarrow BaO + N_2$ 反应。发现当 N_2O 振动温度为200K时， $Ba(^1S) + N_2O \rightarrow BaO^* + N_2$ 的化学发光截面 σ_R 随 E_T 变化的曲线存在一个极大值。但如果把Ba激发至亚稳态 $Ba(^3D)$ 或把 N_2O 的振动温度提高至560K，上述极大值则消失，并发现 σ_R 随 E_T 增加而下降。

② $Ba(^1S) + CH_3Br \rightarrow BaBr(X^2\Sigma^+) + CH_3$ 反应。发现 $BaBr(X^2\Sigma^+)$ 的振动布居随 E_T 增加而变得对低能级更为有利，但 σ_R 却随 E_T 增加而变大。

③ $Ba + CH_3I \rightarrow BaI(X^2\Sigma^+) + CH_3$ 反应与
 $Ba + CCl_4 \rightarrow BaCl(X^2\Sigma^+) + CCl_3$ 反应的产物BaI和BaCl的振动布居不随 E_T 而变，但 σ_R 随 E_T 增加而增加。

(二) 反应产物化学发光偏振性

在分子束——气实验中，测定反应产物化学发光偏振性可以得到在质心坐标系中，产物转动取向的信息。我们研究了：

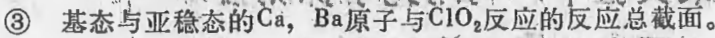
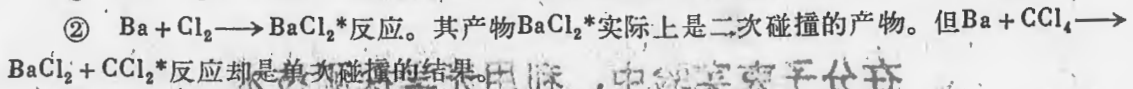
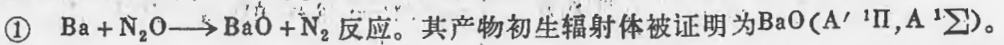
① $Ba(^1S, ^3D) + N_2O \rightarrow BaO(A^1\Sigma^+) + N_2$ 反应。发现偏振度P随反应物相对碰撞能变化曲线存在一个极大值。据此提出了一种可能反应机理。

② 在研究 $Sr + Cl_2 \rightarrow SrCl^* + Cl$ 反应时，发现产物 $SrCl^*$ 化学发光的偏振度P与 $SrCl^*$ 振动布居有密切关系。

(三) 反应产物化学发光光强的空间分布

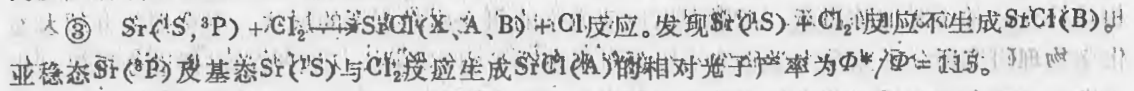
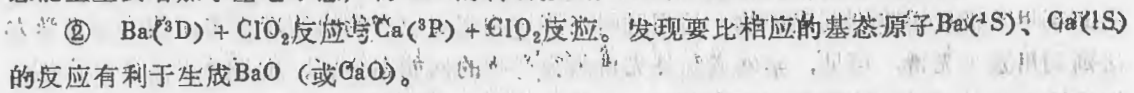
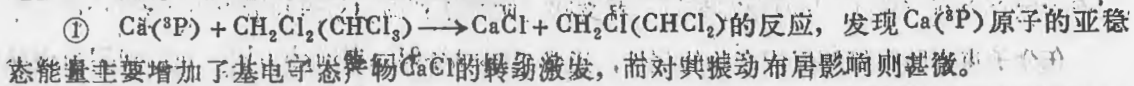
利用光学多通道分析仪(OMA-2)，在交叉分子束实验和分子束——气实验中，可以

根据测得的光强空间分布研究反应机理，测定反应总截面。例如，我们研究了：



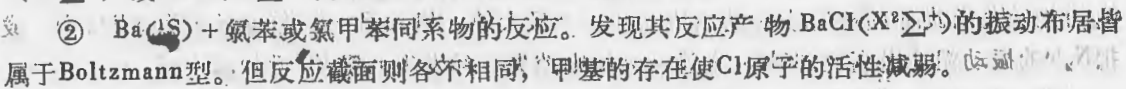
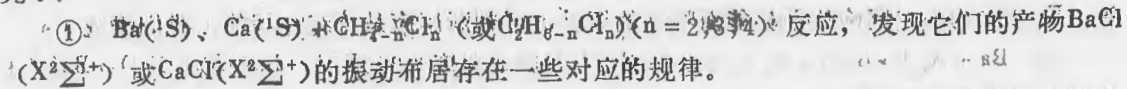
(四) 亚稳态碱土金属原子的反应

亚稳态碱土金属原子 $Ca(^3P)$ 、 $Sr(^3P)$ 、 $Ba(^3D)$ 的能量比其相应的基态原子高 1eV 以上。这些原子的电子能量在反应产物中的配置是一个值得探讨的问题。我们研究了：



(五) 反应物结构对反应的影响

研究各类同分异构体以及各类同系物的反应是化学工作者历来重视的课题之一，我们研究了：



分子束技术研究激光诱导气-表面反应动力学

秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

近年来对激光诱导气相分子与表面反应的研究十分活跃，其中主要的研究对象是激光诱导的化学蚀刻反应和金属有机化合物的气相化学沉积过程。这是由于这些反应对微电子器体的制备和加工具有重要的应用背景，但是有关这些反应的机理十分复杂，至今尚待作进一步深入研究。

分子束技术用于气-表面反应动力学的研究，不仅可提供具有一定速度或内能状态的气相反应物分子，而且能使气相分子处于无碰撞的条件下可以避免影响反应速率的扩散过程和次级表面反应。这将有利于深入了解在激光辐照下气相分子与表面之间的相互作用。目前有关分子束研究激光诱导气-表面反应的动力学研究已有不少报道，但所采用的都是脉冲分子束或调制分子束，而且着重研究的体系为激光辐照下 XeF_2 或 Cl_2 与硅表面的反应等。

复旦大学激光化学研究室近几年来利用已建成的分子束研究气-表面反应的实验装置，比较系统地研究了 Cl_2 与 Ge 、 Si 、 $GaAs$ 和 InP 等半导体表面的激光诱导反应的化学动力学。我们采用连续超声分子束，首次获得具有不同平动能的氯分子对上述反应速率有明显的影响。同时，还采用飞行时间谱和质谱 (TOF-MS) 技术研究了不同的激光波长和能量密度对各种产物的质量分布和速度分布的影响。此外，对上述的激光诱导的气-表面反应的机理进行了讨论，并提出了一些新见解。

放电流动法在化学动力学中的应用

邱联雄

中国科学院大连化学物理研究所
(科大研究生院)

在静态的反应体系中，空间某点上自由基的浓度 $[R]$ 是时间的函数。它的测量需要时间分辨技术。如果使反应气体快速流动，自由基将在流动方向 X 上呈定态分布，即呈一定的浓度梯度， $d\ln[R]/dx = \text{常数}$ 。添加或减少另一种分子的浓度，必使这种浓度梯度发生一定的变化，经过数据处理，可得到相应的反应速率常数。这是放电流动法的基本思想。

放电流动法有很多实施途径，主要是在自由基或激发态分子的制备、反应器的构造、以及浓度分析手段三方面各有千秋，以最有效地研究某个具体的化学反应为度。

微波(2450MHz)放电是连续地制取自由基的有效方法。所以，流动体系常与放电技术相联系，称放电流动法(DF)。迄今，在放电流动法中研究过的自由基不下30种，不包括各种激发态分子。

流动反应器中反应时间 t 取决于反应物混合点到浓度检测点的距离 x (约1—50cm)和气体的流速 v (约10—100米/秒) $t = v \cdot x$ 。反应器用玻璃或不锈钢制造。为了减少自由基的器壁损失，通常在内壁上涂以惰性物质如磷酸、聚四氟乙烯、或卤化石蜡。反应器工作温度250—500K，反应物的浓度 10^{10} — 10^{14} 分子/cm³，载气(He或Ar等)总压1—10torr。

放电流动法中可以用来检测浓度的手段很多如共振荧光(RF)，质谱(MS)，电子顺磁共振(EPR)，化学发光(CL)，激光磁共振(LMR)，傅里叶红外(FTIR)和CARS光谱等。定量地标定某个自由基的浓度，需用“滴定法”。

放电流动法的误差因素较多，其系统误差不低于15%。

自1958年F. Kaufman首创放电流动法以来，它已经成为测量基元反应速率常数的主要手段之一。(曾调查113个大气化学反应，582篇测量反应速率的论文中，有195篇采用了放电流动法，占34%)。它的主要贡献是提供了大量的可靠的速率常数，特别是两个活泼自由基之间的反应速率常数。早年的放电流动法所研究的反应是以反应物和产物均处于波兹曼分布为特征的。随着分子反应动力学的发展和实验技巧的进步，放电流动法也被用来研究选态的反应，取得了不少很有意义的的数据。

指用放电流动法做研究的以美国为主，其它有英国、法国、西德、加拿大、澳大利亚、日本、印度、和我国台湾省等也常有文章发表。如果查阅一下Int. J. Chem. Kinet.这份杂志，84到86三年间刊出论文297篇，其中用放电流动法者15篇，占5%。

科大研究生院在基金会和化学所的支持下，刚刚建立一套DF-RF设备，测量了OH自由基与下列分子的反应速率常数： SO_2 (Ar或 N_2)， $ClCH_2CH_2Cl$ ， $BrCH_2CH_2Br$ ， $Cl_2CHCHCl_2$ ， Cl_2CHCCl_3 和 CH_3CH_2Br 。另外也研究了 $OD + SO_2 + Ar$ 的反应。

最近，为了研究离子与中性分子的反应，正在组装流速可达100米/秒的选择性离子流动反应器(SIFT)，用四极质谱分析离子流，并配以光子计数器，可同时作化学发光研究。总的来说，实验工作是考虑到我国的化学动力学和大气化学等发展需要下开展起来的。这方面，大连化物所起步较早，其它兄弟单位也均有建树。

激光光谱学开放研究实验室研究简介

吴存恺 刘厚祥

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室)

随着激光技术的发展,激光光谱学已成为研究原子、分子结构,原子、分子常数和动态过程的主要手段。它已在物理学、化学、材料科学、生物学诸领域发挥了巨大作用。激光光谱的高空间分辨率,高时间分辨率及高灵敏度,高选择性的特点已在各学科领域及国民经济和国防中发挥了巨大作用。

当前最活跃的激光光谱学研究领域:高空间分辨率激光光谱,高时间分辨率激光光谱,粒子的捕获和冷却,粒子簇激光光谱,单粒子探测激光光谱。

激光光谱学开放研究实验室由四部分组成:交叉分子束实验室,主要用激光诱导荧光和化学发光方法研究化学反应产物内能态分布及动力学;激光多光子过程实验室,主要用激光质谱和飞行时间质谱方法,扩散分子束和超声分子束装置研究原子、分子及粒子簇的多光子过程;分子的能量转移和弛豫实验室,主要用激光诱导荧光法研究分子的V-V转移,用差频激发法研究喇曼模到红外模的能量转移,用流动余辉法研究碰撞传能动力学;生物分子光谱实验室,研究生物分子的荧光谱、喇曼谱,CARS谱,散射谱及用时间分辨率光谱研究动态过程。

分子表面反应动力学研究

林光康 吴春

(南开大学 电子科学系)

分子表面反应动力学是研究气体分子与固体表面分子反应速率及反应机制的学科。它综合利用了气相分子动力学与表面科学的理论与实验技术。本研究工作是在分子束—表面散射装置上进行的。通过调制分子束与表面作用,然后检测反应产物分子束的参数,以获得气体与表面相互作用的微观讯息。通过这些讯息的分析研究,可从分子(原子)量度来了解诸如吸附、脱附、多相催化、氧化腐蚀、能量适应等气体与表面作用的动力学过程。文章评述了运用分子束—表面散射装置研究分子表面动力学的基本原理与实验装置,研究结果及今后发展动向。其中包括运用分子束张弛谱研究表面反应机制;运用气体伴送及加热分子束,激光诱导荧光,红外吸收光谱等技术研究表面激活及表面反应中内能态布居与传能机制;运用分子束、表面电子能谱技术(时间分辨电子谱)研究表面反应过程中散射分子束与表面同步变化的相关性;以及运用分子束、外延生长技术研究分子束外延中表面反应、生长动力学的规律等。

接着介绍了我们自行研制成功的NK-1型分子束—表面散射装置的结构与基本特性及在此装置上开展的分子表面反应动力学的工作。首先对 O_2/pd , CO/pd , NO/pd , CO/Ni , H_2/Ni 体系的吸附、脱附机制以及分子束平动能的变化对Ni上 CH_4 , N_2 的激活吸附, Ni上 N_2O 的吸附与分解的影响进行了研究,分析了它们的吸附机制与规律。其次运用分子束张弛谱具有时间分辨的特长,对 CO/pd 体系的氧化, $NO + CO/pd$ 体系的还原, $CO + H_2/Ni$ 体系的甲烷化等化学反应进行了研究。根据不同表面温度区张弛谱数据分析,判断出 CO/pd 体系的氧化服从Langmuir-Hinshelwood机制而摒弃了Eley-Rideal机制; $CO + NO/pd$ 体系的还原服从双分子过程而摒弃了单分子过程;而 $CO + H_2/Ni$ 体系的甲烷化在不同温度区,其反应速率决定于不同的动力学过程。在高温区($T_s > 710k$)及低温区($T_s < 500k$),其反应速率由表面吸附活性炭及吸附氢反应过程来决定,而在中温区($710k > T_s > 500k$)则由表面吸附CO与吸附氢反应过程来控制。最后提出开展今后分子表面动力学的一些设想。

研究小分子激发态的有力工具

双共振多光子电离光谱方法

张存浩 沙国河

(中国科学院大连化学物理研究所)

仅有十余年历史的共振增强多光子电离 (REMPI) 光谱方法, 已成为研究小分子激发态的电子-振转结构及其动态过程的有力工具。这一点, 在国内外的化学物理界都有了深刻的认识。

单色 REMPI 是一个吸收 n 个光子而发射 m 个光子的过程。当可调谐脉冲激光照射被研究的分子时, 每一分子先共振吸收 n 个 ($n \geq 2$) 光子以达到特定的电子振转态, 然后再吸收 m 个 ($m \geq 1$) 光子, 达到电离。这样, 当激光频率连续扫描而与分子的不同电子振转跃迁共振时, 产生一系列离子 (或电子) 流的信号带, 形成了 REMPI 谱。这种光谱的分辨率主要取决于激光的线宽, 不难作到 0.03 cm^{-1} , 同时噪声可相当小。显然, REMPI 的特点一部分来源于多光子过程, 另一部分则来源于离子检测方法。它可以研究通常用 VUV 光源才能研究的高激发态, 还可以研究许多单光子禁戒态。高收集效率和检测效率使离子检测具有极高的灵敏度。无论从灵敏度、信噪比以及方法的简易程度说, REMPI 都常常胜过 LIF。对弱荧光物质说, REMPI 的优越性就更明显了。

双共振多光子电离 (OODR-MPI), 或称双色 REMPI, 是更为强有力的实验方法。这里电离过程的总截面常因双共振的使用而有大幅度的提高, 从而进一步提高了灵敏度。同时, 双共振过程所带来的更严格的选择定则, 使光谱进一步简化, 从而得到许多新的信息。我们还可以随意改变两个激光脉冲间的延迟时间以获取更多的动力学知识。广义地说, OODR-MPI 还可以推广到激发一种分子而探测作为有关的动态过程产物的另一种分子。

本文将主要报告大连化物所近年来在这方面的研究。包括 (1) 转动分辨的激发态双原子分子的 E-E 和 R-R/T 传能过程的研究, (2) 折叠双共振电离光谱 (又称离子回陷光谱) 用于探测快速予解离态 (寿命为 10^{-13} 秒级), (3) 以快速予解离态为中间态的 OODR-MPI, 以及 (4) 在静态池和冷射流中 WF_6 的 MPI 研究等。

(1) 由上述传能研究, 得到了以下几点结论:

(a) 对同核双原子分子 N_2 , 碰撞感生的转动和电子跃迁都严格遵循分子中核交换的对称选择定则, 即对称 \leftrightarrow 对称, 反对称 \leftrightarrow 反对称, 对称 \leftrightarrow 反对称。

(b) 观察到分子波函数的宇称指数 e/f 变化的倾向性定则, 即对任何 $J \rightarrow J'$ 碰撞过程, $e \rightarrow e$ 和 $f \rightarrow f$ 跃迁的几率总是显著大于 $e \rightarrow f$ 的几率。此定则对纯转动跃迁和电子振转跃迁都适用。

(c) 对 N_2/CO 体系, E-E 传能过程都是高效的。对 $\text{N}_2^*(a)-\text{CO}$ 和 $\text{CO}^*(A)-\text{CO}$ 碰撞对, 总传能截面为气动截面的 3—4 倍, $\text{N}_2^*(a)-\text{N}_2$ 的传能截面与气动截面相当。

(d) 对 N_2^*/CO 碰撞, E-E 传能的振动分支比与失配能量 ΔE 成相反变化趋势, 即愈是 ΔE

大的通道，发生几率愈小。另一方面，振动分支比与相应的 F-C 因子的值毫无关联。

(e) E-E 碰撞过程的产物 N_2^* 或 CO^* 的转动布居具有波氏分布，其转动温度随失配能量而增加。对 $N_2^*-N_2$ 碰撞过程，约 $1/3$ 的 ΔE 进入产物 N_2^* 的转动自由度，恰好相当于 ΔE 均分子所有产物的转动和平动自由度。

从以上事实出发，论证了 E-E 传能是通过短程的分子间电子交换（而非长程的偶极-偶极感生的分子内电子跳跃）而进行的，并予示了碰撞过程中产生某种中间复合物的可能性。

(2) 离子凹陷光谱用于研究短寿命激发态

$NH_3 \bar{A}^1A_2''$ 是短寿命的予解离态，凹陷光谱从来是弥散的，看不到转动结构。折叠双共振的离子凹陷光谱利用了 $ION \leftarrow \bar{c}' \leftarrow X$ 和 $\bar{A} \leftarrow \bar{c}' \leftarrow X$ 两个通道的竞争，并由于选择定则的限制，得以确定个别转动支的位置和线宽，从而得到 \bar{c}' 态的转动分辨率的合成分光光谱和 \bar{A} 态的寿命。同时，讨论了这种离子凹陷光谱的动力学。

(3) 以快速予解离态 $NH_3 \bar{A}^1A_2''$ 为中间态的 OODR-MPI 谱。

双共振的半单光子过程，一般应包括“同时的”和“相继的”两种跃迁。可以想象，如果中间态是稳定的态，过程主要应是“相继的”。而如果中间态寿命为 10^{-12} 秒级，过程必定是同时的，与单色多光子过程一样。林圣贤等给出了一般情况的理论处理，我们恰好在实验上给予了验证。对中间态为 $NH_3 \bar{A}$ 态的情况，同时的跃迁应是主要的。利用林的理论，可以解释实验得到的离子信号线型是两个罗伦兹线型的乘积，宽的包络线代表了 $\bar{c}' \leftarrow X$ 跃迁，所包络的锐线群则代表了 $\bar{A} \leftarrow \bar{c}'$ 跃迁。实验得出了 \bar{A} 态和高激发态的光谱常数。比较了此法与离子凹陷光谱法的优劣。还初步探讨了用这个方法研究三重态 $NH_3 \bar{A}_2$ 和 \bar{c}'^1A_1 谱。

(4) 对 WF_6 的初步 REMPI 研究表明，与其他许多配位化合物类似， WF_6 的光解的一个主要通道是先剥离为 W 原子，然后电离为 W^+ 离子。然而还有先电离为 WF_6^+ 而后碎裂的另一通道与之竞争。后者在激光光强高时占优势。

（此处为大量模糊不清的印刷文字，内容难以辨识，疑似为参考文献或实验数据列表，包含一些化学符号和数字。）

分子束激光裂解产物平动能谱的研究

朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

分子束激光裂解产物平动能谱, 是研究单个分子在无碰撞条件下 (没有其他分子干扰), 吸收光子而发生裂解这一初始反应的有力工具。为了提高平动能谱的分辨率, 以得到更为精密可靠的结果, 采用分子束方向可以改变的结构, 是改进谱仪的主要方法。目前在 Berkeley, Manchester 和北京, 已建成这种结构的谱仪, 台湾也正在建立中。

Manchester 的装置最早建成, 他们的装置讯噪比 (S/N) 较差。他们研究了 CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 和 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 的 248nm 激光裂解, 还准备进行 $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ 等的激光裂解研究。他们根据实验结果, 提出 I^* 和 I 两个反应通道的产生机理, 认为取决于通过势能面交叉区的速度。

Berkeley 的装置建成略晚些, 由于采用 He 冷却等先进措施, 所以讯噪比 (S/N) 高得多, 易于得到好的实验结果。他们曾进行了大量的实验研究工作。例如, 关于多原子分子光裂解的键选择性反应, 研究了 CH_2BrI , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{I}$ 等化合物的紫外光裂解, 还研究了 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\cdot$ 自由基的光裂解。关于光裂解中多通道次级反应, 研究了 RDX 等化合物的红外多光子解离。关于多碎片的光裂解反应, 研究了 $\delta\text{-tetrazine}$ 的紫外光三裂解, 等等。

北京化学所的装置, 建成更晚些。由于采用 Daly 系统接收离子, 讯噪比 (S/N) 比 Manchester 的装置要高些, 但由于无 He-冷却等措施, 性能比 Berkeley 的装置差得多。我们先在装置上进行了 CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, 和 ICl 的实验, 后又进行了 CH_3SSCH_3 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, $\text{CH}_2=\text{CHI}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$, 和 CH_2ClI 的 248nm 激光裂解研究。根据实验结果的分析, 对于碘代烷紫外光裂解产生的 I^* 和 I 两个反应通道, 提出了 I 通道在势能面交叉处的产生, 不仅取决于通过势能面交叉区的速度大小, 还取决于分子中振动模式的数目。还分析了其他可能的影响因素。

为了提高我们这台装置的性能, 降低四极质谱在低质量数区的本底, 我们最近对装置进行了多项改进措施。将有可能进行过去认为难度过大的一些化合物的激光裂解实验研究。

第二部分

论文摘要

碘代烷光解通道机理研究(二)

曹建如 朱起鹤 曹 蔚

(中国科学院化学研究所)

曹建如 朱起鹤 曹蔚

大多数碘代烷分子在紫外区光解存在两个初始光解通道： $I^*(^2P_{1/2})$ 和 $I(^2P_{3/2})$ 。

多数碘代烷分子在200—300nm有一相似吸收峰，属于C—I键的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。由于电子自旋和轨道之间的作用， $n \rightarrow \sigma^*$ 主要由垂直跃迁 1Q_1 和 3Q_1 以及平行跃迁 3Q_0 组成。其中 1Q_1 和 Q_1 对应于基态碘 $I(^2P_{3/2})$ 通道，而 3Q_0 对应于激发态 $I^*(^2P_{1/2})$ 通道。Gedanken 等人根据对 CH_3I 在266nm吸收的磁环分光(MCD)实验结果，分辨 1Q_1 、 3Q_1 和 3Q_0 三个成份的强度比为25:76:1。参考实验测定的 CH_3I 光解通道比 $I^*/I = 8^{*1}$ ，不少学者认为基态碘通道的来源是垂直跃迁 Q_1 的直接结果。然而李远哲、Gorry 以及我们实验室最近用偏振激光对碘代烷光解的结果表明， $n \rightarrow \sigma^*$ 中垂直跃迁 Q_1 的贡献很小，主要是平行越迁 3Q_0 ，因此认为基态碘通道的产生可能由于 3Q_0 位能面与 1Q_1 位能面交叉的结果，即在光解离过程中，一部份 $A_1(^3Q_0)$ 态通过交叉区时进入 $E(^1Q_1)$ 态位能面，导致基态碘通道的产生。

按照位能面交叉机理，必然要求 $E(Q_1)$ 态分子中存在被激发的反对称振动模式，使得 $E(Q_1)$ 态总的对称性是 A_1 ，以便与 $A_1(^3Q_0)$ 态偶合。

我们对 CH_3I 、 C_2H_5I 、 $n-C_3H_7I$ 和 $i-C_3H_7I$ 等碘代烷分子在248nm激光裂解研究结果(表1)表明：基态碘通道的成份随着烷基变大而增大，随着进入烷基自由基碎片的内能增大而增大，随着进入光解碎片总的平动能减少而增大。这些结果符合位能面交叉机理，即当烷基自由基中振动自由度数目增大，进入烷基自由基的内能增大时，造成 $E(Q_1)$ 态中反对称振动模式激发的可能性增大，因而增加了 $E(Q_1)$ 与 $A_1(Q_0)$ 偶合的几率。另一方面，进入碎片的总的平动能越少，表明越过交叉区的时间较长，因而增加了从激发态碘通道驰豫到基态碘通道的机会。

表1 碘代烷在248nm光解通道比和光解碎片的能量(kcal/mol)

光解通道	I*/I	碎片总的平动能	自由基碎片内能
$CH_3I \rightarrow I$	2.80	33.1	4.6
$CH_3I \rightarrow I^*$	8.1	48.4	10.1
$C_2H_5I \rightarrow I$	2.37	26.1	12.5
$C_2H_5I \rightarrow I^*$	8.0	36.9	12.3
$n-C_3H_7I \rightarrow I$	1.61	20.6	10.4
$n-C_3H_7I \rightarrow I^*$	10.0	28.5	12.1
$i-C_3H_7I \rightarrow I$	0.96	14.7	25.6
$i-C_3H_7I \rightarrow I^*$	10.0	22.5	39.7

* 国家自然科学基金资助课题。

二甲基二硫醚的分子光解动力学研究*

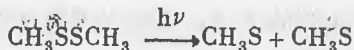
彭勃 曹建如 温 晔 钟 宪 张建明

顾好刚 方方全 武小军 朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

Callagar 和 Dickson 曾研究过 CH_3SSCH_3 在 195nm 的闪光光解, 指出 S—S 键和 C—S 键同时断裂, 并认为光子的过剩能量在光解碎片中是按统计模型分配的。由于 CH_3SSCH_3 光解在光化学和环境化学中的重要性, S—S 键在生物化学中的重要地位, 我们用分子束激光裂解碎片的平动能谱仪, 研究了 CH_3SSCH_3 在 248nm 的激光裂解, 结果表明 S—S 键的断裂不符合统计模型。

实验中所观察到的光解碎片 $m/e = 47$ 相当于 S—S 键断裂:



根据不同的分子束角度 (相对于检测器方向) 得到的碎片 CH_3S 的 TOF 谱可得到 CH_3S 碎片的平动能分布。最可几分布时, 过剩光子能量进入 CH_3S 碎片的平动能 $E_t = 16.6 \text{ kcal/mol}$, 内能 $E_{\text{int}} = 9.4 \text{ kcal/mol}$, 能量分配 $E_{\text{int}}/E_t + E_{\text{int}} = 0.36$, 此值与单分子解离的瞬态动力学模型 (impulsive model) 相符, 与统计模型差别很大。这表明 CH_3SSCH_3 在 248nm 光解时, S—S 键断裂是快速过程 (相对于分子内传能速度), 应与振动周期相当 ($\sim 10^{-13} \text{ s}$), 很可能发生在排斥态位能面上。

CH_3SSCH_3 在紫外区的吸收光谱表明, 160nm 以上有两个吸收峰, 分别位于 195nm (属于 C—S 键的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁) 和 246nm (属于 S—S 键 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁)。Dickson 等人发现 CH_3SSCH_3 在 195nm 光解时 S—S 键和 C—S 键同时断裂, 可能由于 C—S 键断裂较慢 (统计模型), 在 C—S 键上吸收的光子有足够的时间传到 S—S 键上, 导致 S—S 键和 C—S 键同时断裂。因此 S—S 键的断裂也表现为统计模型。在 248nm 光解时, 光子能量首先被 S—S 键吸收, 并且很快裂解 (瞬态模型)。如果分子内传能很快, 也可能导致 C—S 键的断裂。实验中未观察到明显的 C—S 键断裂, 表明分子内的传能并不太快 (相对于 S—S 键的断裂速度)。根据李远哲等人对 CH_2BrI 分子内传能研究结果, 可预示当 CH_3SSCH_3 分子中 C—S 和 S—S 键成 90° 时, 不利于分子内传能。 CH_3SSCH_3 在 248nm 光解结果支持了 CH_3SSCH_3 结构中 CSSC 骨架为 C_2 点群, 即 CSS 和 SSC 两个平面夹角接近 90° , 而与 Hamada 等人认为的 CSSC 是线性结构的论断不符。

从光解碎片 CH_3S 所释放的最大平动能 26.2 kcal/mol , 参照光子能量 (115.1 kcal/mol), 可求出 CH_3SSCH_3 中 S—S 键能为 $62.7 \pm 2.7 \text{ kcal/mol}$ 。文献报导的 CH_3SSCH_3 中 S—S 键能从 60.5 到 76 kcal/mol , 起伏很大。我们的结果有助于支持近期的文献值 $60.5 \rightarrow 69.9 \text{ kcal/mol}$ 。

* 国家自然科学基金资助课题

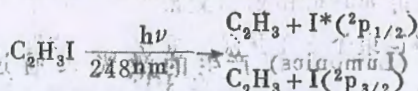
碘乙烯在248nm的分子光解动力学*

黄玉惠 曹建茹 钟玉完 张建明

傅涛 方万奎 武小军 朱起鹤 王黄

(中国科学院化学研究所)

C_2H_3I 的紫外激光裂解是研究 C_2H_3 自由基的重要途径。我们用分子束激光裂解产物谱仪,研究了 C_2H_3I 在248nm的分子光解,其初始光解通道为:



根据在不同分子束角度(相对于碎片检测方向)下测得的光解碎片的TOF谱,可得到上述两个光解通道光解碎片总的平动能 E_{om} 和内能 E_{int} 的分配和分布。表中给出相应于最大分布时过剩光子能量进入碎片的平动能和内能。

光解通道	$E_{om}/kcal\ mol^{-1}$	$E_{int}/kcal\ mol^{-1}$	$E_{int}/(E_{int} + E_{om})$
$C_2H_3I \rightarrow I^* + C_2H_3$	22.8	10.6	0.32
$C_2H_3I \rightarrow I + C_2H_3$	31.6	23.5	0.43

表中所列结果表明, C_2H_3I 在248nm光解与单分子解离的瞬态动力学模型(impulsive model)相符,过剩的光子能量主要以平动能的形式释放,与 CH_3I 和 C_2H_5I 在紫外光裂解情况相似,很可能是发生在排斥态位能面上的快速过程,激发态寿命应与振动周期相当($\sim 10^{-12}S$)。

根据光解碎片释放的最大平动能,参照光子能量(4.99ev),可求出 C_2H_3I 中C-I键能 D_{C-I} 为 $61 \pm 1.0\ kcal/mol$ 。利用文献发表的 C_2H_3I 和I原子的生成热数据,可得出乙烯基自由基的生成热 $\Delta H_f^\circ(C_2H_3) = 67\ kcal/mol$ 。关于乙烯基自由基的生成热,文献报导的数据从 $57\ kcal/mol$ 到 $72\ kcal/mol$,起伏很大,目前仍有争议。我们的结果有助于支持最近的量子力学的计算值 $70\ kcal/mol$ 。

* 国家自然科学基金资助课题。

碘代烷光解产物角分布的研究

杨达林 费建林 张建明 钟 寔

黄玉惠 李万奎 武小军 朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

分子光解动力学研究中, 光解产物角分布 $\omega(\theta) \propto 1 + \beta P_2 \cos^2 \theta$ 以及角分布因子 β 的确定, 对了解光解过程中受激跃迁机理(平行跃迁或垂直跃迁), 激发态的寿命, 对称性等具有重要的意义。

我们将KrF准分子激光器(Lumonics)产生的激光束通过具有多层介质膜的偏振器(Lumonics), 得到偏振激光。通过旋转偏振器, 首先测量了偏振光在不同电矢量方向的能量分布。

在测量光解产物角分布时, 选择最佳分子束角度(相对于检测器方向), 通过旋转偏振器, 测量了 180° 范围内13个不同 θ 角(偏振光电场矢量方向与光解碎片 v_{cm} 方向夹角)下的光解碎片的TOF谱, 求出峰面积并对激光能量正常化处理。对 CH_3I 等碘代烷分子的光解产物角分布研究表明, 当 $\theta = 90^\circ$ 时所检测到的光解产物信号最小, $\theta = 0^\circ$ 时最大。 CH_3I 光解产物角分布 $\omega(\theta)$ 与 $\cos^2 \theta$ 的关系很接近, 曾用 $\beta = 1.80, 1.85, 1.90, 1.95$ 等角分布曲线与实验测量的结果拟合, 得到 β 值为1.90。上述结果支持了碘代烷在紫外区光解过程中 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁主要是平行跃迁 3Q_0 , 因而进一步肯定 $I(^2P_{3/2})$ 光解通道的产生是 3Q_0 和 1Q_1 位能面交叉的结果。

CH₂ClI的紫外激光裂解

曹建姘 黄玉惠 张建明 魏三寰

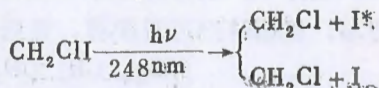
方万全 武小军 朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

CH₂ClI 含有两个不同卤素原子, 适于研究C—Cl键和C—I键之间的能量转移, 这对深入认识分子内的传能机理有重要意义。

利用束源转动型分子束激光裂解产物谱仪, 使用248nm准分子激光和以空气为载气的脉冲分子束, 对CH₂ClI的激光裂解进行了研究。测量了分子束与检测器轴线成25°, 30°, 35°, 40°条件下的碘碎片分子(M=127)的TOF谱。

根据在最佳角度下的实验结果, 得到



这两个反应通道的通道比 I*/I = 2.3。这一数值和CH₃I的激光裂解(248nm)的反应通道比 I*/I = 2.8 相接近。

裂解产物分子的能量分布为

$$\text{I}^* \text{ 通道: } E_{\text{int}}/E_{\text{av1}} = E_{\text{int}}/E_{\text{int}} + E_{\text{CM}} = 0.62$$

$$\text{I 通道: } E_{\text{int}}/E_{\text{av1}} = E_{\text{int}}/E_{\text{int}} + E_{\text{CM}} = 0.65$$

我们也测量了Cl碎片分子(M=35)的TOF谱, 没有得到明显的讯号。这可以说明CH₂ClI分子中的C—I键, 在吸收248nm的光子后, 主要造成C—I键的断裂, 能量不易由C—I键传给C—Cl键, 所以C—Cl键不至于断裂。

碘丙烯的紫外激光裂解*

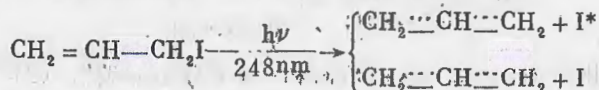
黄玉惠 曹建如 张建明 钟 完

方万全 武小军 朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

丙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 是一个很重要的自由基,经大量实验和量子化学计算,人们对其结构和光谱都有较好的了解。研究碘丙烯分子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 的光裂解,对研究单分子反应动力学和与量子化学处理结果相对比,有重要学术价值。

在化学所的束源转动型分子束激光裂解产物谱仪上,利用KrF准分子激光(248nm)和脉冲分子束(以空气为载气),研究了 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 的光裂解。测量了分子束与检测器轴线成 25° 、 30° 、 35° 、 40° 和 37° 、 42° 条件下,碘碎片分子($M=127$)的飞行时间TOF谱。谱形显示两个峰,快峰比慢峰大得多,根据峰形进行换算,得到



两个反应通道的通道比为 $\text{I}^*/\text{I}=0.15$ 。这和我们测得的碘代烷(CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, $i-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$)的光裂解反应通道比 $\text{I}^*/\text{I}=1\sim 3$ 很不相同。

根据TOF谱,得到碎片分子的平动能分布,并计算出碎片分子的内能分布:

$$\text{I}^* \text{通道: } E_{\text{int}}/E_{\text{av1}} = E_{\text{int}}/E_{\text{int}} + E_{\text{CM}} = 0.70$$

$$\text{I通道: } E_{\text{int}}/E_{\text{av1}} = E_{\text{int}}/E_{\text{int}} + E_{\text{CM}} = 0.65$$

这些结果和单分子解离的软模型(Soft Model)相符合。

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 光裂解的反应通道比很小,可能由于光裂解时通过势能面交叉区时的速率较慢,因而由 I^* 通道转变到 I 通道的几率增大;也可能由于存在新的光裂解反应机理。我们准备利用偏振激光进行光解实验以鉴别之。

CH₃I 激光裂解碎片的高分辨 TOF 谱

——CH₃ 自由基的振动峰

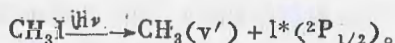
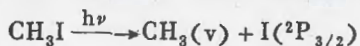
朱起鹤

(中国科学院化学研究所)

赵新生, Eric Hints, Walter Miller, 李远哲

(LBL & Chemistry Dep't, Univ of Calif, Berkeley)

利用紫外激光作用于CH₃I分子束, 测量裂解碎片分子的角分布和速度分布, 已经有不少实验室作过实验, 但都只得到反映两个反应通道的两个TOF宽峰,



在化学所, 曾试图利用建成的分子束激光裂解产物谱仪, 分辨CH₃碎片分子的振动态; 但由于电离室的限制, 未将振动态细峰分开。后在伯克利加利福尼亚大学, 根据那里实验装置的参数和条件进行估算, 说明分开振动峰是能够实现的, 于是进行了多次实验。

先用连续超声分子束和248nm激光进行实验, 成功地分出I*通道大宽峰的两个振动峰。后又用脉冲分子束, 并将碎片分子的飞行距离由368mm增长到850mm, 结果I*通道的振动峰分得更好, 还成功地将I通道小宽峰的多个振动态分成细峰。I通道原有的肩峰, 也成功地分成细峰, 实验结果证明肩峰代表C—H键的拉伸振动激发态。

分子束方法研究CO及H₂在Ni表面上的吸附

刘 键 李胜利 邵淑敏 周志强 席光康

(南开大学 电子科学系)

CO与H₂在Ni表面的吸附一直是人们感兴趣的课题,因为它们是很多过程(包括Fischer-Tropsch反应)的基本出发点。

用分子束—表面散射方法测得CO在Ni表面上散射的幅值、相位与表面温度的关系,发现在低温区(330K < T < 480K)与高温区(720K < T < 900K)出现有幅值极小及与之相应的相位极大,它们分别对应两种不同的吸附态(α态与β态),可以用前趋态模型来作定性解释。用此模型对实验结果进行拟合可求得α态吸附活化能E_a与脱附活化能E_d分别为3.78 kcal/mole与11.5 kcal/mole, β态吸附活化能E_a与脱附活化能E_d分别为14.6 kcal/mole与45.1 kcal/mole。

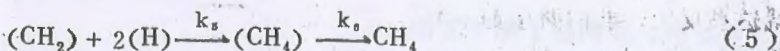
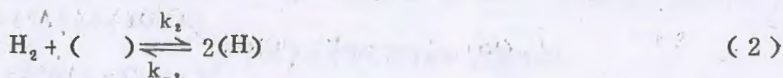
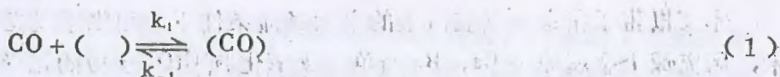
用分子束—表面散射方法测得H₂在Ni表面上散射的幅值、相位与表面温度的关系,也发现了两个吸附态分别处于低温区(350k < T < 430k)与高温区(550k < T < 625k),可用直接的解离吸附模型来定性解释,用此模型对实验结果进行拟合,求得两吸附态的脱附活化能分别为24.8 kcal/mole与7.1 kcal/mole。

用分子束张弛谱研究CO在Ni表面 生成甲烷的动力学机制

席光康 刘 健 贺添喜 李胜林 王敬武

(南开大学 电子科学系) 吕日昌

甲烷是重要的燃料与化工原料,它的合成动力学一直受到人们的关注。一般认为它的合成过程,可用下列方程式表示:



但对于究竟那个过程是合成甲烷速率的限制步骤是有争议的。Liu 等认为决定速率步骤主要过程(4);而 Harriot¹则认为过程(3), (4)都是速率限制步骤。分子束张弛谱具有时间分辨本领,适合于分辨不同的表面动力学机制。

运用CO与H₂混合分子束与Ni表面作用,测得产物CH₄的张弛谱特性可分三个不同的温度区。在低温区(T < 500k),产物幅值与相位都随表面温度上升而增加,在高温区(T > 710k),产物幅值与相位都随表面温度上升而减少,而在中温区(500k < T < 710k)则产物幅值随表面温度上升而下降,出现极小值后上升,而相位则随表面温度增加而上升出现极大值后下降。通过动力学模型分析,并与实验结果进行比较,确认了在低温区与高温区,合成甲烷的速率由过程(4),即r₄ = k₄θ_Cθ_H²来决定,而在中温区则由过程(3),即r₃ = k₃θ_{CO}θ_H²来决定,用动力学模型对实验结果进行拟合,求得低温区,歧化反应活化能 E₃ = 26.5kcal/mole,而高温区,求得H₂脱附活化能 E_{d2} 为 24.5kcal/mole

实验中还发现改变混合束中两种气体的比例R = P_{H₂}/P_{CO},特性曲线发生变化。当H₂比例增高后,产物幅值在高温区的极大值位置向高温移动,并且幅值也相应增大,对这种现象可用表面层中活性炭理论来加以解释。

基态和亚稳态的Ca, Ba原子与ClO₂

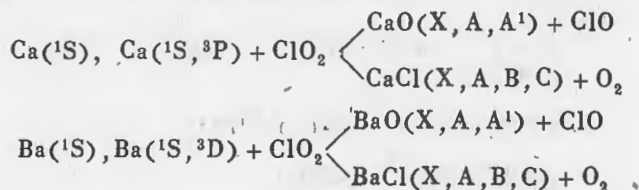
反应化学发光的研究^①

刘海生 李健 彭连顺 李芙蓉

吕日昌 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文报告了在束一气装置上的单次碰撞条件下, 用化学发光方法和低压直流放电选态技术, 研究碱土金属原子Ca, Ba与单卤素氧化物ClO₂反应的化学发光。反应体系为:



就这些反应, 我们做了如下工作:

1. 用光学多通道分析仪(OMA), 在束一气装置上测量了这些反应产物发光的空间分布, 得到反应总截面分别为: $\text{Ca}(^1\text{S}) + \text{ClO}_2$, $97(\text{\AA}^2)$; $\text{Ca}(^3\text{P}) + \text{ClO}_2$, $138(\text{\AA}^2)$; $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{ClO}_2$, $136(\text{\AA}^2)$; $\text{Ba}(^3\text{D}) + \text{ClO}_2$, $239(\text{\AA}^2)$ 。

2. 研究了上述反应的化学发光光谱, 求出反应 $\text{Ba}(^3\text{D}) + \text{ClO}_2$ 和 $\text{Ca}(^3\text{P}) + \text{ClO}_2$ 的化学发光截面分别为 $51(\text{\AA}^2)$ 和 $31(\text{\AA}^2)$, 并发现亚稳态的碱土金属原子与ClO₂的反应产物中, 要比相应的基态原子的反应有利于生成MO(M=Ca, Ba), 即若 $K_p = P(\text{MO}(A')) / p(\text{MCl}(C))$ (P为产物电子态的相对布居), 则 $K_p(\text{Ba}^*) = 127$, $K_p(\text{Ba}) = 22$, $K_p(\text{Ca}^*) = 49.5$, $K_p(\text{Ca}) = 47$ 。另外, 利用自编的化学发光光谱模拟程序, 模拟光谱得到产物 $\text{MO}(A' ^1\pi)$ 态的振动布居分布为非玻耳兹曼分布。

3. 利用鱼叉机理、相空间理论和信息论方法对实验结果进行了分析, 得到理论与实验定性吻合的结论, 从而说明这些理论可以用来解释这类反应的机理, 加深了对这些反应的认识。

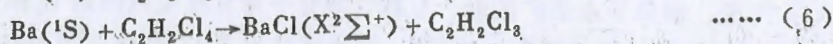
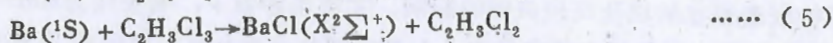
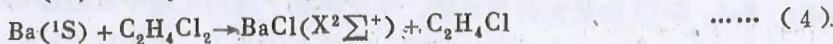
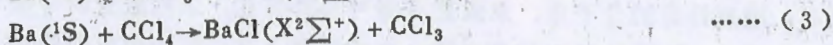
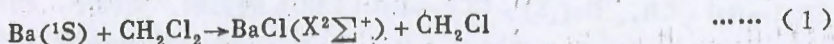
^① 本工作是国家自然科学基金资助课题

基态钡原子与氯代甲烷、氯代乙烷 反应的动态学研究^①

陈卫 徐大力 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文报导了在分子束—气装置中,用激光诱导荧光方法,研究下列反应所得的实验结果。



根据 $\text{BaCl}(\text{C}^2\pi_{1/2} - \text{X}^2\Sigma^+, \Delta V = -1; \text{C}^2\pi_{3/2} - \text{X}^2\Sigma^+, \Delta V = 0)$ 的激光荧光光谱,用计算机模拟光谱的方法,求出 $\text{BaCl}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 的振动态布居。研究结果表明,反应(5)产物 BaCl 出现双峰振动态布居,其形状近似于反应(4)与(6)振动态布居的线性叠加。若比较氯代甲烷与氯代乙烷系列,则反应(1)与反应(4)所得产物 BaCl 的振动态布居相似,皆为 Boltzmann 分布。而反应(2)、(3)、(6)的产物 BaCl 振动态布居皆为反转型。报导将讨论其可能的反应机理。

① 本工作为国家自然科学基金资助课题

利用交叉分子束装置，研究反应物相对平动能对反应过程的影响^①

徐大力 陈国卫 何国钟 楼南泉^②

(中国科学院大连化学物理研究所)

在交叉分子束装置中，研究了反应物相对平动能对反应 $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{BaBr} + \text{CH}_3$ 、 $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{BaI} + \text{CH}_3$ 、 $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{BaCl} + \text{CCl}_3$ 的影响。实验中，利用超音速喷管，把反应物 CH_3Br (CH_3I 、 CCl_4) 与载气 H_2 、 He 、 Ar 按不同配比混合后喷入反应室内，为了获得束强高，准直性好的分子束，束源装有漏勺与准直孔。采用激光诱导荧光技术探测了反应产物 BaBr 、 BaI 、 BaCl 的激光荧光光谱。本文研究了这些反应中反应物相对平动能的变化对反应产物振动态布居以及反应截面的影响。实验条件如下：喷管压力 300~400 托，反应室压力 $< 3 \times 10^{-5}$ 托。钡原子束是扩散束，与超音速分子束在反应室内垂直相交。探测激光脉冲能量为 $\sim 50 \mu\text{J}$ /脉冲，重复频率为 10HZ，荧光讯号用 PMT 接收后经 Boxcar 送入微计算机存储及处理。所得实验结果如下：

(1) 反应 $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{BaBr}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{CH}_3$ 的产物 $\text{BaBr}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 的振动布居随反应物相对平动能变化而变化。平动能愈小，则振动布居反转愈厉害。但是，反应 $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{BaI}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{CH}_3$ 、 $\text{Ba} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{BaCl}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{CCl}_3$ 的产物 BaI 与 BaCl 的振动布居却不随反应物平动能而变。

(2) 上述三个反应的反应截面随反应物平动能的增加而增加。

① 本工作是国家自然科学基金资助课题

② 曲道亮同志参加了部分实验工作

化学发光反应的产物转动取向^① 单

王志宇 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

化学发光技术是一种探测反应激发态产物性质进而推测反应机理的强有力的工具。通过对产物化学发光光谱强度分布的测量,可以得到产物内能态的相对布居;同时测量化学发光偏振光谱可以得到产物的转动角动量分布。分析反应散射过程中的角动量取向或排列是得到碰撞动态学及势能面特征的非常有效的方法。R. N. Zare 等首先发展了一种通过测量束—气化学发光反应荧光偏振度 P 得到产物转动取向的方法,我们也用该方法研究了一些反应的转动角动量分布对反应物的初始相对平动能和产物振动态的依赖关系。但是该方法仅适用于对束轴具有圆柱对称性的束—气反应条件,对于交叉束—气反应条件则不再适用。在束—束反应条件下测量散射产物的角分布,可以得到反应产物的轨道角动量相对于初始相对速度的分布。为了同时得到产物的轨道角动量及内态角动量分布,本文给出了一种对束—束,束—气化学发光(可见或红外)反应都适用的求得反应产物转动角动量分布的方法,同时可将内态角动量分布与产物在发射荧光过程中的偶极矩时间相关函数这一微观性质关联起来。

经典理论处理表明,对于分子化学发光这样一种单光子过程的极化可由分子转动角动量 j' 分布的二阶 Legendre 矩来确定,即用 $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{v}_r) \rangle$ 表示反应产物的转动角动量相对于反应物初始相对速度的分布。其中 \hat{j}' 为沿产物转动角动量方向的单位矢量, \hat{v}_r 为沿初始相对速度方向的单位矢量; $P_2(\hat{j}' \cdot \hat{v}_r)$ 为二阶 Legendre 多项式; $\langle \rangle$ 表示系综平均。本文首先给出了自发辐射跃迁几率的量子力学处理,之后利用统计力学方法得出了化学发光强度与分子偶极矩自相关函数的关系。在本文的最后一部分首先求得产物分子的偶极矩取向相对于初始相对速度矢量的分布,然后运用化学反应过程中方向相关的统计理论得到产物分子的转动取向,并讨论了该方法在实验中的应用。

① 本工作是国家自然科学基金资助课题

单次碰撞反应 $Ba + C_6H_5Cl$ 、 $C_6H_3Cl_3$ 、 $o(m,p)-C_6H_4CH_3Cl$ 和 $C_6H_5CH_2Cl$ 的 LIF 研究^①

韩克利 莫宇翔 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

苯和甲苯的衍生物在有机化学反应机理的研究中,占有极其重要的地位。本文在分子束—气条件下(即在单次碰撞条件下),利用 LIF 方法探测了反应 $Ba(^1S_0) + C_6H_5Cl$ 、 $(1, 2, 4)C_6H_3Cl_3$ 、 $o-C_6H_4CH_3Cl$ 、 $m-C_6H_4CH_3Cl$ 、 $p-C_6H_4CH_3Cl$ 和 $C_6H_5CH_2Cl$ 的基电子态产物 $BaCl$, 得到了产物 $BaCl$ 分子 ($C^2\pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$, $\Delta v = 0$) 的 LIF 光谱。实验中, Ba 原子束的温度高于 1000K, 反应气体压力在 $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ 托范围内。

实验结果表明:所有反应的 $BaCl$ 产物的振动布居都属于统计分布,仅有极少一部分可资用能分配到产物 $BaCl$ 的振动和转动态上。测得的反应截面其大小顺序为 $C_6H_5CH_2Cl > o-C_6H_4CH_3Cl > C_6H_3Cl_3 > C_6H_5Cl > m-C_6H_4CH_3Cl$ 、 $p-C_6H_4CH_3Cl$ 。 $Ba + C_6H_5CH_2Cl$ 和 $o-C_6H_4CH_3Cl$ 的反应截面比其余反应的大 1~10 倍;反应 $Ba + m-C_6H_4CH_3Cl$ 的截面与反应 $Ba + p-C_6H_4CH_3Cl$ 相差不大。

氯代苯(氯代甲苯)的最低空轨道是苯环的反 π 轨道,而不是象氯代烷,最低空轨道是 $C-Cl$ 键的反 σ 轨道。当 Ba 原子靠近氯代苯时,苯环的反 π 轨道得到 Ba 原子的一个电子,形成比较稳定的中间络合物 $C_6H_5Cl-Ba^+$ 。反 π 轨道的电子,通过振动偶合跃迁到 $C-Cl$ 键的反 σ 轨道,形成最终产物 $BaCl$ 。这种复合型反应机理使得 $BaCl$ 产物的振动布居成为近统计型的。强放能反应 $Ba + C_6H_5CH_2Cl$ 与弱放能反应 $Ba + o-C_6H_4CH_3Cl$ 的截面相差不大,说明在 $Ba + o-C_6H_4CH_3Cl$ 的反应过程中,存在着 H 原子的 (1, 3) 迁移,而反应 $Ba + C_6H_5Cl$ 、 $C_6H_3Cl_3$ 比反应 $Ba + m-C_6H_4CH_3Cl$ 、 $p-C_6H_4CH_3Cl$ 的截面大得多,说明甲基的存在使 Cl 原子的活性减弱。

① 本工作是国家自然科学基金资助课题

超音速氯原子束束源及其速度分布的测定^①

李哲 齐建新 佟丽娜 刘元令 王光俊

谭大力 金朝鹏 吕日昌 何国钟

(中国科学院大连化学物理研究所)

目前,分子反应动力学已深入到研究分子的态-态反应。交叉分子束反应散射的实验研究需要速度分布窄、发散角小、高强度的分子束,利用超音速喷管束源能够产生具备以上优点的分子束,且可用载气技术改变分子束的平动能。我们在新建成的通用型交叉分子束装置上,参考李远哲教授的设计,研制了一种电加热石墨喷管,使氯分子解离为氯原子,解离度达99%以上,实验结果表明,其性能基本满足进行分子散射实验的要求。用飞行时间法测量了氯原子的速度分布。

一、电加热石墨喷管束源

用国产高纯石墨套管做成喷管,其电阻约为0.016欧姆,通入低电压(7伏特),大电流(410安培),石墨通过其自身电阻加热产生高温,使通过喷嘴的氯分子解离成氯原子,通过漏勺和准直孔后进入反应区。

二、飞行时间法测速度分布

测量分子的飞行时间分布,可以计算出分子的速度分布,进而推算分子束的平动能和温度。在“种子”气体中加入载气(He、Ar),可以使“种子”气体的平动能发生改变,以适应实验需要。这对于研究反应散射是非常重要的。

斩束器由马达和转盘组成,转盘有二种。一种是在转盘圆周相对180°的地方开2mm的二个缝,转盘旋转时,二缝同时分别到达束流中心和光电二极管中心,从光电二极管发出同步信号去触发多道分析仪开门,记录分子从斩束器到离子室的飞行时间(需校正)。另一种是编码开缝的转盘,它能有效地利用分子束,增加信噪。飞行时间分布的重叠可编程序解出。

以氩气做载气,在不同的温度和压力下(小于220Torr),测量了氯分子和氯原子的飞行时间谱。氯分子在1300K左右开始大量解离为氯原子。增高温度,减小压力有利于氯分子的解离。实验装置示意图与结果将在报告中给出。

^① 本工作是国家自然科学基金资助课题

通用型交叉分子束装置的研制及其性能初探

通用型交叉分子束装置研制小组

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文介绍了大连化物所通用型交叉分子束装置研制小组,经过几年努力建成的我国第一台通用型交叉分子束装置的研制情况及其性能。该装置主要是根据李远哲教授提供的资料在所内进行设计与研制的,李教授在几次访问大连化物所时曾亲临现场热心进行指导。大连化物所仪器厂主要负责分子束装置主体、束源、超高真空部分的机械设计、加工与氩弧焊接,有关科技人员主要负责供电系统、测试系统的设计、安装与调试,并与仪器厂有关人员共同完成分子束装置的总体装配、真空烘烤及真空检漏等工作。

该装置于87年基本建成,并进行了性能初探。测试结果表明:真空系统工作正常。装有动密封大转盘的主室气体压力为 5×10^{-7} 托(冷屏不加液氮)。检测室超高真空系统尚未烘烤。离子室气体压力为 6×10^{-10} 托,在四极质谱工作条件下(有闪烁体)尚可维持 1.5×10^{-9} 托。预计经烘烤及在冷阱中加注液氮后会进一步改善。超音速分子束源工作也正常。其中之一为热裂解氯原子束(另有专门报告)。信号探测系统为可转动四极质谱仪与时间飞渡谱仪,可测量某选定质量数的粒子空间角分布与速度分布。本装置还设有供激光选态和探测的专用光路系统,以满足研究态—态反应的需要。

分子束技术研究氯与GaAs表面的激光化学反应

秦启宗 李雨林 金忠翎 刘先年 郑企克

(复旦大学激光化学研究室) 李雨林

本文研究了在不同波长(355和560nm)激光辐照下 Cl_2 与GaAs(100)表面的激光化学反应。由飞行时间谱(TOF)和质谱结合分析得反应的主要产物为GaCl, GaCl_2 和少量的 GaCl_3 , 而未能测得任何挥发性的砷氯化物(AsCl_x)。

在紫外(355nm)激光辐照下, 测得在不同激光能量密度(E_L)时 GaCl^+ 和 GaCl_2^+ 的TOF谱。曾对 GaCl^+ 信号的TOF谱按Maxwell-Boltzmann分布进行拟合, 结果表明 GaCl_2 进入四极质谱时产生的电离碎片 GaCl^+ 对实验测得的 GaCl^+ TOF谱也有一部分贡献。将此扣除后的 GaCl^+ TOF谱的峰值强度(I_{GaCl})与激光能量密度之间呈良好的线性关系。对于 GaCl_2^+ , 在能量密度不很高的范围内 $I_{\text{GaCl}_2} \sim E_L$ 也呈线性关系。曾采用分子束技术改变入射氯分子的平动能(E_T), 发现 GaCl^+ 和 GaCl_2^+ 的信号强度都随 E_T 增加而增大, 表示入射分子的平动能对该激光化学反应有明显的增强作用。

在可见(560nm)激光辐照下, 激光能量密度对 GaCl^+ 的飞行时间谱的影响也十分显著, 但对 GaCl_2^+ 由于信号强度较弱而不很明显。与上述紫外激光辐照下所得的结果不同, 对于 GaCl^+ , 以 $\lg I_{\text{GaCl}} \sim \lg E_L$ 作图得斜率为2的直线关系。值得注意的是, 在入射氯分子的平动能较高($\sim 60\text{KJ/mol}$)时, 激光能量密度的增加对 GaCl^+ TOF谱的形状几乎没有影响, 其飞行时间都在 $600\mu\text{s}$ 左右。但当入射氯分子的平动能降低一半, 约为 30KJ/mol 时, 测得的 GaCl^+ 的TOF谱的形状随着激光能量密度增加而有明显变化, 而且飞行时间由 $600\mu\text{s}$ 可降至 $250\mu\text{s}$ 左右。此外, 提高氯分子的平动能对该激光化学反应也有明显的增强作用。

本文还对紫外和可见激光辐照下 Cl_2 与GaAs(100)表面的激光化学反应机理进行了讨论。

分子束技术研究 Cl_2 -Ge(100) 表面

热反应及激光诱导反应

李雨林 章壮健 杨永炎 蔡中厚 侯惠奇

刘先年 戴自国 秦启宗 吴征铠

(复旦大学激光化学研究室)

分子束弛豫谱(MBRS)及质量分辨飞行时间谱(MS-TOF)方法是研究气—固表面复相反应动力学的有效手段。本文采用MBRS和MS-TOF技术研究了 Cl_2 分子与Ge(100)表面热反应及激光诱导反应。

对于 Ge-Cl_2 热反应, 在表面温度400~700°C范围内, 由四级质谱测定了 GeCl^+ 及 GeCl_2^+ 两种离子信号。由MBRS测量表明这两种离子信号具有不同的频率响应及相位延迟, 说明在上述表面温度范围内, 存在着两种产物 GeCl 和 GeCl_2 。而热反应的速率控制步骤可能是吸附态 $\text{GeCl}_{(ads)}$ 和 $\text{GeCl}_{2(ads)}$ 的脱附过程, 并由信号的频率响应曲线解析得出相应的脱附速率常数及脱附活化能。

通过对 Cl_2 -Ge 的热反应的MBRS研究还表明, 随着 Cl_2 分子平动能的增加, 不仅 GeCl^+ 和 GeCl_2^+ 信号幅度明显增大, 而且在产物中 GeCl 的相对比例增大。由此结果表明增加 Cl_2 分子的平动能将有利于克服 Cl_2 分子在表面上的化学吸附势垒, 增强解离吸附。

在波长为355nm的紫外激光辐照下, 研究了激光诱导 Ge-Cl_2 反应。由MS-TOF测量得到的主要离子信号为 GeCl^+ 、 GeCl_2 和 Ge^+ , 其中 GeCl_2^+ 的TOF谱可以由Maxwell-Boltzmann(MB)分布拟合, 而 GeCl^+ 的TOF谱可以由两个MB分布的叠加来拟合。分析表明, 这两个MB分布分别来自反应产物 GeCl 以及 GeCl_2 在质谱的电离室中的电离碎片的贡献。拟合得出的产物平动温度均在700°C~900°C之间。此外, 还对紫外激光诱导的 Cl_2 -Ge 表面反应的机理进行了讨论。

InP(100)表面激光化学反应的飞行时间谱研究

金忠翀 李雨林 戴自国 郑伟杰 郑企克 秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

本文首次采用飞行时间谱和四极质谱以及超声分子束技术,研究以激光诱导的 Cl_2 对于InP表面的化学蚀刻反应。通过三级差分真空装置所获得的CW超声 Cl_2 分子束(以He和Ar混合气体为种子气体)以 45° 角度喷射于置反应室中心的InP表面上。由YAG激光器的三倍频(355nm)和二倍频输出泵浦的染料激光产生的560nm脉冲激光(20Hz),经聚焦垂直照射InP表面,并在表面上与 Cl_2 分子束交叉。反应产物经过约25cm的飞行距离后进入四极质谱室检测,其输出信号以MINIM系统瞬态记录仪和IBM/XT计算机组成的数据采集系统记录。

实验结果表明,当激光波长为355nm和能量密度 $>50\text{mj}/\text{cm}^2$ 时,能观察到 InCl^+ ($m/e=150$)的信号,但未观察到 InCl_2^+ ($m/e=185$)的信号。随着激光能量密度的增加, InCl^+ 的信号随之增强,飞行时间缩短。实验测得的TOF谱可以用两个不同质量Maxwell-Boltzmann分布曲线叠加来拟合,其拟合温度在550—600K范围。由TOF谱分析表明,在此条件下其化学反应产物仍可能有InCl和 InCl_2 两种, InCl^+ 信号一部分来自产物InCl,另一部分来自产物 InCl_2 在四极质谱的电离室内所形成的 InCl^+ 离子碎片。当激光波长为560nm时,也能观察到上述类似规律,并且已直接观察到较弱的相应于 InCl_2^+ ($m/e=185$)的信号。然而无论以355nm或560nm激光照射,都未能观察到相应于 PCl^+ , PCl_2^+ , PCl_3^+ 以及 InCl_3^+ 等的信号。实验还表明,随着激光波长减小,反应产物飞行时间缩短。此外,还研究了分子束中 Cl_2 平动能对反应的影响。结果表明,随着平动能的增加,其信号强度也随之增加。

本文对于激光诱导下 Cl_2 对InP表面蚀刻反应的机理作了讨论,认为激光对于蚀刻反应过程中InCl的形成以及从InP表面上的脱附过程均起着增强作用。

Cl₂-Si(111)的激光化学蚀刻反应研究

李雨林 秦启宗 章壮健 杨永炎

余敏 金忠翻 郑企克 吴征铠

(复旦大学激光化学研究室)

本文利用超声分子束激光技术,研究了可见和紫外光辐照下,Cl₂分子与Si(111)表面的激光诱导化学蚀刻反应机理。

在波长分别为355nm和560nm的激光辐照下,在室温下均观察到Cl₂-Si(111)蚀刻反应。由四极质谱测得反应的主要产物为SiCl和SiCl₂,激光波长对反应产物分布有明显的影响。在紫外光辐照下的主要产物为SiCl,而在可见光辐照下的主要产物却为SiCl₂。产物分布随激光波长的改变可能与Cl₂分子对激光光子的吸收有关。

曾测定了上述反应产物SiCl、SiCl₂的时间飞行谱(TOF)与激光能量密度(E_L)的关系,结果表明,对于紫外光,在所用激光能量密度范围内,SiCl及SiCl₂信号幅度(I)均与E_L呈线性关系。而对于可见光,随E_L的增大,存在着两个不同的区域。在E_L<430mJ/cm²时,I_{SiCl}随着E_L的增大而非线性地上升,而当E_L>430mJ/cm²时,I_{SiCl}则随E_L的增大而下降。SiCl的信号则在两个不同区域内均呈线性地增大。由此表明,在不同波长激光辐射下Si-Cl₂化学蚀刻反应的机理有所不同。

增加Cl₂分子平动能对激光诱导Si-Cl₂反应有明显的增强作用。在560nm激光辐照下,这种增强作用更为明显。增强作用可能是因Cl₂分子平动能影响它在Si表面上的活化及化学吸附过程。

丙醛的多光子电离动力学研究^①

刘厚祥 李昭临 陈俊德 钱谊乐

李书涛 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学研究实验室)

人们对 $C_3H_6O^+$ 的性质感兴趣由来以久, 但迄今对丙醛的多光子电离尚未有研究。本实验提供了丙醛分子在无碰撞条件下, 受中等强度紫外激光作用的多光子电离资料。

我们先后用扩散分子束和超声分子束装置, 研究了丙醛在XeCl准分子激光(308nm)作用下的多光子碎裂和电离行为。实验发现丙醛主要给出质量数为27, 29和57三个强峰, 而没有测到丙醛母体离子峰 ($m/e=58$), 其离子信号强度对激光强度的指数依赖关系均大于3。

根据实验结果, 我们提出了一个合理的动力学模型来说明多光子吸收和电离的过程。

^① 本工作受到国家自然科学基金(6879036)的支持。

氧原子与C₂F₄、C₂F₃Cl反应动力学的实验与理论研究^①

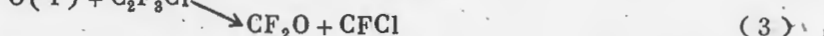
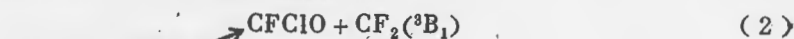
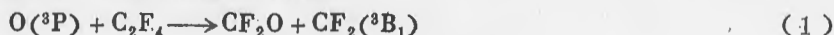
詹明生 周士康 史济良^② 汪晨熙 李方琳^②

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室)

一直认为, 基态氧原子 O(³P) 与 F₂C=CXY (X, Y = F, Cl, Br) 反应的产物为 CF₂O 与 CXY 卡宾, 流动系统质谱检测结果未显示有 CF₂ 产物的生成。本文则报道了在交叉分子束装置中用光谱方法对这些反应的观察结果及相应的理论解释, 首次发现有 CXYO + CF₂ 通道存在。

交叉分子束装置用机械泵、分子泵及低温泵分别抽至 10⁻¹、10⁻³、10⁻⁵Torr。由 O₂/Ar 微波放电产生的 O(³P) 与 C₂F₄、C₂F₃Cl 分子分别经相互垂直交叉的两束喷嘴流入真空室, 交叉反应的产物的化学发光经单色仪分光后由光电倍增管、光子计数器接收, 然后或由记录仪模拟绘图或数字输出给多道分析仪及计算机存贮和处理。

在 O(³P) 与 C₂F₄ 反应中, 观察到 CF₂(³B₁ → ¹A₁) 化学发光(已报道过), 在 O(³P) 与 C₂F₃Cl 反应中, 亦观察到同样的化学发光光谱。测量发光光谱强度随卤代乙烯流量的变化关系, 发现 CF₂(³B₁) 均由初级反应生成。由此可确定反应通道为:



其中(1)、(3)已由前人报道, 而对通道(2)的直接观察尚属首次。

用 Gaussian-82 ab initio HF/STO-3G 及 HF/3-21G 方法计算了 C₂F₄、C₂F₃Cl 的原子电荷及原子间的重迭布居数(键级)、通过自由价的相对大小考察两碳原子的相对剩余成键潜力, 从而决定氧原子优先进攻的碳原子, 由此所得的结果与实验观测结果定性一致。

① 得到国家自然科学基金资助的课题。

② 中国科学院上海有机化学研究所。

氟原子与 CH_2Cl_2 反应的交叉分子束研究

周士康 詹明生 史济良^① 汪晨熙 陈建华

(安徽光机所激光光谱学开放实验室)

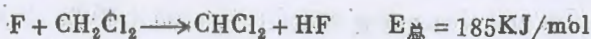
迄今为止,多数关于卤代卡宾光谱的研究都是在低温基质中进行的。本文用交叉束装置在气态条件下研究了 $\text{F} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 产生的 CCl_2 卡宾及 HF 的光谱及这一反应的动力学过程。

交叉分子束装置由机械泵、分子泵、低温泵抽真空。 Ar/CF_4 混合气体经微波放电产生 F 原子束与 CH_2Cl_2 束交叉。 LiF 及化学发光信号由单色仪、光电倍增管、光子计数器、多道记录仪、计算机接收。光源为 Ar^+ 激光泵浦的环形染料激光器。

在 $5400\text{--}6250\text{ \AA}$ 波长范围内观察到一个较强的前进带组的五个振动带,平均间隔为 $(312 \pm 13)\text{ cm}^{-1}$ 。这可归属为 $\text{CCl}_2 \bar{A}^1\text{B}_1(0v_2^0) \leftarrow \bar{X}^1\text{A}_1(000)$ 跃迁。与低温基质中得到的光谱对比知低温光谱实际上相对气态光谱有一个光谱兰移,这是晶格场的影响造成。实验还第一次观察到长波方向有一个较弱的前进带组共五个带,平均间隔与较强带组的相同。我们把它归属为 \bar{X} 态的弯曲振动模激发态,即 $\bar{A}^1\text{B}_1(0v_2^0) \leftarrow \bar{X}^1\text{A}_1(010)$ 的跃迁。实验结果不但证实了 $\text{F} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 反应产生了 CCl_2 ,还得到了有关的光谱常数。当真空度提高到 10^{-3} 托以上时 CCl_2 的光谱消失,这意味着 CCl_2 是多次碰撞产生的。

在高真空单次碰撞条件下,在可见光范围内观察到了 $\text{HF}(v',v'') = (3,0), (4,0)$ 的光谱,其中 $(3,0)$ 比 $(4,0)$ 强得多。

上述的实验结果可以完全由下列二步反应机理来解释:第一步反应为:



反应总能量 $E_{\text{总}} = -\Delta H_0^\circ + E_{\text{内}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + E_{\text{平动}}(\text{反应物})$ 。结果产生了 HF 的 $v' = 0 \sim 4$,其中 $v' = 3, 4$ 落在观察范围之内。

第二步反应为:



结果产生了 $\text{CCl}_2 v_2' = 0, 1$ 。

^① 上海有机化学研究所。

乙胺/二甲胺同分异构分子 激光多光子电离动力学研究

李书涛, 刘厚祥, 韩景诚, 吴存恺

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室)

柯文新

(福建师范大学)

利用超声分子束和四极质谱仪系统实验研究了乙胺和二甲胺同分异构分子在308nm和442nm激光诱导的多光子电离质谱。其中对于乙胺分子, 主要离子信号有 $m/e = 45, 43, 41, 39, 30, 28, 26$ 和15; 对于二甲胺分子, 主要离子信号有 $m/e = 45, 44, 43, 41, 39, 30, 28, 27, 18, 15$ 。实验发现在442nm波长, 分子多光电离质谱有更深度的裂解。在308nm波长 $m/e = 39$ 离子信号极强, 而在442nm波长 $m/e = 30$ 离子信号极强。另外二分子的多光子电离质谱差别很大。

实验测量出各主要离子信号与样品气体压力成线性关系。这表明乙胺和二甲胺分子的多光子电离动力学过程是无碰撞的单分子过程。实验还测量了各主要离子信号对于激光强度的依赖关系。结果表明: 在308nm波长, 二甲胺各主要离子信号的光强指数均近于2; 而在442nm波长, 随碎片离子质量变小, 其光强指数渐增大。基于本实验结果我们分析认为乙胺和二甲胺分子的激光多光子电离均属于母体离子解离机制, 并由此建立了多光子电离动力学模型。利用速率方程理论我们导出二分子在308nm和442nm激光作用下母体离子信号的解析表达式。解析表明: 二甲胺分子在308nm激光作用下经中间共振态(n, σ^*)的 $(2+1)$ 光子电离过程形成母体离子; 而乙胺分子在442nm激光作用下有两个形成母体离子的通道, 一是经中间共振态($n, 3s$)和(n, σ^*)的 $(2+1+1)$ 光子电离过程, 另一是经中间共振态($n, 3s$)的 $(2+2)$ 光子电离过程。计算结果还表明 $(2+1+1)$ 光子电离是形成乙胺离子的优势通道。实验结果表明: 在308nm激光作用下, 母体离子主要由多光子电离过程的剩余能量支持其裂解反应; 而在442nm激光作用下, 母体离子可以继续吸收光子发生较深度的裂解反应。

应用分子质谱理论分析了母体离子解离机制, 初步构画出乙胺和二甲胺母体离子裂解的各反应通道和部分离子的标定。其中二甲胺离子的简单脱氢解离反应和乙胺的脱甲基解离反应分别是主要反应过程。实验发现乙胺离子在裂解过程中成对地脱落氢原子。

光学双共振多光子电离光谱在双原子分子 激发态能量转移动力学研究的应用

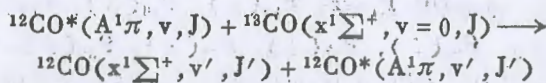
沙国河 张存浩 教授

(中国科学院大连化学物理研究所)

共振多光子电离 (REMPI) 方法在研究分子激发态光谱及其动力学中已获广泛应用。比单色的REMPI, 双色REMPI, 或OODR-MPI则更优越。它通过两步共振使分子电离, 故无论在探测灵敏度和对分子能态的分辨方面都更高。特别是对于动力学研究, 一束激光可以多光子选择激发“制备”单转动能级的高激发态分子而另一束激光则以REMPI光谱探测激发产物及其变化, 从而获得较精细的态-态动力学信息。本文报导近几年我们用OODR-MPI方法研究 N_2 和CO的第一单重激发态的电子-振-转能量转移动力学取得的结果。

试验用两台脉冲染料激光器, 二光束同轴, 聚焦于一个电池中。池中充样品气体数毛。在10ns激光脉宽时间内, 对单个激发态分子的平均碰撞次数小于一次。为得到严格满足单次碰撞条件的传能几率, 将不同压力下的测量结果外推到气压为零之值。

我们发现: 在 $N_2(a' \pi_g)$ 或 $CO(A' \pi)$ 与其基态分子碰撞时, 有两种不同传能过程发生: 即激发态分子本身的纯转动驰豫和它的电子能量到基态分子的转移。后一过程可以同位素分子清楚证明:



有趣的是, 此类电子能量交换过程极快, 其截面约为气动碰撞截面的一至数倍。

我们的研究结果可归纳为: (1) 对同核双原子分子 N_2 , 其传能跃迁服从分子核交换的选择定则, 即对称态 \leftrightarrow 反对称态过程是禁戒的。(2) 分子波函数对称指数 e/f 的倾向定则, 即 $e \leftrightarrow e$ 或 $f \leftrightarrow f$ 过程几率大于 $e \leftrightarrow f$ 。(3) 决定电子传能的振动通道分支比的主要因素是能量失配度 ΔE , ΔE 大的通道几率较小。而转动能级则有近波尔兹曼分布。对 ΔE 大的振动通道其转动温度高。对 N_2^*-CO 体系, 约 $1/4(\Delta E)$ 的能量成为 CO^* 的转动能。而对 $N_2^*-N_2$ 情况, 此值是 $1/5(\Delta E)$ 。后者可以用能量在产物的转动和平动自由度均分假设解释。

从上述结果, 我们认为在 N_2/CO 体系中电子传能主要是分子间电子的交换相互作用结果。而且很可能是通过生成 $N_2^*-N_2$, N_2^*-CO 或 CO^*-CO 的类似准分子的中间复合物实现能量转移的。对后一段我们正企图从光谱上得到证明。

四米闪光灯泵浦的化学激光器及其在研究

$O(^1D_2) + H_2, D_2$ 基元反应中的应用

邵君龙 顾玉昆 王科 李开罢

吕少平 杨虹煜 陶愉生

(中国科学院大连化学物理研究所)

我们组装的化学激光器是光解区为四米长的同轴闪光灯反应器。其内管采用截止波长为 1650 \AA 的suprasil石英管,外管采用气炼石英管。内外管皆由多根管经准直固定后烧接而成。闪光灯电极及反应管两端的法兰盘都是在灯垂直固定于竖直支架后,用环氧树脂密封粘合的。灯最后置于纵向割开的硬聚氯乙烯反射罩内(内有灯支架外有底座),整体固定于准直、水平的导轨上,激光器的水平由经纬仪调准。

为减少长灯电感,灯管外包了一层与接地电极相连的铜皮至距正极三百毫米处,灯内充有Xe气,气压在3.5至6Torr之间,为保证不降低光通量,充电电压保持在18KV,同时增加电容至 $10.27 \mu\text{F}$ 。实验测得灯的峰值时间为 $6.8 \mu\text{s}$ 。半高全宽为 $12.5 \mu\text{s}$ 。

在自由振荡条件下,我们选出OD 15支激光跃迁支,选出OH 19支激光跃迁支。在光栅选频条件下,选出 OD $F_1-F_1 P_{21}(4), P_{21}(5), P_{21}(6), P_{32}(5), P_{32}(6), P_{43}(6), P_{43}(7), F_2-F_2 P_{21}(5)$ 。选出OH $F_1-F_1 P_{10}(4), P_{10}(5), P_{10}(6), P_{21}(2), P_{21}(3), P_{21}(4), P_{21}(5), P_{21}(6), P_{21}(7), P_{32}(4), P_{32}(5), P_{32}(6), F_2-F_2 P_{21}(5)$

由于实验中降低了 O_3 分压,增大了 He与 H_2 的比,同时升高了反应体系的总压,从而提高了 $O(^1D_2)$ 的热化程度,并减少了OD及OH的振动驰豫和使之更趋近于转动平衡,因此,实验结果的准确度提高了。

和我们以前用过的两米长化学激光器比较,此激光器的增益明显提高,使以前光栅选频条件下没有选出的弱支也能起振。因此,使我们完全能够研究这类在理论计算及实验上都有重大意义的弱增益反应体系。

异丙氧基的光谱和反应动力学

白吉玲

(大连化学物理研究所)

H. Okabe, J. B. Halpern

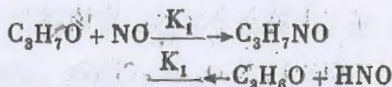
(美国Howard大学化学系)

烷氧自由基在大气光化学和碳氢化合物燃烧过程中起重要的作用。^[1] 它们的结构, 动力学参数一直是受关注的一个课题。近年来, 由于激光和脉冲技术的迅速发展, 得以产生可探测数量的自由基, 并追踪它们的变化过程。采用LIF和MPI技术, 一些人先后研究了甲氧基(CH₃O)和乙氧基(C₂H₅O)的结构和光谱, 测定了它们与NO, N₂O, O₂等气体的反应速率常数。^[2] 但异丙氧基(C₃H₇O)还少为人知, 仅有的一些数据也比较粗糙。K. Ohbayashi等用碘灯和水银灯光解C₃H₇ONO, 得到异丙基发射光谱的外貌, 测出它被一些分子脱活的相对速率比。^[3] R. Balla等采用LIF技术, 获得了它与一些分子的反应速率常数。^[4]

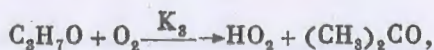
本实验采用低压流动反应池。用激光光解亚硝基异丙烷(C₃H₇ONO)来获得C₃H₇O自由基

1. 采用ArF准分子作光解源。由于ArF激光光子能量大(193nm), 打开C₃H₇ONO的O—N键以后还有足够能量将C₃H₇O激发。可直接探测来自激发态的荧光光谱, 获得A态C—O键伸长模式的振动常数 $\omega = 940\text{cm}^{-1}$ 。Stern-Volmer绘图, 导出A态无碰撞寿命为 $T_f = 0.52\mu\text{s}$ 。

2. 采用YAG三次谐波(355nm)光解C₃H₇ONO, 产生C₃H₇O自由基与不同气体反应, 由N₂激光(337nm)泵浦C₃H₇O的O→6振动支。当N₂激光与YAG相对延迟时, 荧光变化即给出了C₃H₇O浓度变化的信息。C₃H₇O与NO反应有两个通道。



C₃H₇O浓度随NO压力的变化, 给出这两个反应的总速率常数, $K_1 + K_2$ 为 $2.70 \times 10^{-14}\text{S}^{-1}\text{cm}^3$ 。在室温条件下(300.K), 这个数值与R. Balla的结果是一致的。C₃H₇O与O₂的反应要慢的多。



在3—50torr压力下, $K_3 = 1.30 \times 10^{-14}\text{S}^{-1}\text{cm}^3$ 。

我们同样讨论了C₃H₇O的其他动力学过程, 如C₃H₇O的分解, 同分异构化等问题。

本实验是在美国DOE资助下进行的

1988年1月10日

ClNO与N₂O₅的反应动力学研究

王守志

(中国科学院大连化学物理研究所)

B. J. Finlayson-pitts, M. J. Ezell

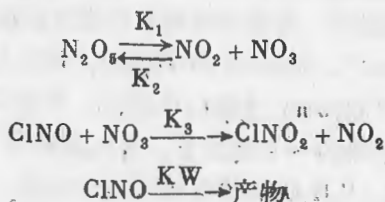
(Department of Chemistry, California state University, Fullerton)

随着海水的蒸发, 固体小颗粒的NaCl被夹带到大气中, 而空气中有相当量的NO₂, 实验已证明NaCl与NO₂可以反应并生成ClNO。以前我们用快速流动法研究了ClNO与基态OH自由基的反应动力学, 求出了反应速度常数及其随温度变化的关系, 并且详细讨论了反应机理。

本文中, 我们研究了ClNO与N₂O₅的反应。一方面大气中存在N₂O₅, 另一方面N₂O₅经热分解而产生活泼的NO₂自由基。

实验采用长路径红外吸收傅里叶变换光谱测量不同时刻的ClNO₂的浓度, 从而求出ClNO与N₂O₅的反应速度常数。反应体系中不加N₂O₅则可要出ClNO的器壁反应速度常数KW。

以前的文章有人提出以下反应机理



我们的实验结果认为, 除了上述几个反应, 应该还有一个直接反应



并对反应机理进行了详细讨论。

脉冲射流中 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 转动弛豫过程研究

燕春* 黄瑞平

(中国科学院大连化学物理研究所)

脉冲射流在激光光谱和化学动力学中得到日益广泛的应用, 而分子在脉冲射流中的转动弛豫过程还有待深入研究。本文利用激光诱导荧光时间分辨光谱技术详细地研究了 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子在 Ar 及 He 载气脉冲射流中的转动弛豫过程。

Ar⁺ 激光泵浦, 环形染料激光器以单纵模输出激发 I_2 分子的 B-X 跃迁的 14-0 振动带的不同转动线, 用信号平均器记录脉冲射流中 I_2 荧光的变化过程, 比较不同时刻各转动线的强度可得到 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的转动温度随时间变化过程。电磁脉冲阀脉宽约 1 毫秒。

在源压力 $P_0 = 400 \sim 1300$ Torr 范围内, 测量了 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 转动温度随时间变化关系。结果表明, 在脉冲前沿转动温度不断下降, 经过约 $300\mu s$ 后达到稳态, 脉冲后沿又迅速上升。其变化规律与脉冲气流的建立过程相似。

采用一种简单的弛豫方程, 从前人的实验结果出发, 得到 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 在 Ar 及 He 载气连续射流中的转动弛豫碰撞数 Z_R^0 : $Z_R^0(I_2 - Ar) = 0.785$, $Z_R^0(I_2 - He) = 1.64$ 。由此可以预计不同源压力下连续射流中 I_2 的转动温度。对于脉冲射流, 引进“准稳态近似”方法, 用上述计算方法成功地解释了 $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ 转动温度的变化过程。

从 Z_R^0 与平动温度的关系可得到 I_2 分子与 Ar 及 He 的相互作用势的形式, 对于 Ar, $V(r) \sim r^{-4}$, 对于 He, $V(r) \sim r^{-6}$

讨论了速度滑移效应和二聚物生成对 $I_2(X)$ 转动弛豫的影响。

O(³P)原子与酮类分子化学反应速率常数的测定

陈从香 俞书勤 戴静华 孔繁教

张健翔 高义德

(中国科学技术大学 激光化学研究室)

酮类分子被认为是大气中的碳氢化合物被NO_x光氧化过程中产生的中间化合物。但这类分子与大气化学中感兴趣的自由基,如O、OH等的反应研究得很少。我们用流动微波放电—化学发光光子计数方法对这类反应速率常数作了系列测定。

O(³P)原子是O₂在微波放电腔中被离解而生成的,以测量其与NO反应生成NO₂而放出化学发光的强度来检测经过一定反应时间以后剩余的O(³P)的浓度。实验中保持酮类分子的浓度远大于O(³P)原子浓度,满足关于O(³P)的假一级反应条件。在室温到510K范围内测得O(³P)与酮类分子二级反应速率常数列于表1。

表1. O(³P)与酮类分子反应速率常数表
(单位为cm³·molecule⁻¹·S⁻¹)

酮分子	k(T)	k(298K)
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	$5.8 \pm 1.8 \times 10^{-11} \exp(-5.27 \pm 0.21 \times 10^3 / 1.987T)$	7.91×10^{-10}
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	$1.30 \pm 0.30 \times 10^{-10} \exp(-5.62 \pm 0.18 \times 10^3 / 1.987T)$	9.82×10^{-10}
CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	$4.16 \pm 0.43 \times 10^{-11} \exp(-3.48 \pm 0.08 \times 10^3 / 1.987T)$	1.17×10^{-10}
C—C ₆ H ₅ O	$3.79 \pm 1.41 \times 10^{-11} \exp(-4.45 \pm 0.36 \times 10^3 / 1.987T)$	2.05×10^{-14}
C—C ₆ H ₁₁ O	$2.5 \pm 0.8 \times 10^{-10} \exp(-4.82 \pm 0.22 \times 10^3 / 1.987T)$	7.29×10^{-14}

本文还将就这类反应速率常数与酮类分子结构的关系及羰基对其影响进行讨论。

AsH₃的里德堡态系及其解态

周杰 丁传凡 高建醴 马兴孝 孔繁敦

(中国科学技术大学 激光化学研究室)

AsH₃分子的高电子激发态尚未被人们研究,本文报导了利用共振多光子电离(RE MPI)方法,在355—407nm范围内扫描激光,首次观察到了35个振动带,分属于几个里德堡态。

我们采用飞行时间质谱技术分析了离子产物,未发现AsH⁺, AsH₂⁺, AsH₃⁺等分子离子,全部是As⁺离子,联系到在MPI谱中出现的由基态As原子向5s⁴P_{1/2}, 5s⁴P_{3/2}, 5s²P_{1/2}, 5s²P_{3/2}及4p⁴ ⁴P_{5/2}态跃迁的强谱线,显示了AsH₃分子在这种条件下主要的反应通道为先离解成As原子,后者再进一步被激发和电离成As⁺离子。

在407nm—450nm范围内AsH₃的MPI谱显示了连续的特征,它相应于通过(A ← X)的3+1电离光谱。AsH₃(A)强烈的地予解离成AsH₃和H原子。

SiH₄ 的 (3+1) 电离光谱和碎片的飞行时间质谱

周 杰 丁传凡 刁培谦 高建醮 马兴孝 孔繁敖

(中国科学技术大学 激光化学研究室)

SiH₄ 是生产半导体材料的重要原料, 近年对该分子的性质及解离和电离的研究越来越广泛。SiH₄ 分子的高电子激发态是里德堡(Rydberg)态系, 近来用同步辐射 VUV 光辐照 SiH₄, 获得了在 106—160nm 范围内的四个振动带系^[1,2], 但只是很粗的光谱。

我们在 355—450nm 的波段范围内, 用可调谐染料激光, 运用共振多光子电离(REMPI)的方法, 较细致地研究了该分子的里德堡跃迁, 获得了 (3+1) 电离光谱。其中, 在 355—380nm 范围内有 7 个振动带, 对其相应的 ν_2 振动量子跃迁进行了认证, 给出了振动常数。还对波长为 363nm 的振转带, 做了精细的振转光谱分析, 确定了转动常数。在 390—400nm 范围内发现了 4 个振动带。在 400—450nm 范围内光谱是连续的, 显示了强烈的予离解。

为了研究 SiH₄ 在强紫外光辐照下的化学行为, 我们采用飞行时间 (TOF) 质谱方法研究其碎片离子。结果表明, 上述各波段中峰值波长的 TOF 谱皆相似, 主要成份为 Si⁺, 其光强指数为 7。同时, 还观察到 SiH₃⁺, SiH₂⁺ 和 SiH⁺。也有少量的 SiH₄⁺。我们对上述电离/解离过程的机理进行了讨论。

[1] M. Suto, L.C. Lee, *J. Chem. phys.*, 84 (3) 1160 (1986)

[2] U. Ito, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Wasujida, T. Ibuki, *J. Chem. phys.*, 85 (9) 4367 (1986)

超声射流中 CS_2 分子 V 系的激光诱导荧光谱

戴静华 陈 昉 陈从香 盛六四 孔繁教 马兴孝

(中国科学技术大学 激光化学研究室)

CS_2 分子基态属于 $D_{\infty h}$ 群。人们把 CS_2 分子的紫外—可见光谱分成 R 系 (4000—4500 Å)、和 V 系 (3450—4050 Å)。过去只研究了常温情况下 CS_2 分子 R 系光谱^[1]，V 系光谱迄今未曾分析。我们用准分子激光泵浦的可调染料激光作为光源，以 Ar 气作载气 (1:380)，在脉冲式超声射流装置中首次获得了低温下 CS_2 分子激光诱导 V 系的荧光光谱，其中包含了数十个振动带。我们对此进行了分析、讨论。

[1] G.W. King AND K. Srikameswaran J. mol. spectrosc. 31, 269—289 (1969)

超声射流下CS₂的激光诱导荧光激发光谱

戴静华 刘巨林 张允武 俞书勤 马兴孝

(中国科技大学激光化学研究室)

CS₂的近紫外光谱分为R、S、U、V四个谱系^[1]。我们在超声射流下,获得了CS₂的R、S谱系370nm—350nm波段的低温荧光激发光谱。

实验中使用了准分子激光泵浦的可调谐染料激光器做光源,射流阀门采用脉冲式,喷嘴前级压力为5个大气压。用Ar气充当载气,CS₂与Ar气的分压比1:76。CS₂的荧光由光电倍增管接收,经前置放大器送入BOXCAR信号平均器处理,然后由条形记录仪记录。

我们标识了该波段的谱带55个,所得R态的光谱数据与B.Kleman^[1]的工作相符。我们还分析了一些谱带的转动精细结构,从中获得相应能态的转动常数。例如,从 $\Sigma(070-02^{\circ}0)$ 跃迁谱带的转动精细结构中得到其上、下能级的转动带数分别为 $B'_0 = 0.1126\text{cm}^{-1}$, $B''_0 = 0.1098\text{cm}^{-1}$,与L.N. Liebermann^[2]所得到的 $B'_0 = 0.1124\text{cm}^{-1}$, $B''_0 = 0.1096\text{cm}^{-1}$ 相近。从转动谱线的强度分布来看,转动能级布居数服从玻尔兹曼分布,由此估算出CS₂分子的转动温度大约15K。在超声射流中,CS₂分子的振动温度亦有明显的降低。例如,在常温谱中,有关 $V'' \geq 4$ 的振动跃迁能够明显地看到,而在超声射流谱中,这些跃迁则不出现。

参 考 文 献:

- [1] B. Kleman, Can. J. Phys. 41, 2034 (1963)
- [2] L.N. Liebermann, Phys. Rev. 60, 496 (1941)

用二极管激光红外双共振探测二氧化碳分子的V-V转移速率

蔡继业 汪晨熙 刘颂豪

(中科院安徽光机所开放室)

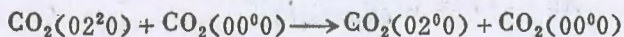
Jim O'Neill George Flynn

(美国哥伦比亚大学辐射实验室)

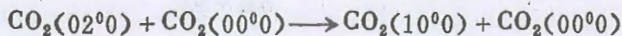
CO₂分子是被研究得最多的分子之一。对于它的V-V, V-T/R能量转移,在理论上和实验上已作了大量研究,但是一些重要的能量转移机理没有搞清。例如10⁰0和02⁰0能级之间是费米共振的,而02²0与02⁰0能级之间的能量差仅50cm⁻¹,无法用激光诱导荧光法来搞清这些能级之间的耦合过程。

我们用高分辨、高速、高灵敏度的二极管激光红外双共振法探测了这些能级的V-V转移过程,并测得了V-V转移速率。

实验用二极管激光与Q开关的CO₂激光共轴穿过样品池。将CO₂激光调谐在9.6μm以及10.6μm的某一支上,将CO₂的02⁰0和10⁰0能级的粒子分别激发到00⁰1能级,同时用二极管激光探测02²0能级的粒子数变化,用探测器(InSb)、瞬态记录仪、信号积分器、计算机接收系统测得时间分辨的吸收信号,再用计算机对这些信号作曲线最小二乘方拟合,得到了下面过程的V-V转移速率。



其速率为 $1800 \pm 300 \text{ms}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ 。



其速率为 $750 \pm 200 \text{ms}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ 。

丙酮在308nm激光作用下的多光子电离、 离解动力学研究

王广昌 马树森 王绍卿 秦玉英
姚永帮 叶小刚 张兆平

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

在 XeCl 准分子激光器和经改装的四极质谱仪组成的实验体系中进行了丙酮的多光子电离质谱研究, 观察到 $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 、 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ 等离子子的存在。其中 CH_3CO^+ 离子强度最大, $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 和 CH_3^+ 相应较弱。进行了离子强度 E 和激光功率密度 I 的关系研究, 发现在 $E \propto I^n$ 关系中, $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 、 CHCO^+ 的 n 值分别为 2.70 和 0.95。当激光强度增大时, 都逐渐趋向饱和。进行了速率方程近似处理, 得到了 $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 、 CH_3CO^+ 的布居数近似表达式分别为

$$N_{p+}(T) \propto \frac{N_0 \sigma_{01} a I^3}{W(k_p - \sigma_{01} I)} (e^{-\sigma_{01} I T} - e^{-k_p T})$$

$$N_{fI}(T) \propto N_0 \frac{\beta I e^{-\sigma_{01} I T} - \sigma_{01} e^{-\beta I^2 T}}{(\sigma_{01} - \beta I)}$$

速率方程处理结果和实验结果的分析, 可以得到如下的动力学过程: $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 系经由 (n, π^*) 共振态的三光子电离产生, 其布居数 N_p 既取决于从基态到 (n, π^*) 共振态的

激发速率 $\sigma_{01} I$, 也取决于 (n, π^*) 共振态的双光子电离速率 $a I^2$ 。由此可得到 $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 离解速率常数 k_p 约为 10^6s^{-1} 量级。 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ 主要经由 (n, π^*) 共振态的离解碎片

CH_3CO 和 CH_3 的光电离产生, 而经由 $[\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]^+$ 离解产生 CH_3CO^+ 或 CH_3^+ 的几率很少。并得到 CH_3CO 基的双光子电离截面 $\beta \approx 10^{-28} \text{cm}^4/\text{w}$ 。

乙醚的非共振多光子电离质谱

王庐昌 王铭狮 秦玉英 马树森

陆琳 姚永帮 叶小刚 张兆平

(中国科学院安徽光机精密机械研究所)

在308nm激光作用下,乙醚的多光子电离质谱含有M/e74(分子离子)和M/e73、59、45、43、27、17等碎片离子。和电子轰击质谱比较,M/e73和17峰的出现是独特的。离子强度和激光功率的关系研究表明其动力学过程为:乙醚首先电离为分子离子,接着分子离子碎化产生一级碎片离子,一级碎片离子进一步碎化产生二级乃至多级碎片离子,即按所谓“电离树”模型电离和离解。离子强度除和激光功率有关外,还与碎片离子的稳定性密切相关。

共振稳定结构离子如 $\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}=\text{CHCH}_3$ (M/e73)、 $\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ (M/e59)、 $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$ (M/e45)

等离子强度都很大。其中 $\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}=\text{CHCH}_3$ 离子的出现并且强度很大是乙醚在308nm激光作用下多光子电离质谱区别于电子轰击质谱的最显著的特点,可归因于该离子的共振稳定结构以及308nm光子和C-H键在能量上准匹配,分子离子极易选择共振吸收308nm光子产生C-H键断裂。此外,M/e17峰(OH^+)的出现表明308nm激光对乙醚的碎化较电子束更为有效。本文的结果为乙醚等非共振吸收的有机化合物超微量质谱鉴别和定量分析提供了一个新的方法。

用二极管激光光谱研究

二氧化碳分子伸屈振动的转动激发

汪晨熙 蔡继业 刘颂豪

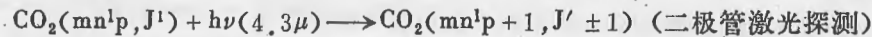
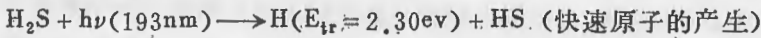
(中国科学院安徽光机所激光光谱开放实验室)

吉姆·奥尼尔 乔治·弗林

(美国哥伦比亚大学辐射实验室)

前人对分子振动基态的转动受激已做过许多理论和实验上的研究,但对伴随振动激发的转动激发的研究相对较少,对有几个振动自由度的多原子分子,几乎还没有实验给出在不同振动模式下,碰撞的转动激发如何随之而变化的数据。

我们用二极管激光探测技术第一次得到了被快速氢原子碰撞后,二氧化碳分子 00^01 和 00^02 受激伸屈振动模上的初生转动态分布。这个过程可用下列方程表示:



这里 m , n , p 分别是对称伸屈、弯曲、反对称伸屈振动模的量子数, J 是转动量子数, l 是振动角动量量子数。在二氧化碳分子与氢原子碰撞后立即记录给定振动跃迁的各转动态的瞬态布居,就可以确定碰撞后的初生态转动分布。再从时间分辨谱确定其到热平衡状态的驰豫过程。本实验发现,二氧化碳分子 00^01 和 00^02 振动模的初生态转动分布明显偏离 300K 的玻尔兹曼分布,峰值分别在 $J=33$ (对 00^01) 和 $J=34$ (对 00^02)。平动到振转动的绝对受激横截面 $\pi\sigma^2$ 对于 00^01 , $J=33$ 是 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{A}^2$, 对于 00^01 的总横截面是 $0.1 \sim 0.4\text{A}^2$, 对于 00^02 的绝对受激总截面是 $0.01 \sim 0.04\text{A}^2$ 。 00^01 和 00^02 的初生转动态分布约经 $0.3\mu\text{s}$ 通过双峰过程驰豫回到热平衡状态。这些结果和以前所做的 ν_3 所有量子数的碰撞受激总几率进行了比较,也与非弹性碰撞散射的各个模式进行了比较。在实验中如何保证激光不被饱和吸收,及由于快速氢原子负量移出二极管激光探测区引起的扩散问题的近似处理另有文章叙述。

用二极管激光探测法研究

二氧化碳分子组合振动模的转动激发

汪晨熙、蔡继业、刘颂豪

(中科院安光所激光光谱开放实验室)

吉姆·奥尼尔、乔治·弗林

(美国哥伦比亚大学辐射实验室)

我们在用二极管激光探测法第一次得到了被快速氢原子碰撞后，二氧化碳分子 00^0_1 和 00^0_2 伸屈振动模的初生转动态分布，转动驰豫过程和 $T-V/R$ 受激横截面的基础上，进一步研究了更高激发组合振动模 01^1_1 和 10^0_1 被快速氢原子碰撞后的新生转动态分布和随时间的转动驰豫过程。为确保能从光谱上分辨那些在常温下布居极小的高振动激发态上的每一转动态，我们使用高压直流 CO_2 放电管，通过非线性泵浦激发那些包括 ν_3 量子数的振动态。实验发现 01^1_1 和 10^0_1 组合振动模的初生转动态分布也明显偏离300K的玻尔兹曼分布，峰值分别在 $J=34$ （对 01^1_1 ）和 $J=35$ （对 10^0_1 ）。平动到振转动的绝对受激横截面分别是 $0.02 \sim 0.05A^2$ （对 01^1_1 ）和 $0.01 \sim 0.04A^2$ （对 10^0_1 ）。

和伸屈振动模 00^0_1 和 00^0_2 不同的是，组合振动模布居数随转动量子数变化的函数曲线比伸屈振动模函数曲线宽，即是说组合振动模的较低转动能级比伸屈振动模的较低转动能级易于得到平动能而被激发。这可以简单地用不同振动模式的几何构型来解释：分子受快速氢原子头对头碰撞而被转动激发的几率小于受垂直碰撞后较大角度碰撞而被转动激发的几率。因此弯曲振动模相对来说较伸屈振动易于接受快速氢原子的平动能而被转动激发。 01^1_1 组合振动模包括弯曲振动 01^1_0 和伸屈振动 00^0_1 ； 10^0_1 组合振动虽包括对称伸屈振动 10^0_0 和反对称伸屈振动 00^0_1 ，但由于 10^0_0 与弯曲振动 02^0_0 费米共振，所以仍相当于包括弯曲振动而易于被转动激发。

钠分子紫外受激辐射现象的动力学分析

吴铁军 路轶群 张玉春 左霞

卫爱娟 黄平安 李承祥

(中国科学院安徽光学精密机械研究所三室)

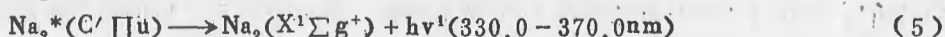
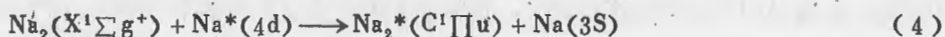
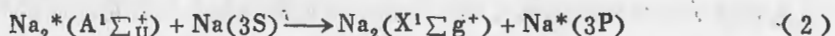
光泵浦碱金属蒸气可以得到低阈值和较大波段范围里的可调谐的激光振荡。^[1,2,3] 本文我们讨论了来自 Na_2 : $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ 的紫外波段单程受激辐射现象 (330.0nm—370.0nm)。

在我们的实验中,由准分子 XeCl (Lambda Physik, EMG201) 泵浦的染料激光器 (Lambda Physik, FL2002) 产生的激光聚焦于热管炉中央部分,激光的脉宽和线宽分别为 8ns 和 1 Å。能量约 5mJ。热管内装有 14 克钠并充以 3 千氩气用以做缓冲气体。热管的长度约为 24cm,控制在 420°C—450°C,其相应的钠原子及钠分子的蒸气压分别为 0.69—1.02 千和 2.2×10^{-2} — 3.9×10^{-2} 千^[4]。在激光前射方向用 -2 米光栅摄谱仪来分光,然后经光电倍增管转换用 Boxcar 处理后, x-y 记录仪记笔。

当泵浦钠蒸气的激光波长调谐至 568.0nm (钠原子 3p—4d 的共振波长) 附近时,我们观察到钠分子的紫外受激辐射现象。

这一紫外激光辐射可能来自于 $\text{Na}_2(C^1\Pi_u)$ 和 $\text{Na}(X^1\Sigma_g^+)$ 态之间的跃迁。

对于上述的受激辐射现象,我们认为 $\text{Na}_2(C^1\Pi_u)$ 态获得粒子数布居的动力学过程可能是:



所以我们认为所观察到的紫外受激辐射现象是来自于 $\text{Na}_2(C^1\Pi_u)$ 和 $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 态之间的跃迁。

参考文献:

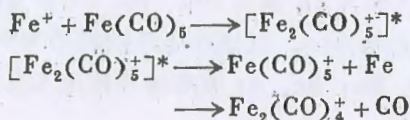
- [1] C.Y.R. Wu and J.K.Chen, Opt. Comm. 44, 100(1982)
- [2] B.Welleghausen, S.Shahdin, D.Friede, and H.Welling. Appl. phys. 13, 97 (1977)
- [3] Z.G.Wang, L.A.Ma, H.R.Xia, K.C.Zheng, I.S.Cheng. Opt.Comm. 58, 315(1986)
- [4] A.N.Nesmeyanov, Vapor Pressure of the elements. (New. York, 1963)

五羰基铁离子解离反应的最大熵理论分析

李书涛, 刘厚祥, 李昭临, 吴存恺

(中科院安徽光机所激光光谱学实验室)

在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子的紫外激光多光子电离质谱实验研究中发现高效的 Fe^+ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 离子分子反应过程产生 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_5^+$, 然后进一步解离产生



各碎片离子。利用瞬态记录仪和多道分析仪系统处理激光飞行时间质谱信号, 测量出经上述过程产生的各碎片离子, $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$ ($n=0, 1, 2, \dots, 5$) 的相对产额。

在最大熵理论计算中, 设解离产物分布 P_j ($j=1, 2, \dots, n$) 在能量守恒, 物质以及电荷守恒等条件限制下由亚稳离子 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ 的平均能 $\langle E \rangle$ 确定。我们采用 Lagrange 待定参数法计算出在统计极限情况下, 即满足最大熵条件的分布 P_j 关于平均能 $\langle E \rangle$ 的断裂图。另外我们又给出在低, 中, 高三个平均能 $\langle E \rangle$ 下的最大熵理论分布质谱与不同波长紫外激光作用下的实验测量质谱进行比较。

从 Lagrange 参数对断裂图的影响进行分析得出, 当 $\langle E \rangle$ 较小时, 与碎片中 Fe 元素相应的 Lagrange 参数为负值, 它对质谱分布起支配作用。随 $\langle E \rangle$ 增加, 这一参数的影响迅速减小, 这时主要由与碎片中 CO 分子相应的 Lagrange 参数控制质谱分布的变化。与 CO 相应的参数代表 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ 解离时脱 CO 的程度。这一结果表明, 随 $\langle E \rangle$ 增加, 熵项作用逐渐优于能量项的作用, 更接近于统计分布。

在与实验结果的比较中发现中等 $\langle E \rangle$ 值的理论质谱与 308nm 激光诱导质谱相近, 而高 $\langle E \rangle$ 值的理论质谱与高强度 308nm 激光作用质谱相差甚远, 但与 355nm 激光诱导质谱相近。对于紫外激光多光子电离动力学分析表明这一结果是合理的。这件事暗示了在激光多光子电离质谱中, $\langle E \rangle$ 可能更加受制于激光波长。

CS(A¹π)态在He, Ne, Ar中的振动弛豫

刘庆德 徐文洁 廖常焕 曹德兆

(中国科学院 安徽光机所 激光光谱实验室)

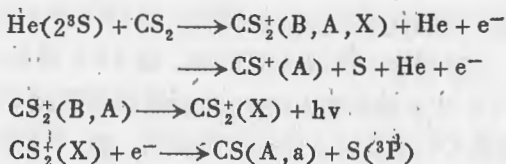
CS(A¹π) 作为一种潜在的气体激光工作物质, 同时由于它在大气化学中所占的重要地位, 目前对 CS 自由基的研究正在广泛展开。

我们用流动余辉技术研究了 CS(A¹π) 态与 He、Ne、Ar 等气体碰撞而产生的振动弛豫过程。实验所用流动反应管的直径为 3cm, 机械增压泵的抽速为 9000 升/分, 在反应管中气体流动的最大速度可达 100 米/秒。He、Ne、Ar 等高纯气体进入反应管前经过一个充满玻璃球的液氮冷阱进一步加以提纯。

通过阴极放电, 将 He、Ne、Ar 分别激发至亚稳态 He(2³S)、Ne(3P_{2,0})、Ar(3P_{2,0}), 其能量分别为 19.8ev, 16.7ev, 11.6ev。当其与 CS₂ 分子碰撞时, CS₂ 分子发生离解, 生成 CS(A¹π) 自由基, 由于能量不同, 离解机制也不同。对于 CS₂/Ar* 体系, 离解通过下面的两体机制而完成:



而 CS₂/He* 体系则不同, CS₂ 分子有一个电离和复合的过程:



CS₂/Ne* 体系与 He 类似, 但由于能量关系, Ne 与 CS₂⁺(D²Σ⁺) 可发生近共振转移, 所以 CS₂⁺(D²Σ⁺) 产率较高, 而 CS₂⁺(D²Σ⁺) 可以迅速跃迁至 CS₂⁺(B¹Σ⁺)。在实验中我们观测到了 CS₂⁺(B²Σ⁺ - X²πg) 较强的发射, 并首次测量了在 Ar、Ne 中 CS(A¹π) 的振动弛豫过程, 测量是从压力 1—10 Torr, 测得不同能级的振动布居随压力变化而完成的, 同时还测量了在 0.8—15 Torr 内 CS(A¹π) 在 He 中的振动弛豫并与别人的结果进行了比较。还在 CS₂/Ar* 体系中测量了 CS(A¹π) 初生态的振动布居, 对 V' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, N_{v'} 的相对布居为 1.0, 1.58, 0.95, 0.74, 0.53, 0.33, 0.21。通过稳态条件:

$$\frac{dN_{v'}}{dt} = 0 = R_{v'} - N_{v'}(\tau_{v'}^{-1}) + Z_Q + P_{v', v'-1}(Z) + P_{v'+1, v'} Z N_{v'+1}$$

还求出了 CS(A¹π) 与 He, Ne, Ar 碰撞而产生的 V—T 及 V—V 转移速率。

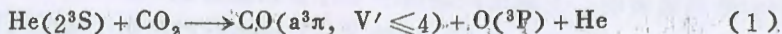
CO(a³π, V' = 0, 1, 2) 猝灭速率常数的测量

刘庆德 徐文洁 廖常焕 曹德兆

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室)

CO(a³π) 的自旋禁戒跃迁 CO(a³π → X¹Σ⁺) 首先是在地球上层大气中观测到的。由于 CO(a³π) 态自发辐射寿命较长 (7~10ms), 因此 CO(a³π → X¹Σ⁺) 的发射也很弱, 不易于探测以及实验上产生 CO(a³π) 的困难, 使对于 CO(a³π) 的研究进行得并不多。

我们用流动余辉装置产生了稳定的 CO(a³π) 态的粒子, 并测量了 CO(a³π) 被 CO₂, NH₃ 等几种分子猝灭的速率常数。CO(a³π) 是由处于亚稳态的 He(2³S) 与 CO₂ 发生激发离解反应而产生的:



实验中 He 的流量为 610mmole/min, 并通过一个液氮冷阱进一步加以提纯; 流动管直径为 3cm, 系统压力为 2.0Torr, 气体流动速度约为 90m/s。测量窗口在试剂喷嘴下方 33cm 处, 采用定点测量法, 试剂与 CO(a³π) 态接触的时间 Δt ~ 3.2ms。

加入试剂 Q 时, CO(a³π) 被猝灭的微分速率方程为:

$$d[\text{CO}(a^3\pi)]/dt = -\{K_w + K_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2] + K_{\text{He}}[\text{He}] + K_Q[\text{Q}]\}[\text{CO}(a^3\pi)]$$

实验中 K_w, K_{CO₂}[CO₂] 和 K_{He}[He] 保持不变, 且 [Q] >> [CO(a)], 故得准一级近似条件下的积分速率方程为:

$$[\text{CO}(a^3\pi)]_t / [\text{CO}(a^3\pi)]_0 = \exp - (K_Q[\text{Q}]\Delta t) \quad (4)$$

这样用 ln[CO(a³π)]_t / [CO(a³π)]₀ 对 [Q] 作图, 即可求出斜率 K_QΔt, 从而得到 K_Q。

由于 CO(a³π) 发射较弱, 只是在有些反应中测量了 V' = 1, 2 振动能级的猝灭速率, 有些反应测量 ΔV = -1, -2 带序, 有的只测量了 ΔV = -2 带序。结果如下表:

试 剂	速率常数 *V' = 0 (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
CO ₂	2.3 × 10 ⁻¹¹
PCl ₃	8.2 × 10 ⁻¹¹
POCl ₃	5.9 × 10 ⁻¹⁰
NH ₃	5.4 × 10 ⁻¹⁰
CH ₃ I	1.0 × 10 ⁻⁹
	8.9 × 10 ⁻¹⁰ (V' = 1)
	7.1 × 10 ⁻¹⁰ (V' = 2)

* 修正因子 η = 1.6。

CF₃ 自由基诱发的双分子反应

钱内麟 李长林

(上海复旦大学物理二系)

用 TEA-CO₂ 激光多光子解离 CF₃Br, 产生 CF₃ 自由基, 然后与 C₂F₄+O₂ 体系作用, 发生一个键反应。

这一反应也有另一种可能, CF₃Br 多光子吸收后, 将能量传递给反应体系, 使之产生热反应。

我们实验结果表明, 上述反应是由于 CF₃ 自由基诱发而产生另两个 CF₂ 及 O 自由基, 形成了一个键反应, 排除了由于 CF₃Br 的 V-T 转移而产生热反应的可能性。

我们还用 CF₃COCF₃ 产生 CF₃ 自由基, 证实 CF₃ 确实参与了 C₂F₄+O₂ 双分子反应。

由于现代工业发展, 进入大气的 CF₃Br 及 C₂F₄ 等组分日益增多。本研究对了解大气光化学具有实际意义。

多原子分子的激光光热光谱

李长林^① 林桦^② 应礼士^③ 赵炜^④ 穆国融

(上海复旦大学物理二系)

我们首创了一种新型探测红外弱吸收的方法,即激光光热光谱^[1,2],其原理是分子吸收了共振激光的能量后产生热振荡,直接测量其能量即得光热光谱。我们测量了若干多原子分子的光谱,观察到了线性红外光谱中没有的新峰。

CF_3D 在线性红外光谱中有两个 $V_5(E) + 2V_6(A+E)$ 的 Fermi 共振峰。而在光热光谱中,除了在 $00^\circ 1-10^\circ 0$ 带的 R(12) 及 R(26) 处可看到这两个峰外,在 R(16) 处出现一个新峰,这可能是由于 $V_5 + V_i \leftarrow V_i$ 的差带所引起。

我们在常压下观察到 CF_3Br 在 $00^\circ 1-02^\circ 0$ 带的 R(14), R(18) 及 R(22) 处有三个峰,这与分子束条件下观察到的一致。其中 R(22) 为线性光谱中 P 支,也 R(14) 及 R(18) 可解释为热带。

在 C_2H_4 的光热光谱中,我们观察到 $00^\circ 1-10^\circ 0$ 带 P(10) 及 P(26) 处有两个新峰,这是 $2V_7 + 2V_8$ 的 Fermi 共振峰。

另外,我们在 $00^\circ 1-02^\circ 0$ 带扫描,测量了 CH_3OH 的全部 8 个吸收峰,并讨论了其归属。

文献:

(1) 李长林等; Chem. Phys. Letts. 106, 356 (1984)

(2) 穆国融等; Optics Commun., 51, 25 (1984)

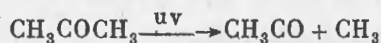
丙酮在空气中的紫外光解离

赵炜^① 李长林

(上海复旦大学物理二系)

在没有氧气存在条件下, 丙酮的光解反应动力学已屡见报导。在氧气存在下, 对丙酮光解反应的研究一般使用汞灯作为紫外光源。本文用准分子激光作为光源来研究丙酮在大气条件下的光解反应动力学。

丙酮在紫外光作用下发生如下初级反应:



紧接着便发生次级反应。

如果以汞灯为光源, 人们发现 CH_3COCH_3 减少的“量子产率”等于 CO 产成的量子产率。但是以激光为光源, 我们发现并不存在上述关系, 我们仔细研究了激光强度, 反应时间以及氧气含量等对量子产率的影响, 并讨论了 CH_3COCH_3 在 XeCl 准分子激光作用下的反应机理。

根据 UNEP 报道, 丙酮是一种潜在环境污染物质。本研究将对大气化学的了解有实际意义。

^① 本文联系人。

高氯酸溶液中激发态铀酰离子发光衰减研究^①

吴节强

(上海华东化工学院化学系)

王志麟 郑企克

(复旦大学物理二系)

本文以脉冲氮分子激光器为激发光源,采用时间分辨光谱技术、瞬态测量技术和计算机实时数据采集及处理的实验方法,系统地研究了溶液 PH (1~4.1)、铀酰离子浓度 ($Cu = 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{mole/dm}^3$) 以及体系温度 ($0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$) 对高氯酸水溶液中激发态铀 (VI) 的发光单/双寿命和时间分辨发光光谱的影响,同时还测定了激发态铀 (VI) 的发光激发光谱和吸收光谱。在实验基础上,提出了激发态铀 (VI) 发光双指数衰减机制模型,经计算机拟合的结果表明,该模型是合理的。本文首次定量地论证了激发态铀 (VI) 发光双指数衰减是由于溶液中同时存在的受激水合铀酰离子 (短寿命) $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 和 2:2 型铀酰水解络合物 $^*(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ (长寿命) 的发光衰减。

实验结果表明,在 $PH \leq 1.5 (Cu \leq 5 \times 10^{-2} \text{mole/dm}^3)$ 时,激发态铀 (VI) 发光呈单一指数衰减,发光体是 $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 。在 $1.5 < PH \leq 3.5 (Cu \geq 5 \times 10^{-2} \text{mole/dm}^3)$ 发光呈双指数衰减,短寿命发光体是 $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$,长寿命发光体在发光光谱的主峰相对于 $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 的三个振动峰 488、510、533nm 分别红移了 8~10nm,其发光激发光谱的主峰也从 $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 的 287nm 红移到 338nm 处。经计算机对不同条件下测得的时间分辨发光光谱进行的定量剖析和比较,证实了长寿命发光体是 $^*(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 。在实验误差范围内 ($\pm 5\%$), $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 的寿命随溶液 PH 和 Cu 的改变变化不大, $\tau_2 \approx 2.3 \mu\text{s}$ 左右; $^*(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 的寿命随 Cu 的增加而减小,自猝灭速率常数 $k_{22} = 8.7 \times 10^5 \text{dm}^3/\text{mole} \cdot \text{s}$ 。

本文还首次观察到激发态铀 (VI) 的第三种发光体的发光 ($PH \geq 3.9, Cu \geq 5 \times 10^{-2} \text{mole/dm}^3$),其发光光谱的最强主峰在 528nm 左右,其激发光谱对应的主峰在 366nm 处,发光寿命约 2~5 μs 。

温度对 $^*UO_2^{2+}(\text{aq})$ 的发光衰减速率的影响符合 Arrhenius 类型,表观活化能 $E_{a1} = 38.9 \pm 0.8 \text{KJ/mole}$,指前因子 $A = 4.4 \times 10^{12} \text{Sec}^{-1}$,发光猝灭包含有化学过程。首次发现在温度 $> 15^\circ\text{C}$ 和温度 $< 15^\circ\text{C}$ 时,温度对 $^*(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 的发光猝灭有不同的猝灭机制,在温度小于 15°C ,主要是光物理过程 (表现活化能随溶液中 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 浓度的增加下降很快, $E_{a2} = 25.6 \sim 13.7 \text{KJ/mole}$); 在温度大于 15°C ,还涉及光化学过程 (表现活化能随溶液中 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 浓度的增加略有下降, $E_{a2} = 39 \sim 35 \text{KJ/mole}$)。

此外,根据本文提出模型及吸收光谱的数据,求得 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 的摩尔消光系数 $\epsilon_{(UO_2)_2(OH)_2^{2+}}$ 是 $\epsilon_{no_2^{2+}(\text{aq})}$ 的 10.6 倍 ($\lambda_{ox} = 337.1 \text{nm}$)。

^① 本课题是国家自然科学基金资助项目。

有机分子的真空紫外光化反应

江逢霖 卢翠萍 钟铨章

(复旦大学物理化学组)

黄乃聚

(复旦大学有机化学组)

林子森

(复旦大学分析测试中心)

真空紫外区 ($\lambda < 220\text{nm}$) 的有机分子光化反应, 不同于近紫外区 ($\lambda > 220\text{nm}$) 的光化反应, 它主要发生分子内重排、异构化和裂解反应, 尤其是液相有机分子真空紫外光化反应, 具有相当强的定向选择性, 所以它是近十五年来国际上十分活跃的研究领域, 具有十分强的理论意义和应用前景。本文为进一步研究有机分子真空紫外光化反应机理, 研究不同波长对光化反应的影响, 应用了波长为 170nm 到 220nm 的高功率氢放电灯作为光源, 并用了真空紫外凹面光栅光谱仪作为色散元件, 测定了不同波长的真空紫外辐射对气相戊烯-1 和液相 1-甲环己烯的正戊烷溶液的光化反应。反应产物用色质联谱仪进行了分析。测定了不同气压, 溶液浓度, 反应池温度和辐照时间对反应产物的影响。

文中列出了实验装置和结果数据, 并结合量子化学计算对结果进行了讨论, 提出了初步的机理解释。

环氧乙烷的多光子电离研究

余枝广 郑企克 刘光年 秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

由于多光子跃迁具有不同于单光子跃迁的选择定则, 它可揭示单光子过程无法探测的能级结构, 因此共振增强的多光子电离已成为获取分子内部能态信息的重要手段之一。本文对迄今尚未见报道的环氧乙烷进行了多光子电离的研究。

由 Nd: YAG 激光泵浦染料 R 590, 其输出经倍频后产生波长范围为 285-277nm 的激光, 它经聚焦后进入充有环氧乙烷的样品池, 电离信号经 Boxcar (PAR-162 和 165) 取样平均后输入 X-Y 记录仪。由实验测得的电离信号强度与激光波长关系, 发现在波长为 284.08、280.24、279.32nm 附近出现三个强的吸收峰, 在其它区域存在弱的宽吸收带。这些吸收峰估计是由多光子过程中出现的共振跃迁引起的, 也可能是环氧乙烷多光子电离或多光子解离后的产物电离的结果。曾在波长为 284.08、280.74、和 279.32nm 处测定了信号强度对激光功率密度的关系, 以双对数作图得斜率为 2 的直线, 据此环氧乙烷可能发生 $2+1$ 的多光子电离过程。我们曾在波长为 279.32nm 处测定了环氧乙烷的压力对电离信号的影响, 发现存在明显的压力效应。同时也观测了外加气体对环氧乙烷多光子电离过程的影响。此外, 我们还在气体流动的样品池中对环氧乙烷的多光子电离过程作了进一步的研究。

激发态二氧化硫分子的发光衰减研究

徐逸敏 王志麟 余敏 郑金尧

(复旦大学激光化学研究室)

二氧化硫是大气污染物和酸雨中的主要成分,研究激发态 SO_2 的发光衰减对大气光化学研究具有重要意义。 SO_2 属于三原子分子,但由于能级间存在着强耦合作用,其光谱结构非常复杂。文献报道的 SO_2 激发态辐射寿命的数据也很不一致,本文研究了 SO_2 经 280nm 激光激发后的发光衰减特性。

用 Nd:YAG 脉冲激光器(DCR-2A)的二次谐波(532nm)泵浦 R590 染料,其输出经倍频后产生脉冲宽度为 5ns,波长范围在 276-285nm 的可调紫外激光,用于激发 SO_2 分子。 SO_2 的发光衰减曲线和发光寿命用分辨时间为 0.1 μs 的瞬态记录仪测定,并由 PAR162/165 型 Boxcar 测定其发光光谱。

在 276-285nm 波长范围内测得的 SO_2 发光激发谱,是由连续带和有结构的谱带迭加而成,它们分别由 B_1^1, A_1^1 与基态之间的跃迁产生的。用 280nm 脉冲激光激发 SO_2 时,得到在 300-400nm 的发光光谱是一无结构的包络线。在 280nm 紫外激光激发下,研究了发光寿命与 SO_2 压力和猝灭气体的关系。实验结果表明, SO_2 发光呈单指数衰减,发光寿命与 SO_2 压力有关,压力增大,寿命变短。在压力为 0-40mTorr 范围内,衰减速率常数与 SO_2 压力之间符合 Stern-Volmer 公式,并测得 SO_2 的自猝灭常数为 $1.7 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{molec}\cdot\text{s}$,与前人用其他波长激发测得的数据相近。加入猝灭气体 Ar 后, SO_2 发光寿命随 Ar 分压的增加而变短,测得 Ar 对 SO_2 的猝灭常数为 $4.5 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{molec}\cdot\text{s}$ 。

本文还观察到 SO_2 发光的缓慢的单指数上升过程,但加入 Ar 气后,该现象消失。此外,还研究了 N_2, O_2 和 H_2 等气体对 SO_2 发光的猝灭作用,并对 SO_2 发光衰减机理进行了讨论。

连续激光引发合成甲胺反应机理研究

应用激光光谱学杂志(林) 1985, 5, 101-106

(西安工学院)

陈民生 李同玉

(华东工学院)

随着激光技术的发展,激光在化学合成方面的应用正日益引起人们的重视^[1]。国内外已有用激光引发氨和甲醇混和物生成甲胺和其它产物的研究报导^[2-4]。本文的工作是进一步研究连续激光引发此反应的机理。

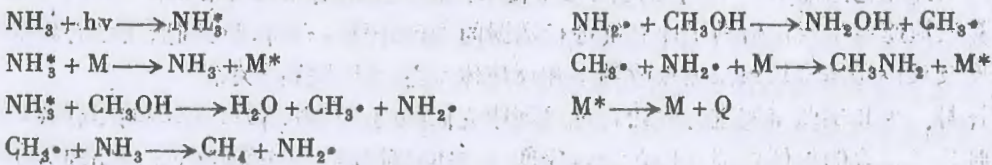
实验和结果

氨气经活性炭净化后与分析纯甲醇一起通入反应器中,反应器置于连续CO₂激光的辐射场内,用气相色谱分析辐照一定时间后的混和气体中各种物质的含量。产物中有甲烷和一甲胺,没有二甲胺生成。后经IR和NMR仪器分析证实了以上物质的存在。经过一系列的动力学数据处理,得到此反应为对氨和甲醇均为一级的总二级反应。

1. 测定混合气体在一定初始温度(60.8°C)下,改变气体初始总压P时,速率常数K的变化。
2. 改变激光功率ΔE,测定相应的速率常数K。
3. 在不改变其它条件,另加入0~180mmHg N₂时,反应速率显著降低。
4. 当加入甲苯时,甲烷的生成量明显增大。

分析和讨论

根据以上实验结果,可以提出如下反应机理:



采用稳定态法进行动力学方程式的推导,最终得到:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{dt} = K[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{OH}] \quad \text{其中 } K = \frac{K_0 I_0}{K_1[\text{M}] + K_2[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

据此可以解释反应为准二级反应,其速率常数随入射激光强度的增大而增大;增加反应体系总压会使振动激发态分子能量驰豫加快而失活;同样加入“惰性气体”加速了V-T转移的速率,使反应速率常数减小;由于甲苯是捕捉CH₃·的有效物质,其加入可导致CH₄生成量的增大。

参 考 文 献

- [1] 明长江等,激光杂志 1987, v8, n4, p215
- [2] Edward P. Gardner, J. Photocurr. 1980, 13, p353
- [3] 袁梦熊 马兴孝 应用激光 1982, v2, n1, p26
- [4] 陈民生 王风云 应用激光 1985, v5, n3, p101

激光场中 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ 体系的振动态反应

陈民生 段 林 李同玉

(华东工学院)

通常人们对于红外激光诱导的化学反应持有两种不同的看法。其一认为单个分子同时吸收多个光子在某一振动模上累积起来导致化学键的断裂；其二认为分子吸收光子的同时发生V-V和V-T/R等能量驰豫，结果是激光加热了整个分子，引起的化学反应也与一般热反应无本质差异。但随着红外引发化学反应实例研究的增多，人们对红外激光引发反应的机理也已不局限于这两点了^[1]。本文从能量的驰豫过程来分析 NH_3 和 CH_3OH 反应体系的反应规律。

对于在连续 CO_2 激光照射下的这一反应体系，其反应过程首先是 NH_3 吸收 10.6μ 的光子活化后与 CH_3OH 中C—O键(伸展频率为 1033.9cm^{-1})发生近共振V-V能量转移，从而使

CH_3OH 活化，并形成活化络合物($\text{H}_2\text{N}\cdots\overset{\text{H}}{\vdots}\text{O}\cdots\text{CH}_3$)^[2]，这种活化络合物首先在较脆弱的C—O和N—H键键上发生断裂，生成较稳定的 H_2O ，同时引发自由基反应。这种自由基机理已为我们的实验所肯定。反应的主要控制步骤应该是 NH_3 的激光激发和活化态的 NH_3 与 CH_3OH 发生能量转移这两个阶段。

我们将键两端的原子(团)进行近似处理，把多原子分子简化为双原子分子，用驰豫经验速率方程来计算驰豫速率^[3]，将氨的激光吸收面积根据实测消光系数来确定；应用RRKM理论计算反应速率常数；借助于计算机进行数据的处理和计算，可以得到活化络合物的振动平衡温度及反应速率常数跟激光吸收功率和反应体系总压力之间的关系。

将计算结果和实验事实进行对比，可以证明它们的吻合性相当好。这表明尽管我们在理论计算时作了较多的近似处理，但在一定程度上它还是能反映一些实际情况，处理方法基本正确。

参 考 文 献

- [1] A. H. Zewail Physics Today V83n11p27 (1980)
- [2] 王风云, 激光引发合成酰胺类化合物及动力学研究 硕士论文 华东工学院 (1984)
- [3] S. A. Losev. Gas-dynamics Lasers, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, p71 (1918)

连续激光引发与热反应的动力学比较研究

陈民生 张方平 王大雁 李同玉

(华东工学院)

通常,人们认为低功率 CW-CO₂激光产生的是热效应,因此是一盏价格昂贵的煤气灯。其实不然,许多实验表明 CW-CO₂激光所引发的反应与一般热反应不同,如 Bachmann^[1,2]在合成硼化合物以及徐葆裕在铀的同位素分离^[3]上都做了这一方面工作。本文通过氨与甲醇合成甲胺的反应将激光引发与热引发作对比研究,表明 CW-CO₂激光有明显的光化学效应。

实验是在一封闭的不锈钢反应器中进行的。为避免甲醇液化,其外壁用电热丝加热,恒温在60°C分别充入氨和甲醇蒸气,经激光辐照后用气相色谱分析甲胺含量;热反应是将反应器置于电炉内,控制在一定温度下进行反应。实验结果如下:

表1. CW-CO₂激光引发反应速率常数

P _总 /mmHg	660	540	450	360	240
K × 10 ⁶ /mmHg ⁻¹ min ⁻¹	2.59	6.22	17.3	30.6	48.8

表2. 热引发反应速率常数

T/°C	250	300	350
K × 10 ⁶ /mmHg ⁻¹ min ⁻¹	0.732	19.3	316

ΔE = 10W T_壁 = 60°C P_{CH₃OH}:P_{NH₃} = 1:5

P_{CH₃OH} = P_{NH₃} = 50mmHg

从实验结果可得如下结论:

1. 在激光辐照20~30分钟内,反应器壁温度控制在60~62.5°C,压力上升5%左右,故反应器内气体温度平均为75°C,在此温度下热反应速度几乎为零,在激光辐照下发生明显反应。故从宏观动力学看,激光引发具有光化学效应,其速率相当于300°C以上的热反应。

2. 激光引发反应为单一的一甲胺,气相色谱上测不到二甲胺和三甲胺,而热反应在350°C以上时,会有大量的二甲胺生成。因此激光引发反应产物比热反应产物要纯净得多。

3. 激光引发反应的速率常数随压力降低而明显增大,但热反应没有这样的变化规律。

综上所述, CW-CO₂激光引发的此反应具有明显的光化学效应。当然可以设想激光是“加热”分子内振动模,使其温度达到300°C以上,实际上根据分子的振动态、电子态的特征温度都可以说处于高能态的分子相当于处于某个高温状态,但是显然这也不是通常的热力学平衡温度的概念,而将其引伸了。

参 考 文 献

- [1] H. R. Bachmann et al. Chem. Phys. Lett. V29, n4, p627 (1975)
 [2] H. R. Bachmann et al. Chem. Ber. 109, p3331 (1976)
 [3] 徐葆裕 科学通报 1985年21卷第1627页

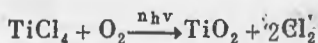
超微TiO₂的激光化学反应合成及其性质初探

付鹤鉴 古正 刘维铭 朱世蓉

高文德 王守文 马洪 陈琪

(四川大学化学系激光化学研究室)

用10.6μTEA CO₂脉冲激光聚焦辐照 TiCl₄+O₂体系。激光能量~1J/脉冲,焦点附近能量密度约3J/cm²,脉冲持续时间约200ns。在焦点区产生强可见光斑。发生高温热化学反应,产生微带兰灰色的固体粉末和黄绿色气体。用0ππp-09型光测高温计测得反应区温度约1200~1260℃。经X-射线衍射分析证明所得产物为锐钛矿型二氧化钛。气体经化学分析是Cl₂。



反应池用玻璃制成,两端用KCl单晶作光学窗。沉积在光学窗上的二氧化钛呈纤维状。对Cl₂有很强吸附性能。在水中分散良好,呈透明溶胶,用氩氟激光可观察到明显的丁达尔现象。由扫描电镜照片可见水中分散呈球状,粒径~0.01μm。用无水乙醇分散,呈纤维状结晶,直径约0.3μm。说明这种产物在不同极性溶剂中有不同分散性能。

扫描电镜分析除氧以外元素相对含量(W%)得 Ti 91.93%, Cl 7.53%, Si 0.54%。Cl可能以Ti₂O₃Cl₂形式存在⁽¹⁾。微量硅是由反应池引入的。

初步实验⁽²⁾证明该材料有一定的催化活性。

(1)“钛冶金”莫畏等编, p.30。

(2)<化学通报>1985, No12, p.28

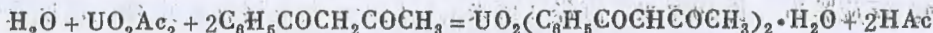
乙醇、双(苯甲酰丙酮根)合双氧铀 的红外多光子离群

高文德 古正 刘继铭 朱世蓉 付鹤鉴
王守文 马洪 陈琪 赵田才 向丽

(四川大学化学系 激光化学研究室)

自从 D. M. Cox 等人采用红外激光对挥发性的 $\text{UO}_2 \cdot (\text{hfac})_2 \cdot \text{THF}$ 在分子束中进行选择性的离解, 获得分离系数 1.25 之后, β -二酮与双氧铀形成的化合物受到激光化学界的重视。它们的固态分子型化合物能否有分离系数呢? 从激发能量转移的角度看, 分子型化合物较离子型化合物有利。在分子晶格中, 由于分子间不存在离子晶体如 UO_2F_2 、 UO_2Cl_2 那样的库仑作用力, 因此分子间的作用力相对而言要小一些。又由于这类分子晶体中的 $-\text{CF}_3$ (或 $-\text{CH}_3$) 之间倾向于排斥, 也有利于分子间的作用力进一步减小。作者认为对这类分子化合物进行辐照, 在激光作用的瞬间, 能量将集中在被激发的分子中, 即瞬时的定域作用, 有利于选择性激发和同位素分离。

1. 化学合成 由醋酸双氧铀, 水, 乙醇、苯甲酰丙酮合成了 $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [即 $\text{UO}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{EtOH}$]



所得产物经中科院成都有机所元素分析室分析其结果如下 C: 41.14%, H: 3.88% 与按上述分子式计算的计算值完全符合。

2. 用 TEA- CO_2 激光器, P(46)、P(44)、P(42) 支对样品进行了照射。所得黑色粉末经 γ -射线鉴定为 UO_2 。

结果和讨论

1. P(46) 支照射无离解, P(44) 支离解甚微, P(42) 支照射离解速率稍大, 其量子产率为 0.0005。

2. 从量子产率看较 $\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{UO}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{THF}$ 分别小 10^4 — 10^5 倍, 说明这个化合物的离解阈值较大。对于选择性激励来说, 离解阈值大的化合物不利于能量的积累而有利于能量的传递。对该化合物的质谱分析表明其分离系数仅为 1.003, 这说明离解阈值不利于选择性反应。

讨论

1. 中国科学院成都有机所元素分析室分析结果 (1)

2. 中国科学院成都有机所元素分析室分析结果 (2)

高文德

甲烷激光裂解制乙炔

段世清 袁永明 李文华 陈绍谦 龚茂初

李浩均 党秀文 匡一中 李存志 李育德 张秀云

(四川大学化学系物化教研室 物理系激光研究室)

乙炔是重要的化工原料。通常，乙炔只是把水加到电石中获得的。而在工业上，往往通过烃的热裂来得到。例如，从液化汽油气或石油中制取。工业方法制取电石通常用电炉将石灰和碳加热，但此方法要耗费大量电力。由于这一原因，电石已被称为“电老虎”，电石的生产成本随着电费的上升而上升。

在这种情况下，直接进行了从烃气（而不用电石）制备乙炔方法的研究。迄今所公布的方法是把甲烷加热并利用冲击波来直接制备乙炔（产量低于1%）。另一种方法是用电束照射甲烷气体来制备乙炔（产量低于10%）。

激光裂解制乙炔转化率高，甲烷激光裂解几乎得到纯乙炔和氢，氢气又是化肥及电子工业的原料，产物和付产物容易分离；反应器简单，反应瞬时完成，生产周期短，因此受到人们的重视。如果选择合适的激光器，降低电力消耗，这种方法是具有远大前途的。

我们使用 TEA CO_2 脉冲激光器作为能源，其脉冲能量是 2 焦耳/脉冲，入射波长 $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ 。反应器为一长 10 厘米，直径 3 厘米的反应管，其上接有一真空表，反应管两端粘结有直径 3 厘米的 KCl 单晶片。激光束通过 KCl 窗口聚焦于管中央。

实验结果：

(1) 甲烷激光裂解（甲烷含量 99.8%）

当甲烷初始压强为 320 千，脉冲次数为 50、100、150、200、250、300、400、500，逐渐增加，甲烷转化率从 18.81% 增至 65.6%。当甲烷初始压强为 285 千，脉冲次数为 50、100、150、200、250、300、400、500，逐渐增加，甲烷转化率从 12.28% 增至 54.39%。

(2) 甲烷中添加 20 千的 SF_6 的激光裂解。

甲烷初始压力分别为 280 千，278 千，脉冲照射 500 次后转化率达 91.0% 和 90.8%。

(3) 甲烷中添加 20 千 C_2H_4 的激光裂解

甲烷初始压力为 280 千，270 千，分别加入 20，22 千的 C_2H_4 ，脉冲照射 500 次后转化率分别是 89.0% 和 88.8%。

结论：

(1) 激光裂解甲烷制乙炔法优于冲击波和电子束照射甲烷裂解法。

(2) 在 CO_2 激光裂解甲烷制乙炔中，加入少量的光敏剂 SF_6 ， C_2H_4 使甲烷转化率大大提高。

氮硅化合物激光微波低温等离子体固氮的试探

古正 邓少清 廖守文 高文德 马洪

付鹤鉴 柴世蓉 陈琪

(四川大学化学系)

纯氮 (N_2) 与 $SiCl_4$ 的激光微波低温等离子体可形成氮硅化合物, 而使氮气分子固定生成固体化合物粉末。微波发生器为600瓦。可调频 CO_2 激光器。

采用 CO_2 激光与微波同时偶合进入反应器中, 通过微波激励 $N_2 + SiCl_4$ 的低压 (16mmHg) 混合气态体系, 初生的产物含 Si—N 键。其振动频率为 $940.8cm^{-1}$ 与调频 CO_2 激光频率一致, 这时初生产物强烈吸收 CO_2 激光光子, 可能发生多光子化学分解产生活性硅而与氮反应并进一步生成大量氮硅化合物。该产物同时被快速气流移出反应区, 产物为固体粉末。其可能结构为 $Cl-Si\equiv N$, 粉末的红外图谱中出现了 $940.8cm^{-1}$ 的 Si—N 键振动吸收而有别于原料 $SiCl_4$ 的红外图谱。说明 $SiCl_4$ 在实验条件下把 N_2 分子固定在固体粉末中, 形成了新化合物。另一判据是将这种新的固体粉末进行稀 $NaOH$ 水溶液水解, 用奈斯烈试剂检查, 判明有大量 NH_3 的形成。由于新的固体粉末在水溶液中的可溶性, 可望这种粉末是未来的硅、氮新肥料。而采用激光微波低温等离子体 (600~700°C) 方法合成这种粉末的特点是在低温低压下进行。

CF₂HCl分子在红外多光子解离时的动力学研究

李 宁 顾镇南 王 吉

(北京大学化学系)

CF₂HCl 是一个有前途的激光分离碳同位素的工作物质,而且该分子光解离反应简单,是用来研究红外多光子解离 (MPD) 机理的理想分子。本文对 CF₂HCl 的红外多光子吸收和解离过程作了研究。测定了 CF₂HCl 在低压和较高压力下红外多光子解离产率和脉冲次数,能量密度,激光频率的关系,并用 Energy Grained Master Equation (EGME) 方程 (共包括碰撞振动驰豫项和转动烧孔效应的填充项),对实验结果进行了拟合。得到了 CF₂HCl 分子在不同压力下基态可泵激粒子数 N_0 和能量密度的变化关系,并计算了一些条件下分子平均吸收光子数和激光照射时各时态 CF₂HCl 分子不同能级上粒子数分布规律。

· 1 ·

Ar·O, Hg·Ar 准分子位能曲线计算

及激光诱导荧光辐射带

路轶群 张冰 陈瑾 张玉春 王震 卫爱娟

(中科院安徽光机所)

Ar·O 和 Hg·Ar 准分子的研究已经有了相当长的时间了。惰性气体在该体系里所起的作用一直是人们所关心的问题。有人认为起微扰作用。有的人认为惰性气体原子与泵和氧形成准分子。我们从理论上和实验上研究了该系统。另外从实验上观察到这些辐射带。我们采用 $D_v - X_a$ 方法计算了 Ar·O 准分子的位能曲线, 计算了它们的分子常数, 跃迁几率, 和实验结果相符合。理论计算和实验表明, 惰性气体与氧或汞形成准分子。

在快放电装置中充入 600 托气压的氧和氩, 氧占 20%。输入能量为 40 焦耳, 我们观察到 $^1\Sigma$ 和 $^1\pi$ 态之间的辐射带。峰值波长为 5686 Å 和 5692 Å。

在 Hg·Ar 准分子辐射带观察实验中, 样品池用石英做成。首先将样品池抽至 10^{-6} 托, 然后充入泵蒸汽及惰性气体。用倍频氙离子激光 2440 Å 泵浦, 峰值波长为 2540 Å。在不同的惰性气体气压时, 峰值波长有微小的偏移。

真一类光化学振荡新体系的研究

李博 曹文 袁道祥 张煜 张

李博 (武汉大学化学系) 袁道祥 (美国东田纳西州大学化学系) 张煜 张

我们发现在三个三苯甲烷类, 九个变色酸双偶氮类等十二个水溶液体系中, 当温度在 25℃, 浓度在一定范围时, 体系若不搅拌, 经过 1000 秒以上的光照前置期, 在 HP-8451 型快速自动扫描光度计上, 可以记录到规整的周期振荡波。直接记录的波形表明, 它是一种准正弦波, 呈现出衰减式振荡的特征。虽然十二个体系具有不同系列或同系列不同化合物的特点, 但振荡波的规律性基本上是相同的。它的周期为 112 ± 5 秒, 最大振幅可达 0.06 A (背景误差为 ± 0.0003 A), 特征吸收峰按动力学零级反应速率下降。

实验表明: 这类光化学振荡须经过一个前置期才逐步形成规则的周期性振荡, 它是体系自组织的结果。形成振荡须控制在一定浓度范围。温度过高过低对形成周期性的规则振荡不利。搅拌对振荡波的影响很大, 当不搅拌时, 经过前置期逐步过渡到振荡期, 如突然搅拌则振荡消失并按零级反应规律下降, 再停止搅拌, 又再度出现振荡。

机理的初步探讨认为: 我们选用的是多元酸-碱反应:



仅有碱式分子吸收辐射, 吸收的光子产生激发态的碱式分子, 电子能经碰撞很快地变成热能离开光照区传导至“冷”的非光照区, 由于离解反应是吸能效应, 随着温度增高有利于碱式分子浓度增加, 有利于使光照区获得正反馈。整个光照区一方面经受着光化反应, 粒子浓度连续下降, 另一方面光照区与其边界外非光照区之间由于浓度梯度导致的分子扩散、温度梯度引起的对流、迁移等因素, 使光照区粒子的浓度 (即相应的吸光度) 获得正反馈, 并呈现出非线性变化。

综上所述, 这类光化学振荡是光化学反应, 能量传递引入的温差效应, 流体力学的对流迁移和浓差导致的分子扩散多因素进行竞争耦合的结果。

甲基红 (Methyl Red) 分子光化学和扩散特性 的激光瞬态光栅光谱研究

龚顺生 夏九林 王进贤

(武汉物理所)

激光瞬态光栅光谱是利用激光的相干性,使样品分子在两束相干光的交点上被激发,从而在样品中形成全息光栅。由于激发分子的光化学动态过程或扩散弛豫过程,该光栅将随时间而改变。实验上,通过探测该光栅随时间变化的规律,可获得有关分子光化学反应速率、激发态寿命、激发态弛豫过程以及平动、转动扩散等方面的信息。

我们利用激光瞬态光栅光谱方法,对甲基红分子的光激发顺式——反式异构改变(trans-cis isomerization)过程和它在聚乙二醇(PEG)中的扩散过程进行了研究。

甲基红广泛用于激光瞬态光栅光谱技术中作示踪分子,对其光化学过程,尤其是光激发态(cis-isomer)寿命的研究,有实际意义。本研究给出了甲基红分子光激发态寿命对光照强度、样品温度及基体种类的相依关系。同时,实验发现它的瞬态光栅衰变信号不是单指数形式,指出甲基红分子在激光照射下,除了发生异构改变过程外,尚有另一可逆光化学过程与之伴随。该过程的特征时间常数比其光激发态寿命长约一个数量级,而且也呈现对光照强度的依赖关系。

实验发现,甲基红分子在聚乙二醇中扩散所形成的瞬态光栅信号呈“下降——上升——下降”形式。分析认为,这是由甲基红分子和它的光化学产物同时扩散所造成的。由此获得了这两种异构体的扩散系数及其随温度的变化关系。值得指出,实验发现体积小的cis-isomer的扩散系数反而比体积大的trans-isomer小约一个数量级,说明甲基红分子在激发态有其它光化学过程发生。

从二氟氯甲烷和碘化氢混合物中 二氟甲烷 高选择性两步红外多光子离解分离碳13的研究

马 境 华

(中国科学院青海盐湖研究所)

荒井重义

(日本国理化研究所)

本文报道用 TEA CO₂ 激光选择性辐照二氟氯甲烷和碘化氢混合物, 产生中间反应物二氟碘甲烷; 在同一反应体系中, 二氟碘甲烷同时发生高效率碳13选择性第二步红外多光子离解, 制取碳13含量为95%的最终产物二氟甲烷的碳13高效高浓缩过程的研究。

1. 红外多光子离解和自由基清除过程的机理:

初始的选择性红外多光子离解 $\text{CHF}_2\text{Cl} + n\text{h}\nu \xrightarrow{K_{s1}} \text{CF}_2 + \text{HCl}$ (1) 中产生的 CF_2 自由基与 HI 结合形成 CF_2HI ; 该中间产物在同一光解条件下和同一反应器中发生第二步碳13选择性离解 $\text{CF}_2\text{HI} + m\text{h}\nu \xrightarrow{K_{s2}} \text{CF}_2\text{H} + \text{I}$ (2)。 CF_2H 被 HI 捕捉生成稳定的碳13高度富集的二氟甲烷。动力学处理表明: 两个红外多光子离解反应中, 每脉冲离解几率之比 $K_{s2}:K_{s1}=5.9:1$ 。反应 (2) 的高效率被归结为 $^{13}\text{CF}_2\text{HI}$ 分子的强多光子吸收和 C—I 键的弱离解能。

2. 在不添加 HI 的 CF_2HCl 的离解中, 随着离解过程的深化和反应体系中氯化氢的逐渐聚集, 逆向自由基—分子再结合反应 $\text{CF}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CF}_2\text{HCl}$ 导致离解效率的降低。添加碘化氢的结果提高碳13离解效率50%—90%。

3. 聚焦的激光束对多光子离解几率的影响: 在一个激光能流密度近似均匀的激光束中, 每脉冲离解几率与激光能流密度的关系可表示为表观 Arrhenius 关系 $P(\phi) = A \exp(-\phi c/\phi)$ 。对于使用聚焦束的实际的分离过程, 每脉冲离解几率与激光能流密度的关系被表示为一个带有与能流相关的正则概率积分的方程。数值计算结果和实验值颇相符合。

4. 选择性随反应物压力增高而增大, 离解几率随反应物压力增高而降低。考察了激光辐照频率对离解几率和选择性的关系。

李振谦 顾月姝 刘传朴 印永嘉

红外激光诱导异丙醇在CuO表面的复相反应

李振谦 顾月姝 刘传朴 印永嘉

(山东大学化学系)

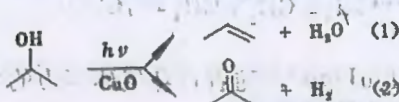
本文以TEACO₂激光器为激发光源,以IR光谱、气相色谱,色质联用仪为测试手段,以活性CuO粉末为固相催化剂,研究了异丙醇分子在激光作用下的均相反应及复相通道竞争过程,并初步探讨了该复相反应的机理。

(一) 异丙醇在激光作用下的均相解离。实验发现:激光作用下的异丙醇均相反应呈单一通道进行,反应产物为丙烯。反应物解离率反比于气相压力,并随激光频率的改变而变化。



在1070cm⁻¹处有最大解离。异丙醇在激光诱导下的均相解离明显区别于其均相热解离,显著的反应机理是不同的。

(二) 异丙醇在激光诱导下的复相反应。在氧化铜(II)固相催化剂存在下,使光束沿固相表面平行照射(靠近表面但不接触)。实验结果表明:



1) 该反应呈双通道进行,其通道比与下列因素有关(a)调节激光束与固相表面距离,随光束远离表面,通道(1)增强,通道(2)减弱;(b)改变异丙醇气相压力,通道(1)随压力增大骤减,通道(2)相应迟缓;(c)以N₂, O₂, He为浴气体参与反应,随其压力增大,通道(1)明显减弱,通道(2)迟缓减弱;(d)以NO作为自由基清扫剂参与反应,发现其行为完全类似于浴气体,可知反应中自由基链过程不占主导地位。综合上述,该复相反应中,通道(1)由反应物均相解离引起,通道(2)则是气相激活分子与固相表面相互作用的结果。关于激光诱导的该复相反应机制,以Rideal机理解释较为合理。

2) 反应物离解率与激光能量成正比,由均相及复相反应的能量效应,分别求得了反应通道的活化能和解离阈值。


3) 复相对激光频率的依赖关系,表明该反应属于激光诱导的复相反应。


杂环化合物的红外多光子解离行为

安新跃 顾月姝 郭用猷 印永嘉

(山东大学化学系)

利用高强度的脉冲红外激光研究小分子的工作已做了许多, 对大分子的研究也有所

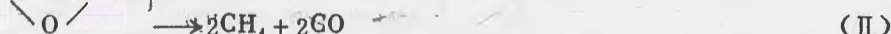
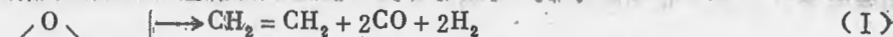
报导, 但并不太多。本文研究了属于大分子类的杂环化合物二氧六环 ()、吡咯啉

() 的红外多光子解离行为, 提出了解离反应机理, 并用半经验分子轨道理论方

法^[3]进行了计算, 作出了某些定性解释。

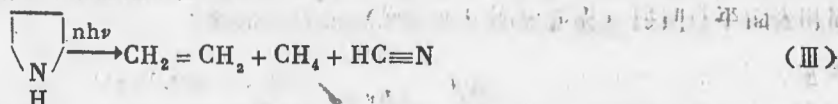
实验是利用 TEA CO₂ 激光器为辐照光源, 用红外光谱仪、气相色谱仪、色—质联用等为检测手段, 来研究解离反应, 获得如下结果。

1. 二氧六环解离反应为双通道反应



C₂H₄/CH₄ 比值随自身压力和激光能流的变化而发生变化, 表明两通道的竞争, 在通常情况下通道(I)为主要通道, 自身气体压力的增加和外加气体 N₂ 的加入都会使激光解离率降低, 未观察到小分子所具有的瓶颈效应, 并从解离率和能流的关系中推出激光解离能量阈值, 其值约为 1.0 J/cm²。

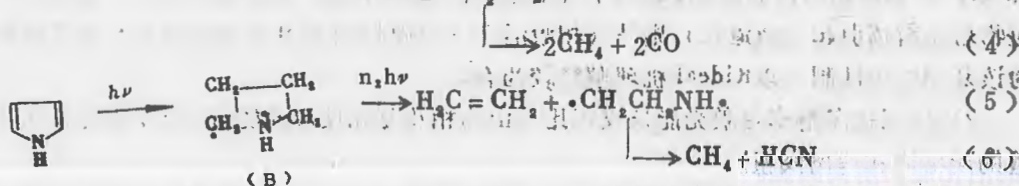
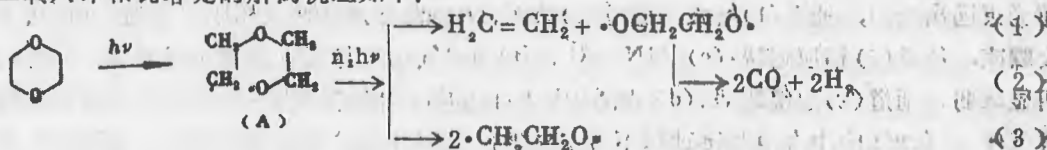
2. 吡咯啉解离反应为单通道反应



它的激光解离能量阈值为 1.0 J/cm², 随着自身气体压力的增加激光解离率减小, 加入缓冲气体 N₂ 未观察到小分子所具有的瓶颈效应。

3. 反应机理和 CNDO2 计算

二氧六环和吡咯啉的解离机理如下:



我们利用 CNDO2 程序计算了 (A) 链状结构的相关键的键级, 得出与 (I) 通道相关的 C—O 键的键级要比与 (II) 相关的 C—O 键来得小, 并计算了 (A)、(B) 能量与相关键长变化情况, 定性地说明了实验结果。

血卟啉的表面增强拉曼光谱研究

刘传朴 桑宝忠 郭用猷 顾月妹

(山东大学化学系)

李丽霞 朱乃钰

(山东大学实验中心)

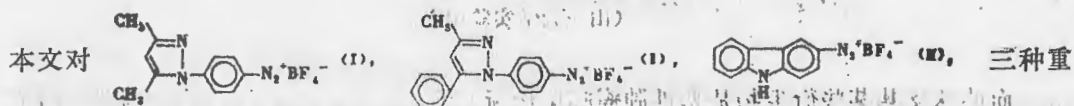
血卟啉及其某些衍生物是恶性肿瘤临床诊断与治疗中的重要光敏药物。因此,研究它们的分子结构及其与其他分子(或原子集团)的相互作用机理具有重要意义。但它们的固体及在溶液中的拉曼光谱较弱,一般情况下难以观察,研究较困难。本工作首先使用表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, 简称 SERS)得到了血卟啉大大增强了的拉曼光谱,研究了它在银表面的吸附机制。此外,还对血卟啉吸附在银表面时拉曼散射的增强机理进行了初步探讨。

将血卟啉的 SERS 光谱与其衍生物(HPD-1)的拉曼光谱比较发现,除谱峰位置普遍向长波方向移动(一般在 $10\sim 20\text{cm}^{-1}$)外,强度有显著增强外,它们是十分相似的。这表明,血卟啉分子可能是以卟啉环中的四个氮原子与银原子成四配位形式吸附。根据 SERS 理论中的电荷转移模型,这种吸附方式可能会更有利于银膜和血卟啉分子间的电荷转移,从而导致了振动拉曼光谱的显著增强。

几种重氮盐的光解反应动力学研究与热解研究

王力之 李天珍 侯恩镗 邓希贤

(北京师范大学 化学系)



氮盐进行了光解动力学研究，并对热分解反应进行了考察。该三种重氮盐的共同特点是苯环上重氮基的对位上与氮相联，并处于共轭体系中。

通过电子自旋共振谱图证实：这三种重氮盐无论在极性大的溶剂还是在非极性溶剂中进行光解反应，均有自由基产生。并证实光解过程中均无三重态芳基阳离子中间体出现。这一结果与重氮基对位上是各种胺基取代基的重氮盐的光解行为是不同的。

采用化学露光计通过旋转木马仪测定了三种重氮盐的光解量子效率，其值均很低。这与苯环上重氮基对位的氮处于共轭体系中，给电子能力较低有关。

用差示扫描量热法 (DSC) 对三种重氮盐的热分解反应进行了测定，证实常温下及一段较宽温度范围内具有良好的热稳定性。热分解温度在150~170°C范围。所以，它们作为热敏记录材料存在着开发利用的可能性。

紫外激光解离四氯化钛^①

单 军 林金谷 常大为

张志三 付克坚

中国科学院物理研究所

众所周知，四氯化钛是 Ziegler-Natta 催化剂的一种重要组份，在定向聚合中应用广泛。但是，气相四氯化钛的光化学研究却几乎没有开展^[1]。本文报导气相四氯化钛光碎片的一些实验结果。

(1) 在四氯化钛光电离实验中，测量了在固定激光能量下，电离信号随四氯化钛气压变化曲线，并进行了讨论。四氯化钛的电离通道与其气压和激光功率密度有关。

(2) 在四氯化钛荧光实验中，用 OMA 检测到光解离碎片的荧光。荧光光谱包含 19 条谱线，经指认全部为钛原子光谱线。由此可见，四氯化钛经历了光解过程： $TiCl_4 \rightarrow Ti^* + 4Cl$ 。此过程需要 4 到 5 个 266nm 光子。因为在紫外激光束弱聚焦情况下就可观测到荧光，可以认为四氯化钛的光解是分步完成的。综合(1)和(2)的实验，四氯化钛经紫外激光辐照后可以产生光电离，也可以产生光解离。这两个过程与四氯化钛气压和激光功率密度有关。

(3) 在用较高功率密度激光解离四氯化钛时，观测到 Cl(I, I) 的发射光谱，系由两条谱线构成，对应的跃迁分别为 $4d^3F^{\circ}_2 - 4d^3D^{\circ}_1$ (441.08nm) 和 $4p^3F_2 - 4s^3D^{\circ}_1$ (491.74nm)。Cl(I, I) 发射光谱性质完全不同于钛原子荧光性质。它具有很好的方向性，沿着激发的紫外激光的传播方向，并且具有偏振性。

(4) 此外，在四氯化钛的光解过程中，在通光窗片上沉积出薄膜，经 X 射线荧光和扫描电镜表征为钛金属薄膜。并对成膜速率和膜的厚度进行了研究。

[1] J.Y.Tsap, R.A.Becker, D.J.Ehrlich, and F.J.Leonberger, Appl. Phys. Lett. 42, 559(1983)

分子中内壳层电子的激发与弛豫

傅克坚

(中国科学院物理研究所)

K. H. Tan, J. D. Bozek, G. M. Bancroft

(加拿大西安大略大学化学物理中心)

分子中内壳层电子的激发与弛豫完全不同于简单的价电子激发与电离。当高能量的光子激发一个内壳层电子后,由于俄歇(Auger)效应及伴随着的激摔(Shake up)、激离(Shake off)效应以及随后的光电离(Photoionization)等等,使分子处于多电子的高激发态,从而导致化学键断裂,形成不同的离子碎片。

本文选用不同能量的光子,激励组成分子中不同原子的内壳层电子。探讨化学键选择性断裂的可能性。

实验是在美国威斯康星大学同步辐射中心进行的。实验分两步进行:首先研究了系列矽化合物的吸收光谱,以及总离子流,总电子流与光子能量的关系。光子能量选择在100eV至165eV(相应于Si 2p及2s吸收限)及650eV-800eV(相应于F 1s吸收限)两个区域。所有的谱图都具有相同的特性:在吸收限前观察到强的、锐的共振吸收;超过吸收限后,观察到宽的势形共振(Shape Resonance)。在此基础上,用四极质谱检测了系列分子 $(\text{CH}_3)_x\text{SiF}_{4-x}$ ($x=0-4$)光照射过程中所产生的离子碎片。当用相应于Si 2p及2s能量的光子激发时,离子碎片强度与光子能量有关,图型类似于上面的吸收光谱图。当用相应于F 1s能量的光子激发时,F⁺离子产额明显增加。显然,由于不同原子的内壳层电子能量彼此相差很大,有较好的选择性。

对比于W. Eberhardt [1] 同软X射线激励 CH_3COCH_3 (丙酮),研究处于不同位置的碳的离子碎片的实验结果。一致认为在多原子分子中,有可能选择性地断裂化学键。

参 考 文 献

- [1] W. Eberhardt, T. K. Sam, R. Call, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner
Phys. Rev Lett. 50 (1983) 1038

自由基在分子束中的光谱和能量分布及弛豫

向天翔

(南京大学化学系)

分子束的强制冷却效果和与周围分子隔离的环境使之成为目前研究非常深化的反应和物种，特别是光谱复杂的自由基的最佳实验方法。

我们利用分子束和激光联用技术研究了自由基的光谱和动力学过程。超冷分子束流由压电体控制的脉冲喷嘴形成。在超高真空中分子首先通过与之呈直角入射的软聚焦红外(CO₂)激光光束，分子前体经红外多光子解离(IRMPD)产生特定的自由基。新生成的自由基随着分子束继续飞行，和载气Ar原子碰撞冷却，最后与呈直角入射的染料激光(由Nd:YAG激光泵浦)作用。激光诱导荧光(LIF)由光倍增管阳极收集并输入定门Boxcar积分器。模拟电压输出经VHC数字化存入多通道平均器，最后转入计算机进行off-line数学模拟。(1)

(1) CF₂CFCl在分子束中的红外解离：CFCl自由基的光谱和能量分布及弛豫
CFCl自由基具有分布稠密的旋转振动能级，因此在常温下，在它的电子吸收谱中旋转振动结构不能分辨清楚。我们第一次在分子束中研究了该自由基。在分子束中，新生成CFCl的激发谱是连续的，在继后的飞行中，由于和惰性载体的碰撞，自由基旋转能大幅降低，导致分辨清晰的激发谱。其最显著的特征是光谱中存在许多旋转结构清楚的振动“热带”，从中得到基态和电子激发态(AA')的振动基频和主旋转常数。CFCl由CF₂CFCl经IRMPD产生，从它的飞行时间谱知，初始平移能呈指数分布且平均平移能为0.21kcal/mole，由此推测CFCl是由前体分子经单键直接断开产生。CFCl经和Ar原子14次碰撞后旋转温度降为14k，而振动温度约为1000k。

(2) CH₃NH₂在分子束中的红外解离：NH₂自由基的初始平移和内能分布及弛豫

我们研究了CH₃NH₂在分子束中经IRMPD产生NH₂的单分子离解过程。NH₂的初始相对平移能量分布由光学飞行时间谱导出，平均平移能 $\langle E_T \rangle \approx 0.22$ kcal/mole的指数分布能最佳地模拟实验数据。由此推测，光解机理为直接C-N键断开。由激发谱可得到初始旋转能分布。有趣的是，新生成的NH₂不但旋转而且核自旋自由度都没有处于热平衡。对称核自旋态比反对称组分少1.3倍的自由基数。旋转能的弛豫由有效冷却参数 σ_r 表征($\sigma_r = 0.12$)，不同核自旋态的相互跃迁的机率很低。

自由基的振动态选择性反应动力学

向天翔

(南京大学化学系)

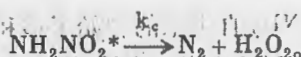
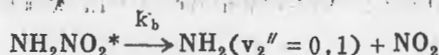
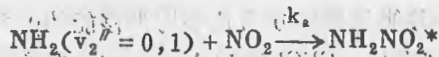
系学用学大南

化学反应的能量依赖常是由反应体系的温度来衡量的,但温度对于反应的影响并不能提供各能量自由度对于反应的特定影响的信息,而这对于有效利用能源,控制反应进程具有重大的意义。

我们利用现代脉冲激光技术研究了自由基振动态选择性反应动力学。高光谱 QO₂ 激光光束的频率与某一分子前体的特定振动频率重叠以便利用红外多光子解离现象 (IRMPD) 产生某一自由基。自由基浓度由 N₂ 激光 (或 YAG 激光) 泵浦染料激光加以检测。时间分辨激光诱导荧光 (LIF) 由光倍增管收集, 继而通过 Boxcar 积分器, 模拟信号经由 ADC 存入多通道平均器, 最后输入计算机进行数字处理。

(1) NH₂ (x²B₁(o_vv₂o)) 和 NO₂ 的反应动力学:

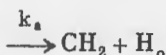
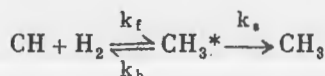
NH₂ 由前体 N₂H₄ 等通过 IRMPD 产生。23°C 时的反应速率常数是: $k_{NO_2}(v''=0) = (2.26 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ 和 $k_{NO_2}(v''=1) = (1.73 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。最显著的结果是反应的速率随着反应物的振动激发而减慢。这一现象及过去观察到的表观负活化能说明该反应可能经由一长寿命的活性中间体 NH₂NO₂*。对于这一强放热反应, 如果中间物生成产物的活化能低于生成反应物的, 温度的升高或振动内能的激发都会使程度地加快生成反应物的速率, 从而降低总反应速率。根据以上论据, 我们提出以下反应机理:



此外, 我们还根据实验数据估计了中间物寿命 (~1μs) 和中间物的相对速率比 $k_b/k_c \approx 1.3$ 。

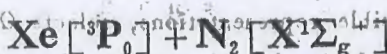
(2) CH(x, v''=0, 1) 和 H₂ 的反应动力学:

CH 由前体 CH₃OH 经由 IRMPD 产生。反应速度依赖反应体系的总气压。在 10 托 Ar 气压下, $k_{H_2}(v''=1) = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。实验数据能由下列反应机理解释:



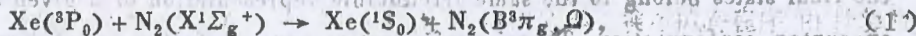
根据这一机理及 RRKM 统计模型, 我们得到 k_f 和 k_a/k_b 的数值及活化能估计值。CH(v''=1) 的反应速率是由分子内振动能量转移 (IVR) 和中间物 CH₃* 生成反应物的相对反应速率决定的。依据这一模型, 所估计的 IVR 速率常数是 $k_r(v''=1) = 0.94 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ 。

FINE STRUCTURE LEVEL [Ω] PROPENSITY IN PRODUCING $N_2(B^3\Sigma_g^-)$ FROM:



Lue-Yung Chiu (Dept of Chemistry, Howard University, Washington D.C. 20059, USA), Ying-Nan Chiu (Dept of Chemistry, The Catholic University of America, Washington, D.C. 20064, USA), T. Krumpelmann and Ch. Ottinger (Max-Planck-Institut für Stromungsforschung, D-3400 Gottingen, FRG)

In the recent high-resolution spectroscopic measurements¹ of the energy-transfer collisions of



an unequal population among the three fine structure sublevels of N_2 at $v=11$ (34 meV above $\text{Xe}(^3P_0)$) was observed. At low collision energy, the population ratio of $^3\pi_0$, $^3\pi_1$, and $^3\pi_2$ was found¹ to be 1.0:0.18:0.40 (a strong $\Omega=0$ propensity), and at higher collision energy the ratio was 1.0:0.45:0.70. A theoretical analysis is formulated here to understand the Ω -propensity. The cross section for the excitation transfer, under Born approximation is proportional to

$$\left| \int \exp[-i(\vec{K}_f - \vec{K}_i) \cdot \vec{R}] \langle f|V|i \rangle d\vec{R} \right|^2$$

Where V is the interaction potential between Xe and N_2 , \vec{K}_i and \vec{K}_f are the initial and final relative momenta, and \vec{R} is the relative position vector between the centers of mass of the collision partners. For the excitation transfer to occur, the following mechanisms have been considered and the Ω -values for the final state have been selected such that the reaction matrix element $\langle f|V|i \rangle$ between the initial and final states is nonzero.

(I) Pure Coulombic interaction coupled with electron exchanges between collision partners. Since V is spin independent in this case, $\langle f|V|i \rangle$ will depend only on the orbital wave functions of Xe and N_2 after electron spin functions have been integrated out. At low impact energy, the collision time is relatively longer than the rotational period of N_2 . The relative position vector \vec{R} is integrated over all of the orientations. The interaction potential V becomes a Coulomb transform² which is rotationally invariant. The orbital angular momentum in this case is conserved along any axis, e.g. the molecular axis. This gives the selection of the $\Omega=0$ level as the only product state.

At a relatively higher impact energy, the collision time is shorter than the

rotational period of N_2 and the excitation transfer may take place at any one of the following encounter orientations, (a) atom-molecule are in a collinear or $C_{\infty v}$ orientation. The conservation of the electronic orbital angular momentum along the molecular axis requires $\Omega = 0$ to be the only product state. (b) Atom and molecule are in perpendicular or C_{2v} orientation. The requirement that initial and final states belong to the same irreducible representations, selects $\Omega = 1$ to be the only product state. (c) Atom and molecule in skewed angle or C_s orientation. The fine structure levels $\Omega = 0$ and $\Omega = 1$ both satisfy the group symmetry requirement in this case.

(II) Spin-dependent interaction. The interaction V is a spin-dependent operator, i.e. $V = \sum T^{(n)}(r) \cdot T^{(n)}(s)$, which is a scalar product of a tensor operator $T^{(n)}(r)$ consisting only of spatial variables and a tensor operator $T^{(n)}(s)$ consisting only of spin. Since V is now rotationally invariant in the composite system of spin and space, $\langle f|V|i \rangle$ will be nonzero if the total spin-orbital wave functions of the initial and of

the final states belong to the same irreducible representation of a given atom-molecule encounter configuration. These configurations are as follows: (a) The system is in the collinear or $C_{\infty v}$ orientation. Due to the conservation of the total angular momentum along the molecular axis, we have the selectivity $\Omega = 0$. (b) The system is in the perpendicular or C_{2v} orientation. The common irreducible representation requirement again makes $\Omega = 1$ to be the only product. (c) The system is in the skewed or C_s orientation. In this case the fine structure levels $\Omega = 0, 1$ and 2 are all possible.

From the above analysis, though the Coulombic interaction (coupled with electron exchange) alone can predict the $\Omega \neq 0$ propensity, the spin-dependent interaction is needed to explain the observation of fine structure level $\Omega = 2$.

- (1) T. Krumpelmann and Ch. Ottinger, J. Chem. Physics (in press).
- (2) Lue-yung Chow, Chiu, Chem Phys. 16 269, (1976).

新戊基氧化反应速率常数与温度的关系

奚正楷* 申 伟 李 峰

(山东大学 化学系)

Wen-Jin Han and Kyle D. Bayes

(美国洛杉矶加州大学 化学系)

以 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ 为母体激光光解(193nm)产生自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot$,在气相流动反应池(3Torr)中与过量氧反应生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$,采用光致电离,四极质谱和多通道分析仪连续检测自由基信号,然后按照 $S = S_0 \exp(-t/\tau) + B$ 的模式,运用最小二乘法拟合程序由计算机处理数据^[1]。本文在266K至374K范围内测得该反应速率常数的负温度系数关系: $k_1 = (2.1 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(T/300)^{-(2.1 \pm 0.4)}$ 。在室温条件下,测得的速率常数大于过去报导的数值^[2],接近于Bages等人归纳得到的经验规律—— $\ln k_1$ 与 $(IP - EA)$ 线性相关^[3]。文中解释造成这种差别的主要原因是选择不同的光解母体会引发不同的次级反应, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ 为母体可避免在次级反应中 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot$ 自由基的再产生。运用通常的过渡态理论无法合理地解释该反应的负温度系数,也不能由理论计算得到相近的速率常数值。ACM统计速率理论^[4]给出了与实验值相当吻合的结果。理论计算过程中可以看到,当温度由380K变至260K时,过渡态中的反应坐标(即最接近的C、O原子核间距)由2.18Å变化到2.27Å,说明随着温度的降低,活化络合物结构更趋于松散,本文认为这是导致该反应速率常数负温度系数的主要原因。

参 考 文 献

- [1] J. A. McFadden, Ph. D. dissertation, UCLA, USA (1985)
- [2] D. Wu and K. D. Bayes, Int. J. Chem. Kinet., 18, 547 (1986)
- [3] R. P. Ruiz and K. D. Bayes, J. Phys. Chem., 88, 2592 (1984)
- [4] 奚正楷, ACM统计速率理论及其对新戊基氧化反应的应用, 化学物理学报, 待发表。

1-苯基丁烯-2稳定性的激波管研究

崔季平 何宇中 * W. Tsang

(中国科学院力学所) (美国国家标准局)

在单脉冲激波管中研究了1-苯基丁烯-2的热分解。利用分解产物乙炔测定了苯甲基-乙
烯基之间C—C键断裂速率。速率常数测定为 $K(1\text{-苯基丁烯-2} \rightarrow \text{苯甲基} + \text{丙烯基}) = 2.4 \times$
 $10^{16} \text{Exp}(-43800/T) \text{S}^{-1}$ 。根据这一结果讨论了丙烯中乙烯基上C—H键离解能的大小。

参考文献

- [1] J. J. McInnes, J. D. ...
- [2] D. ...

* 本工作完成于美国国家标准局

用单脉冲加热激波管研究邻位硝基甲苯 分解过程中均匀气相的Anthranil (氨基内酯)的生成和消失

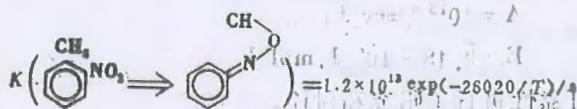
何宇中

(中国科学院力学研究所)

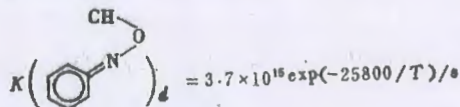
三硝基甲苯(TNT)炸药在燃烧起爆过程中的反应机理一直未被人们所认识。美国海军武器实验室 Gonzalez, A.C. 等人在1985年曾用激光热解法作过邻位硝基甲苯的研究, 但只测到过产物的75%是甲苯, 而其余的25%不知去向。1985年 Tsang, W. 和 Robaugh, D. 也曾使用单脉冲激波管作了这项研究, 其结论是得到30%的产物为甲苯, 70%则去向不明。

1986年再次用单脉冲加热激波管加上使用毛细管色谱柱的色谱仪, 作了邻位硝基甲苯的热分解过程的研究。激波管低压段冲入实验气体(用 Ar 作稀释剂)高压段用 H₂, 破膜后形成之反射激波温度可在 800°C ~ 1200°C。使用大剂量环戊烷作自由基的清扫剂(Scavenger)以保证在瞬态反应过程中生成之自由基不再发生与其他分子或自由基的二次以上反应, 在近 500μs 的实验时间之内, 由反射稀疏波之到达而冻结化学反应。从产物中第一次检测到一种均匀气相的 Anthranil(氨基内酯), 并用标准样作了鉴定。进一步实验发现了 Anthranil 在 1000°C 以上是热不稳定的, 在邻位硝基甲苯热分解一面产生 Anthranil 之时, 一面它又分解而消失。

由实验测到邻位硝基甲苯的热分解速度常数为:



由 Anthranil 的热分解实验测到它的消失速率常数为:



由以上实验, 发现了在邻位硝基甲苯燃烧起爆过程中最关键的中间通道是 Anthranil 的生成以及它的分解, 并估计了分解后的物质应该是

本文为作者在美国国家标准局作客座研究的成果

合作者: 崔季平(中国科学院力学研究所)

W. G. Mallard (National Bureau of Standards)

W. Tsang (National Bureau of Standards)



环氧乙烷异构化反应的激波管测定

陈 华 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

环氧乙烷在高温下产生非常复杂的反应,其中包括多步自由基反应。由于是强放热反应,放出热量生成活化乙醛,活化乙醛除一部份碰撞失活之外,另一部份将产生自由基反应。自由基反应的引发步骤大概为:



本文应用化学激波管测定第(1)步的反应速率常数。实验是采用单脉冲的化学激波管。利用双破膜方式产生激波和稀疏波。激波的作用是使体系加热,稀疏波则使加热体系迅速冷却,为抑制自由基反应,体系中加入甲苯作为自由基抑制剂。本实验测定结果表明, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

$\xrightarrow{k_1} [\text{CH}_3\text{CHO}]^*$ 这一步反应在 1064~1166°K 之间的速率常数 k_1 为:

$$k_1 = 10^{13.6} \exp(-59.2 \times 10^3/RT) \text{sec}^{-1}$$

$$A = 10^{13.6} / \text{sec}^{-1}$$

$$E = 2.48 \times 10^5 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

本文还对实验结果可靠性进行了研究和讨论。

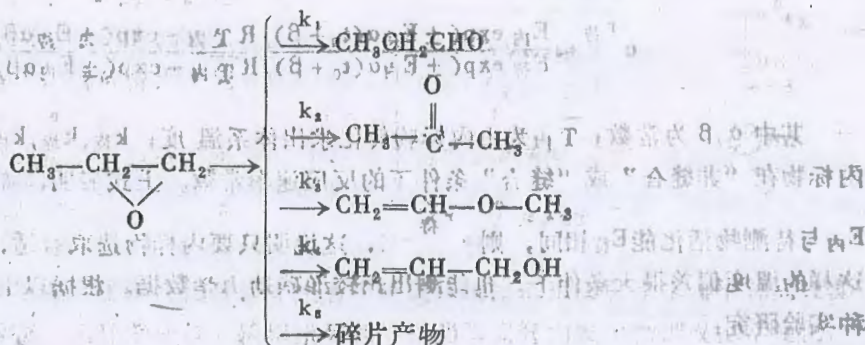
化学激波管中环氧丙烷异构反应动力学研究

覃志伟 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

实验是在内径为67mm的化学激波管中进行的。其中高压段长1.5米和直径为67mm，低压段长为3米左右，充入少量反应气和大量氦气。实验的温度范围为1045—1175K。低压段反应气中，环氧丙烷浓度控制在0.2%左右，为捕捉游离基，抑制二次反应的发生，实验加入大量的NO气体，NO浓度约为环氧丙烷浓度的50倍。

实验结果表明，环氧丙烷单分子异构生成丙醛、丙酮、甲基乙烯基醚、烯丙醇。这些产物中丙醛占45%，丙酮占11%，甲基乙烯基醚和烯丙基醇分别占4%。在低转化率和高转化率的范围内，各种化合物之间的比例基本上保持不变。根据实验结果分析，可认为产生如下并行反应：



实验测定反应速率常数分别为：

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 10^{14.3} \exp(-62.5 \text{Kcal}/RT) \text{sec}^{-1} \\
 k_2 &= 10^{14.4} \exp(-64.1 \text{Kcal}/RT) \text{sec}^{-1} \\
 k_3 &= 10^{15.0} \exp(-63.1 \text{Kcal}/RT) \text{sec}^{-1} \\
 k_4 &= 10^{13.0} \exp(-65.6 \text{Kcal}/RT) \text{sec}^{-1}
 \end{aligned}$$

在实验基础上，对反应机理进行讨论。结合实验结果和RRKM计算，认为反应可能经过双自由基中间物。

“非缝合”条件下化学激波管研究

陈 华 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

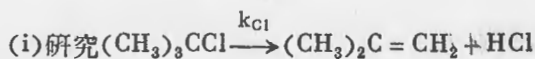
激波管是研究高温化学反应动力学的重要工具，但激波管本身存在弱点，如反应温度、反应时间不易准确测定；边界层效应等影响了它在化学中的应用。“非缝合”条件下的化学激波管使研究化学反应动力学缺点表现更加突出。因此，研究这样条件下的化学动力学参数测定对于考查如何克服激波管弱点，化学动力学参数的准确测定是很有益处。

在反应体系中，加入一种已知反应速率常数 $k_{内}$ 的化合物作为内标，对于满足“缝合条件”的激波管，文献表明了待测化合物速率常数 $k_{待}$ 与内标物 $k_{内}$ 满足： $\log k_{待} = b \log k_{内} + C$ ，对于“非缝合”条件的化学激波管，本文导出如下近似公式：

$$\frac{k_{待}}{k_{内}} = \frac{k_{待}^0}{k_{内}^0} e^{r_{待}}$$

$$e^{r_{待}} \approx \frac{E_{内} \exp(\pm E_{待} \alpha (t_0 + \beta) / R \bar{T}_{内}) - \exp(\pm E_{待} \alpha \beta / R T_{内})}{E_{待} \exp(\pm E_{内} \alpha (t_0 + \beta) / R \bar{T}_{内}) - \exp(\pm E_{内} \alpha \beta / R T_{内})}$$

其中 α, β 为常数， $\bar{T}_{内}$ 为由内标物转化求出体系温度； $k_{待}, k_{待}^0, k_{内}, k_{内}^0$ 分别为待测物和内标物在“非缝合”或“缝合”条件下的反应速率常数。上式表明，如果内标物的活化能 $E_{内}$ 与待测物活化能 $E_{待}$ 相同，则 $e^{r_{待}} \approx 1$ ，这说明只要内标物选取合适，在“非缝合”条件这样的温度偏差很大条件下，也能测出比较准确动力学数据。根据以上分析，我们进行了三种实验研究：

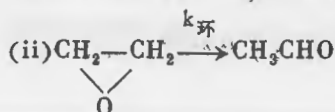


动力学参数测定表明：

非缝合条件： $k_{Cl} = 10^{12.8} \exp(-43.5 KCal/RT) \text{sec}^{-1}$

缝合条件： $k_{Cl}^0 = 10^{13.1} \exp(-43.5 KCal/RT) \text{sec}^{-1}$

二者相比 E 相差 1%； A 相差 2%



非缝合条件： $k_{环} = 10^{13.8} \exp(-59.4 KCal/RT) \text{sec}^{-1}$

缝合条件： $k_{环}^0 = 10^{13.8} \exp(-59.2 KCal/RT) \text{sec}^{-1}$

(iii) “非缝合”条件反应时间测定是很不准确，但实验表明，只要内标物选取合适，时间测定 1% 误差，仅仅引起速度常数测定 1% 误差。

实验结果表明，上述推断在一定条件下正确。

激光纹影应用于激波管动力学测定研究

张朝选¹ 杨惠星² 韩德刚³

(北京大学化学系)¹

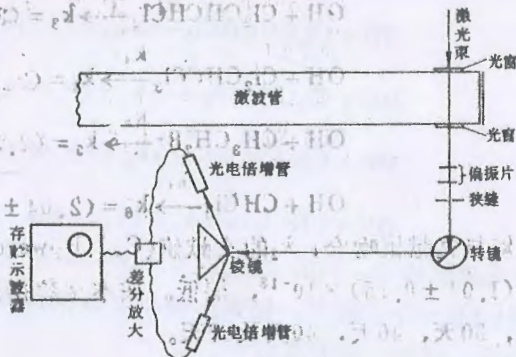
根据激波管波系分析及数学方程解的结果可知,激波管各参数变化以密度变化最为敏感。设激波管为一维,高温反应激波管内产生轴向密度梯度。光线垂直进入激波管,轴向密度梯度将使光线发生偏转,偏转角 θ 与密度梯度满足如下关系:

$$\theta = KW \frac{dp}{dx}$$

可以证明,对单个基元反应, $\frac{dp}{dx}$ 与反应速

率成正比;包括多步基元反应的反应过程,其对密度梯度的贡献是加和的。为此,只要测出 θ 角随时间变化,就可得出反应速率的变化。

根据激光纹影的原理及文献报导,我们构成了激光纹影检测的激波管,其简单框图如下所示:



当激波管内不发生物理或化学变化时,光点射入稜镜顶端使二束反射光以几乎相同强度反射入二端的光电倍增管,此时差分放大输出讯号为零;当激波管内发生物理或化学变化,光点发生移动,稜镜顶端二边反射光强不等,经二光电倍增管输出就可得一个差分讯号,差分讯号大小随化学反应进行而变化,该讯号的时间分辨可在存储示波器纪录。

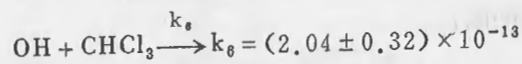
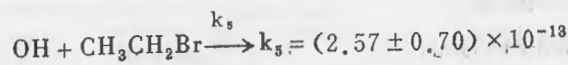
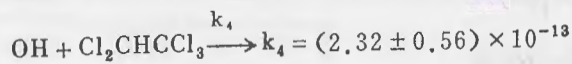
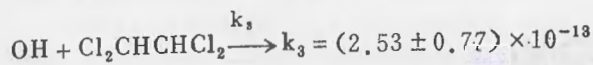
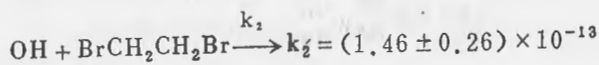
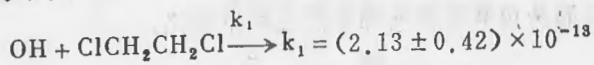
事实说明,激光纹影在激波动力学测定中具有响应快速,时间分辨率高等优点,很适合于高温上振动驰豫及高温分解反应动力学测定。

OH + 卤代烷烃反应的速率常数的测定

施树浩 辛世本 陈馨国 邱联雄

(中国科大研究生院)

本文报告了用放电流动—共振荧光法测定的 OH 与下列六种卤代烷烃的反应的速率常数, 它们是: (k 的单位均为 $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



k_1 与文献值吻合; k_2 的文献值 (C. J. Howard) 为 $(2.50 \pm 0.55) \times 10^{-13}$, 偏高; k_6 的文献值为 $(1.01 \pm 0.15) \times 10^{-13}$, 偏低。按本文数据这些卤代烷烃在对流层中的寿命约为 55 天, 77 天, 50 天, 46 天, 40 天及 67 天。

OH + 卤代乙烷反应温度系数的测定

幸世本 施树浩 陈馨国 邱联雄

(中国科学院)

大气中臭氧空洞的出现使人们对卤代烷烃的作用有了更深的认识, 卤代烷烃在大气中的重要反应是与 OH 自由基的反应。CICH₂CH₂Cl, BrCH₂CH₂Br 和 Cl₂CHCHCl₂ 等卤代乙烷与 OH 的反应速率常数的温度系数尚未有报道, 本文拟报告用放电流动-共振荧光法测定这些反应在 300—370K 下的反应速率常数及活化能, 并估计它们在大气中的寿命, 通过与 BEBO 过渡状态理论计算结果的比较, 讨论反应的机理。计算结果为:

	$-\log A$	$E_a(\text{Kcal})$	$-\log k(298\text{K})$
OH + CICH ₂ CH ₂ Cl	10.56	3.1	12.88
OH + BrCH ₂ CH ₂ Br	10.61	3.5	13.19
OH + Cl ₂ CHCHCl ₂	10.55	3.0	12.80

OH + SO₂ + M 反应的同位素效应

陈馨国 幸世本 邱联雄

(中国科学院研究生院)

最近, I. M. Smith 等人研究了 NO₂ 与 OH 及 OD 的反应, 从实验上和理论上探讨了其同位素效应及碰撞传能过程, 提出在自由基与分子复合反应中, 碰撞活化络合物的生成是反应速率控制步骤, 并且自由基的内能状态对其反应速率影响不大。本文在用实验测定 OH + SO₂ + M (M = Ar, N₂) 反应的同位素效应之后, 用目前流行的单分子反应理论 J. Törré 方法, 假设氢代和氘代中间活化络合物的弱碰撞系数 β_c 是一致的, 计算了该反应的同位素效应, 并验证了 Smith 的说法。实验结果为:

$$k_{OD}/k_{OH} = 0.80 \pm 0.19 \text{ (Ar 气氛上)}$$

$$k_{OD}/k_{OH} = 0.74 \pm 0.16 \text{ (N}_2\text{ 气氛下)}$$

计算结果表明: OD 自由基的转动配分函数略高于 OH 自由基, 氘代活化络合物的态密度比氢代活化络合物要高一些, k_{OD}/k_{OH} 的计算值也小于 1。与实验结果有较好的符合。

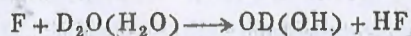
OD + SO₂ + M (M = Ar, N₂) 速率常数的测定

幸世本 陈馨国 邱联雄

(中国科大研究生院)

由于酸雨污染日益严重,人们对 SO₂ + OH + M 反应的兴趣也在增加。我们用放电流动—共振荧光法检测了 OD + SO₂ + M 的速率常数。

CF₄ 经过微波放电产生 F 原子,



OD 自由基的共振荧光检测峰在 3078 Å, (OH 在 3092 Å 检测)

测定结果为: (单位均为 cm⁶·molec⁻²·s⁻¹)

$$SO_2 + OD + Ar: k^{\text{III}} = (1.20 \pm 0.25) \times 10^{-31}$$

$$SO_2 + OD + N_2: k^{\text{III}} = (2.70 \pm 0.56) \times 10^{-31}$$

测定温度为 298 K, 压为范围为 1—5 Torr, 线性抽速为 10 m/s。

与之比较,我们还测定了 SO₂ + OH + M:

$$SO_2 + OH + Ar: k^{\text{III}} = (1.50 \pm 0.32) \times 10^{-31}$$

$$SO_2 + OH + N_2: k^{\text{III}} = (3.60 \pm 0.79) \times 10^{-31}$$


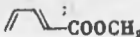
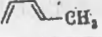
二苯甲硫酮与共轭双烯化合物的Diels-Alder


反应动力学的研究

黄锦珂 金毅

(中山大学 化学系)

二苯甲硫酮分别与反-1-苯基丁二烯-1,3、反-1-甲酸甲酯丁二烯-1,3、反-1-甲基丁二烯-1,3在室温下进行Diels-Alder反应,得到立体专一性的加成产物,产率接近100%*。

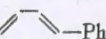
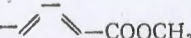
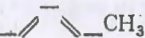
应用CNDO/2的方法计算了各反应物的前线分子轨道能量,从FMO的能量推测出加成反应的反应速率为: ν  $>$ ν  $>$ ν  。

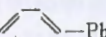
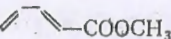

分别在 $32 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 和 $40 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 条件下,研究了二苯甲硫酮分别与反-1-苯基丁二烯-1,3、反-1-甲酸甲酯丁二烯-1,3、反-1-甲基丁二烯-1,3进行Diels-Alder反应的动力学,用最小二乘法计算出假一级反应速率常数 K_1 ,见表1。再用双烯()的浓度去除假一级反应速率常数 K_1 ,就得到相应的二级反应速率常数 K_2 ,见表1。并计算出反应的热力学参数,见表2。

由表1可知,加成反应的反应速率与FMO理论推测结果是完全一致的。

由表2可知,反应具有较小的活化能和很大负值的活化熵,说明这些加成反应都是以协同机理进行的Diels-Alder反应。

表1 加成反应的反应速率常数

反 应	32 ± 0.2°C	
	$K_1 \times 10^4 (S^{-1})$	$K_2 \times 10^4 (l \cdot mol^{-1} \cdot S^{-1})$
phcsph +  -Ph	2.28	14.5
phcsph +  -COOCH ₃	1.85	12.2
phcsph +  -CH ₃	0.385	2.40

反 应	40 ± 0.2°C	
	$K_1 \times 10^4 (s^{-1})$	$K_2 \times 10^4 (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$
phcsph +  -Ph	3.20	20.3
phcsph +  -COOCH ₃	2.68	17.7
phcsph +  -CH ₃	0.583	3.63

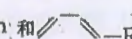
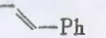

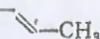
注: phcsph 和 -R 的起始浓度分别为 ~0.006M 和 0.15—0.16M。

表2 加成反应的热力学参数

反 应	E_a (KCal·mol)	$\log A (32^\circ C)$ (s ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger (32^\circ C)$ (Cal·mol ⁻¹ ·T ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger (32^\circ C)$ (KCal·mol ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger (32^\circ C)$ (KCal·mol ⁻¹)
phcsph +  -Ph	7.98	2.88	-47.36	7.37	22.42
phcsph +  -COOCH ₃	8.82	3.40	-44.98	8.21	22.54
phcsph +  -CH ₃	9.81	3.41	-44.94	9.20	23.52

注: 二苯甲硫酮与共轭双烯化合物的Diels-Alder反应, 待发表。

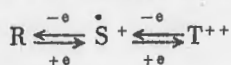
对苯二胺衍生物(PPD)超加和氧化的

动力学和机理 (摘要)

毛 英 周本茂 任新民

(中国科学院感光化学所 北京)

水溶液中 N-取代的对苯二胺衍生物发生两步氧化反应, 得到半醌 (\dot{S}^+) 和醌二亚胺 (T^{++}):

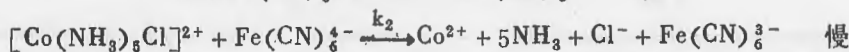
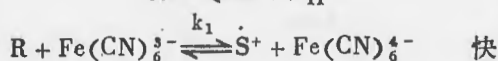


半醌自由基在可见光范围有强的特征光吸收, 用光谱的方法很容易跟踪检测; 因而 PPD 的氧化反应是研究电子转移机理的良好模型。在彩色显影中, 利用 PPD 的氧化产物 (T^{++}) 与成色剂生成染料; 研究 PPD 的氧化反应也可探讨彩色显影的机理。

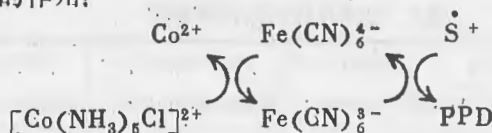
Nickel 等人发现在酸性介质中, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 在某些胶态贵金属如 Ag、Au 等催化下可从 PPD 获得电子; 痕量 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 Fe^{3+} 氧化 PPD 表现出超加和性质。我们的实验结果表明, 在均相体系中, 痕量的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 可超加和氧化 PPD, 而和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 则无此效应。在 pH 为 3.6~5.3 的 HAc—NaAc (0.1M) 缓冲液中, 研究了 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($1 \cdot 10^{-6}\text{M}$) 存在下, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$) 超加和氧化 CD-4* ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$) 的动力学和机理, 得到动力学方程为:

$$\frac{d[\dot{S}^+]}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot [\text{CoL}]^{0.85} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^{0.80} \quad (\text{CoL} \sim [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+})$$

可能的反应机理为:

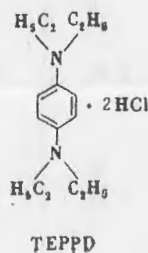
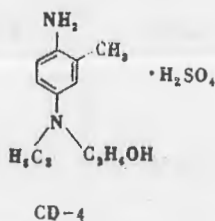


$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 PPD 的速率很快, 生成的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 被 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 氧化再生, 痕量的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 起着电子传递的作用:



为了验证该反应机理, 以 TEPPD* 代替 CD-4, 得到了相同的实验结果, 以 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 代替 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 发现二者的行为是一致的。

* 所使用的 PPD 的结构为:



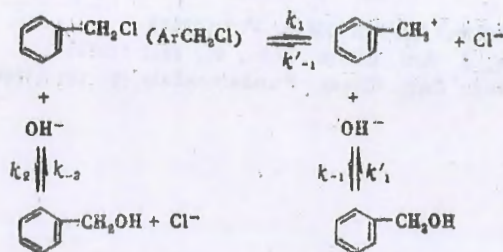
苄基氯水解反应动力学研究

郭益群* 李 凡 王晓莉

(郑州大学化学系)

有机卤化物的水解反应有 SN_1 和 SN_2 两种反应历程。当两种机理并存时, 因动力学方程不易线性化, 或改变反应条件, 使某一历程的反应速率减少到忽略不计; 或采用准一级动力学方法, 求出不同条件下的表观一级速率常数进而求得两种历程的速率常数^[1,2]。我们在 MBE-16002 计算机上, 利用 FORTRAT 语言编制程序, 对提出的苄基氯在 50% 乙醇—水溶液中碱性水解的反应机理进行了处理, 求得反应的动力学参数^[3]。

提出反应历程如下:



动力学方程式为:

$$t = \frac{1}{D} \ln \left[\frac{(2Ax + B - D)(2Aa + B + D)}{(2Ax + B + D)(2Aa + B - D)} \right]$$

$$\text{式中: } A = \frac{k_2}{K} - k_2 \quad B = - \left(k_1 + \frac{k_1}{K} + \frac{2k_2}{K}a + k_2b - k_2a \right)$$

$$C = \frac{k_1}{K}a + \frac{k_2}{K}a^2 \quad D = \sqrt{B^2 - 4AC}$$

x 和 a 分别为 t 时刻和 t 等于零时的 ArCH_2Cl 的浓度, b 为 t 等于零时 OH^- 的浓度。将实验结果输入计算机进行计算。

图 1 为 62°C 时苄基氯碱性水解反应的实验动力学数据点和计算曲线。图 2 为 $\ln k$ 对 $1/T$ 关系图。求得 SN_1 和 SN_2 历程的活化能分别为 37.4 KJ mol^{-1} 和 95.6 KJ mol^{-1} 。

* 通讯联系人

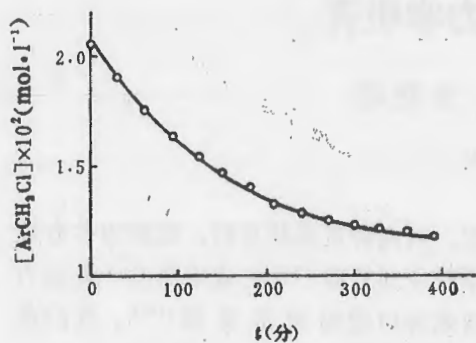


图1 苄基氯碱性水解的动力学曲线(62°C)
(图中小圆圈表示实验点, 实线为
计算曲线)

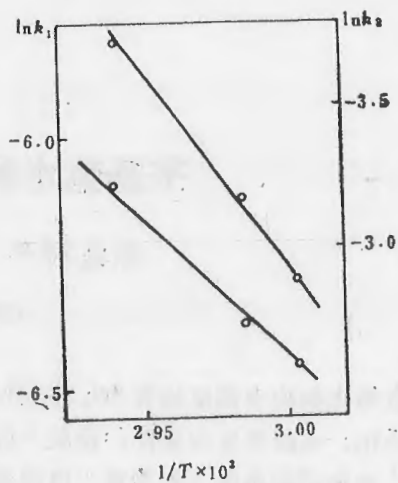


图2 速率常数和温度的关系

参 考 文 献

- [1] 金家骏, 液相化学反应动力学原理, 上海科技出版社, P13 (1984)
- [2] J.L. Kice and E. Legan, J. Am. Chem. Soc., 95, 3912 (1973)
- [3] Ball and Groenwegne, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 181 (1966)

二乙二胺硫代草酸(O,S)合铬(III)

配合物的酸性水解动力学

陈忠 臧一剑 张静智 钱东金

(山东大学化学系)

我们合成了一种新的配合物 $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并研究了在离子强度 $u = 0.5\text{M}$ (KCl) 的盐酸溶液中酸性水解反应动力学, 测定了在 303K , 313K 及 323K 时的水解速度常数 K_{obs} 及其与 $[\text{H}^+]$ 的关系, 并从反应机制推导了动力学方程。

结果和讨论

1. 酸性水解速度常数 K_{obs}

该配合物溶于离子强度 $u = 0.5\text{M}$ (KCl) 的不同浓度的盐酸溶液中, 其吸收光谱随时间的变化而发生移动, 并在 420nm 、 480nm 和 540nm 处出现三个等吸收点。作者利用 HP8451A UV-Vis 分光光度计测定了恒离子强度 $u = 0.5\text{M}$ (KCl), 盐酸浓度(mol/l)为: 0.01 , 0.1 , 0.5 , 1.0 , 2.0 , 3.0 , 4.0 和 6.0 时准一级酸性水解速度常数 K_{obs} 。

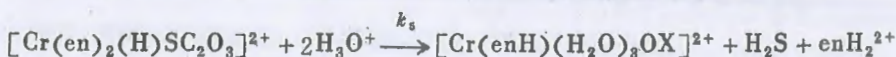
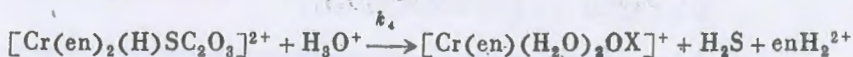
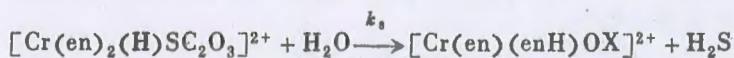
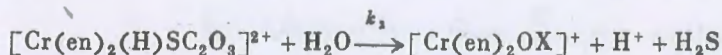
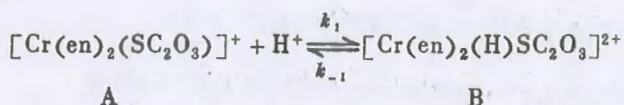
2. 水解速度 K_{obs} 与 $[\text{H}^+]$ 的关系

在相同的离子强度 $u = 0.5\text{M}$ (KCl) 及不同温度时, K_{obs} 随酸度的升高而增大, K_{obs} 与酸度的关系可表示为 $K_{obs} = b + a[\text{H}^+]^2$, 以 K_{obs} 对 $[\text{H}^+]^2$ 作图为一一直线, 从不同温度的三条直线的截距和斜率可求得常数 b 和 a

作者计算了不同酸度时的反应的 ΔH^{0*} 和 ΔS^{0*} 值, 它们对 $[\text{H}^+]$ 作图均成直线关系, 并且 ΔH^{0*} 和 ΔS^{0*} 也呈直线关系。由直线的斜率求得等动力学温度为 285.19K , 由直线截距求得 $\Delta G = 94.68\text{KJ mol}^{-1}$ 。

3. 反应机制

反应机制可表示为:



由此可得 $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{B}]$, 经稳态法处理并经合理简化后得 $K_{obs} =$

$$\frac{k_1(k_1 + k_2)}{k_4} + \frac{k_1 k_5}{k_4} [\text{H}^+]^2 = b + a[\text{H}^+]^2. \text{ 反应的最终产物被确定为 } [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{O}_4]^+.$$

注: en为乙二胺的简写。

硫代草酸铁(Ⅲ)配合物的酸性水解动力学

陈 忠 张静智 魏丰华 王清海 沈晋明

(山东大学化学系)

草酸铁(Ⅲ)钾是光敏感的,草酸根中的一个氧原子被硫取代生成的硫代草酸铁(Ⅲ)钾也是光敏感的,但它与草酸铁(Ⅲ)钾比较,在酸性溶液中会发生酸性水解。本文报导该配合物在恒离子强度0.1M(KCl)的Clark-Lubs缓冲溶液中酸性水解动力学。

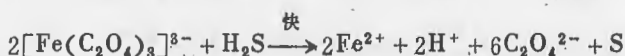
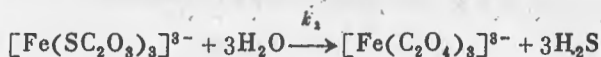
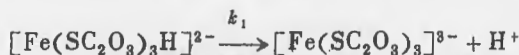
结 果 和 讨 论

1. 酸性水解速度常数 K_{th} 及其与 $[H^+]$ 的关系

该配合物在酸性溶液中分解,且随溶液酸度的增加分解速度加快。本文测定了该配合物在恒离子强度0.1M(KCl)的Clark-Lubs缓冲溶液中,30°、40°和50°C时不同酸度的准一级速度常数 K_{th} ,并研究了 K_{th} 随溶液pH的变化。 K_{th} 与 $[H^+]$ 的关系可表示为: $K_{th} = K_1[H^+] + k_2$, K_1 是与平衡常数 K 和速度常数 k_1 有关的常数, k_2 为速度常数。将上列方程变换并取对数则 $\lg \frac{K_1}{K_{th} - k_2} = -\lg[H^+] = PH$ 。以 $\lg \frac{K_1}{K_{th} - k_2}$ 对PH作图为一通过原点的直线,且直线的斜率为1。

2. 反应机制

我们认为该配合物酸性水解的机制如下:



配合物水解的反应速度 V 表示如下:

$$V = [K_1[H^+] + k_2][\text{Fe}(\text{SC}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$$

水解的表现速度常数为 $K_{th} = K_1[H^+] + k_2$ 。

在 $\text{pH} = 1.00$ 时, $\Delta H^{0*} = 78.81 \pm 1.18 \text{KJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{0*} = -46.00 \pm 0.68 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,这些数值与某些金属不对称配位原子螯合物酸催化离解的数值相近^[1],可认为是酸性水解过程中通过结合 H^+ 形成共轭酸,再通过慢反应解离的机制。

参 考 文 献

[1] Biswanth Chakravarty, et al., J Indian Chem. Soc. 24A 103 (1985).

苯并磷酸酰胺硫逐化合物水解反应

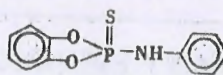
动力学和机理研究

张启衍 门毅 陈荣梯

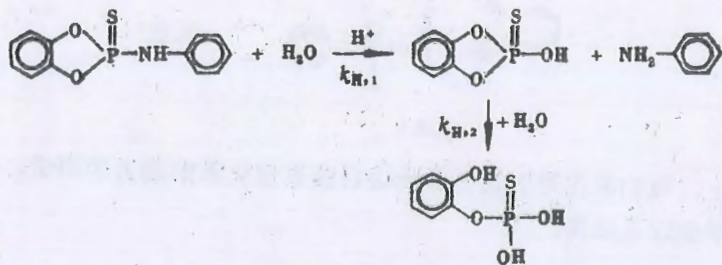
(南开大学化学系)

李玉桂

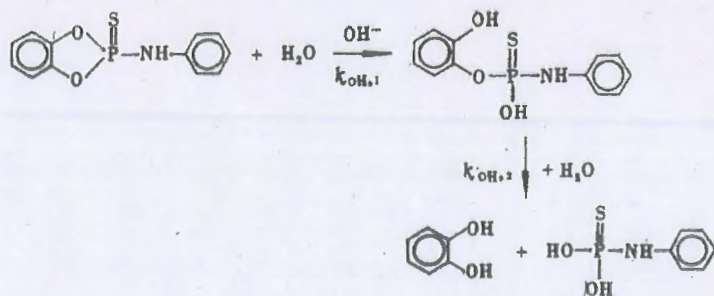
(南开大学元素有机化学研究所)

苯并磷酸酰胺硫逐是一类具有生物活性可以作为农药的化合物。本文采用分光光度法研究了化合物  的酸解和碱解反应动力学和机理。对水解产物进行薄层硅胶色谱分析以及红外和质谱分析,发现酸解和碱解产物不同,根据动力学实验结果,提出反应机理如下:

酸解机理:



碱解机理:



实验测得观测速率常数和活化参数列如表 1 及表 2。

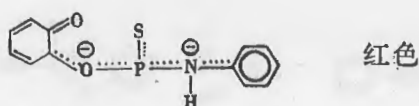
表1 酸解 (PH=1.42) 和碱解 (PH=11.7) 的观测速率常数

温度/°C	$10^2 k_{H,1}/s^{-1}$	$10^4 k_{H,2}/s^{-1}$	$10^2 k_{OH,1}/s^{-1}$	$10^4 k_{OH,2}/s^{-1}$
30			1.79	
35			2.65	
40	1.87	1.88	3.77	
45	2.67	3.01	5.88	1.47
50	3.79	5.24	8.70	2.61
55	4.94	8.21		4.67
60	7.00	12.5		8.39

表2 活化参数 (ΔH^* 的单位KJ·mol⁻¹, ΔS^* 的单位JK⁻¹)

$\Delta H_{H,1}^*$	$\Delta S_{H,1}^*$	$\Delta H_{H,2}^*$	$\Delta S_{H,2}^*$	$\Delta H_{OH,1}^*$	$\Delta S_{OH,1}^*$	$\Delta H_{OH,2}^*$	$\Delta S_{OH,2}^*$
53.8	-106	80.6	-59	60.3	-80	99.8	-5

根据实验所得活化参数及环状磷酸酯水解伪旋转理论, 满意地解释了上述反应机理。根据碱解过程中紫外光谱红移到可见区的现象, 提出了碱解中间体以醌式负离子形式存在, 形成大 π 共轭体系的假设(图式1), 碱解第二步 $\Delta H_{OH,2}^*$ 较大且 $\Delta S_{OH,2}^*$ 趋于零的事实与上述假设是吻合的。



图式1

在上述实验基础上, 我们正在对上述化合物进行胶束催化水解动力学研究, 并已取得初步结果, 可望在动力学会议上报告。

铜(II)-(五位取代邻菲啉)-(氨基酸)三元 混配型配合物生成反应的动力学研究

李跃进 张启衍 陈荣悌

(南开大学化学系)

采用温度阶跃法 (temperature-jump method), 在25°C和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 离子强度条件下, 对 $\text{Cu}(\text{II})-(5\text{-X-phen})-(\text{Aa})$ 三元配合物生成反应进行了动力学研究。所用配体 5-X-phen 为 5- NO_2 -phen、5-Cl-phen、phen 和 5- CH_3 -phen; Aa 为甘氨酸、丙氨酸、苏氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、脯氨酸和苯丙氨酸。主要结果如下:

1. 三元配合物 $\text{Cu}(5\text{-X-phen})(\text{Aa})$ 生成速率常数 (k_f) 随已配位配体 5-X-phen 的碱性 ($\text{pK}_{2(\text{A})}$) 增强而减小, 这种动力学效应是取代基诱导效应的结果。 $\log k_f$ 与 $\text{pK}_{2(\text{A})}$ 之间存在线性关系。

2. k_f 随脂肪氨基酸配体的碳链增长而减小, 与氨基酸的空间因素相对应。

3. 根据实验结果, 并通过与水合铜离子的结构和动力学行为的分析比较, 提出了 $\text{Cu}(5\text{-X-phen})(\text{Aa})$ 型三元配合物生成反应机理。

用NMR法研究铜(II)—— α -氨基酸

配合物配体交换反应动力学

陈荣悌 张启行 李跃进

(南开大学化学系)

沈联芳

(中国科学院武汉物理所)

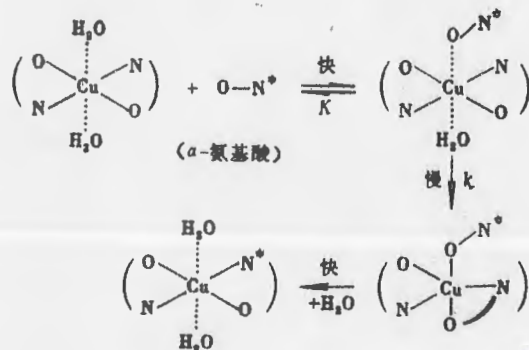
本文用Varian XL-200超导核磁谱仪, 在200,057MHz和 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 条件下, 测定了水溶液中Cu(II)分别与脯氨酸(Pro)、异亮氨酸(Ileu)、缬氨酸(Val)、 α -氨基丁酸(Abu)、苏氨酸(Thr)、丙氨酸(Ala)和甘氨酸(Gly)配合物的配体交换反应(式1)的速率常数 k (表1)。



表1 Cu(II)—— α -氨基酸(L)配体交换反应速率常数

L	Pro	Ileu	Val	Abu	Thr	Ala	Gly
$10^{-6}k$ ($\text{mole}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$)	~0	5.0	7.2	8.6	10.1	14.5	44

根据NMR原理导出了实验线宽与配体交换反应速率常数之间的关系, 解释了驰豫时间与配体浓度的变化关系。实验表明, 交换反应速率大小顺序与氨基酸配体的空间因素一致, 即随 α -氨基酸的碳原子数增加, 交换反应速率常数减小。根据实验结果提出了反应涉及三角双锥过渡态的机理如下:



金属配合物[M(PnAO)]²⁺生成反应

动力学及机理研究

宋 彬* 张启衍 陈荣悌

(南开大学化学系)

配体PnAO(图1)可与金属离子Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺反应生成金属螯合物[M(PnAO)]²⁺。由于这类配合物可以在碱性溶液中被氧化生成含有M, 3C, 2N类芳香环的一类新型配合物[1], 而后者又有许多有趣的性质并有广泛的应用前景[2], 从而引起许多人的兴趣。

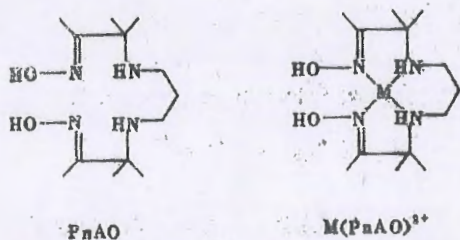
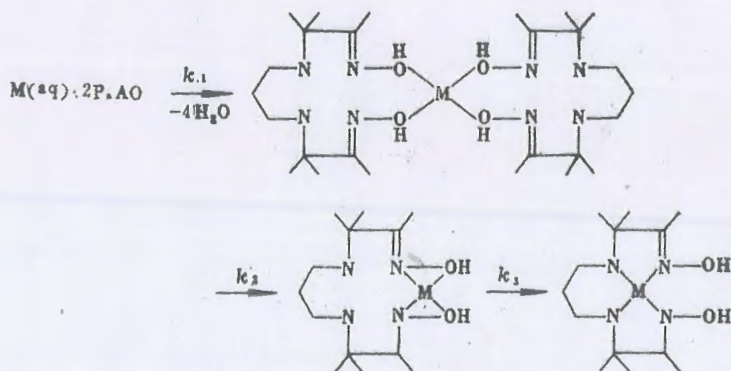
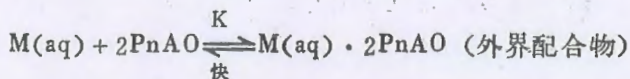


图1 PnAO结构图式

本文着重研究了PnAO与金属离子反应的动力学及其机理。目的在于了解类芳香金属配合物的形成过程及探讨这类配合物的成键性质, 从而更深入地研究这类配合物。

实验采用Shimadzu UV-240分光光度计及Union Giken RA 401停流分光光度计测定了配合反应的速率常数, 并按照实验所得动力学数据及光谱变化规律拟定出如下反应机理:(图2)



* 报告人

对金属离子 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 与 PnAO 的配位反应都可用这一机理进行解释。实验发现对 Co^{2+} 而言, 第一步较快, 为三级反应 (与 $[\text{PnAO}]^2$ 成正比), 而第二、三步较慢, 且为简单一级反应。可通过选定不同的波长及数学处理而分别求出三个速率常数。如在 30°C 时, 分别为: $1.75 \times 10^{12} \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, $6.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 和 $1.75 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。而对 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 而言, 第一步较后两步慢得多, 只能测得 k_1 , 也为三级反应。(k_1 中实际包含生成外界配合物的平衡常数 K)。其它大多数二价金属离子如: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 均不与 PnAO 作用。对 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 其 k_1 的相对大小顺序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, 如在 30°C 时, 依次为: $1.07 \times 10^{12} \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, $1.75 \times 10^{12} \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, 及 $4.98 \times 10^{12} \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。其反应化焓也依次增大, 分别为: 68.4KJmol^{-1} , 87.8KJmol^{-1} , 及 93.2KJmol^{-1} , 这可能与 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 水合物的稳定性有关。反应的活化熵为正值且相近 (Cu^{2+} $116 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$; Co^{2+} $126 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$, Ni^{2+} $114 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$), 表明水的离去是这一过程的控制步骤。研究了 PH 对 $\text{Ni}^{2+} + \text{PnAO}$ 第一步反应的影响, 发现随 PH 增大反应速率增大。

三元配合物的速率常数与配体离解

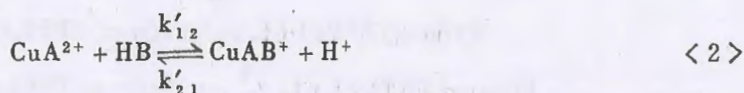
常数之间的直线自由能关系

——铜(II)-2,9-二甲基邻菲啉- α -氨基酸三元体系

陈荣悌 林华宽 朱俊英

(南开大学化学系, 天津)

我们使用日本 Union Giken RA-401 型断流分光光度仪采用温度阶跃法测定了式<1>、<2>反应的驰豫光谱:



其中 HB 为 α -氨基酸, A 为 2,9-二甲基邻菲啉。按照前文^[1]的方法计算出速率常数 k_{12} 、 k_{21} 、 k'_{12} 和 k'_{21} , 其对数值列于表 1, 同时也列出第二配集的 $\text{pk}_{\text{HB}}^{\text{H}}$ 值。将 $\lg k_{12}$ 对 $\text{pk}_{\text{HB}}^{\text{H}}$ 作图(图 1) 配合物的反应速率常数和酸解离常数 25°C $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ 水溶液

HB	脯氨酸	α -氨基 异丁酸	异亮氨酸	缬氨酸	甘氨酸	丝氨酸
$\lg k_{12} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	7.87	8.18	7.95	7.94	8.00	7.67
$\lg k_{21} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	-0.40	0.13	0.28	0.33	0.38	0.31
$\lg k'_{12} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	2.64	2.71	3.29	3.28	3.71	2.98
$\lg k'_{21} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	4.68	4.66	5.14	5.17	5.57	4.59
$\text{PK}_{\text{HB}}^{\text{H}(2)}$	10.39	10.08	9.60	9.57	9.56	9.05

1), 除脯氨酸外本体系存在 Brønsted 型直线自由能关系, 其回归方程为:

$$\lg k_{12} = 3.22 + 0.494 \text{PK}_{\text{HB}}^{\text{H}} \quad r = 0.984$$

脯氨酸偏离直线的原因, 可能是由于 2,9-二甲基邻菲啉上两个甲基的空间位阻作用及铜(II)-2,9-二甲基邻菲啉在反应过程中不易翻转, 这使含五元杂环的脯氨酸配体的反应速率常数减小而偏离直线。

k_{21} 、 k'_{12} 和 k'_{21} 所对应的反应<1>、<2>涉及到溶剂进攻, 质子反应等较复杂的反应机理, 故反应速率不呈现很明显的规律性。

[1] Y. T. Chen, H. K. Lin and H. Q. Liu, Inorg. Chim. Acta, 226, 107 (1987)

[2] 陈荣悌、林华宽, 化学学报(正在印刷中)

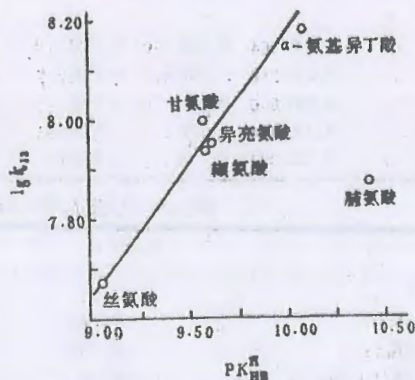


图 1 $\lg k_{12}$ 与 $\text{PK}_{\text{HB}}^{\text{H}}$ 之间的直线自由能关系

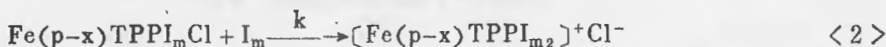
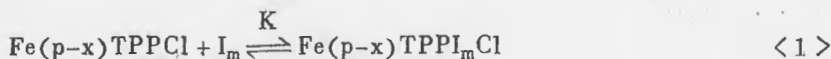
对位取代四苯基卟啉铁(Ⅲ)的轴向

配位快速反应动力学研究

朱志昂 马玉新 陈荣悌

(南开大学 化学系)

本文合成了对位取代四苯基卟啉铁(Ⅲ) ($\text{Fe}(\text{p-x})\text{TPPCl}$ $x = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$)。用日本 Union Giken RA-401 停流分光光度计对它在丙酮溶液中与咪唑 (I_m) 生成 $[\text{Fe}(\text{p-x})\text{TPPI}_m] + \text{Cl}^-$ 的快速反应动力学进行了研究。用 $[\text{I}_m] \gg [\text{Fe}(\text{p-x})\text{TPPCl}]$ 的假一级条件, 由仪器直接给出假一级速率常数 k_{obs} , 温度为 $5 \pm 0.1 - 35 \pm 0.^\circ\text{C}$ 。根据实验结果提出的反应机理为:



反应 $\langle 1 \rangle$ 很快达到平衡, 反应 $\langle 2 \rangle$ 为速控步; 由 $\langle 1 \rangle$ 和 $\langle 2 \rangle$ 推得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK[\text{I}_m]^2}{1 + K[\text{I}_m]} \quad (3)$$

在 CA-033E 微机上以 $\langle 3 \rangle$ 式对实验数据进行曲线拟合, 求出 K 和 k 值列于表 1。由不同温度下 K 和 k 值求出反应 $\langle 1 \rangle$ 的标准焓 (ΔH°)、标准熵 (ΔS°) 和反应 $\langle 2 \rangle$ 的活化焓 (ΔH^\ddagger)、活化熵 (ΔS^\ddagger) 列于表 2。从表中可见反应 $\langle 1 \rangle$ 是熵降低的放热反应; 反应 $\langle 2 \rangle$ 按 $\text{S}_\text{N}1$ 离解机理进行。不同取代基 ΔH° 和 ΔS° , ΔH^\ddagger 和 ΔS^\ddagger 的顺序为 $-\Delta H^\circ_{\text{Cl}} < -\Delta H^\circ_{\text{H}} < -\Delta H^\circ_{\text{CH}_3} < -\Delta H^\circ_{\text{OCH}_3}$, $-\Delta S^\circ_{\text{Cl}} < -\Delta S^\circ_{\text{H}} < -\Delta S^\circ_{\text{CH}_3} < -\Delta S^\circ_{\text{OCH}_3}$, $\Delta H^\ddagger_{\text{Cl}} < \Delta H^\ddagger_{\text{H}} < \Delta H^\ddagger_{\text{CH}_3} < \Delta H^\ddagger_{\text{OCH}_3}$, $\Delta S^\ddagger_{\text{Cl}} < \Delta S^\ddagger_{\text{H}} < \Delta S^\ddagger_{\text{CH}_3} < \Delta S^\ddagger_{\text{OCH}_3}$ 。分别以 ΔH° 、 ΔS° 、 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger 和 25°C 时 $\log K$ 、 $\log k$ 对 Hammett 取代常数 σ 作用均得直线, 其相关系数 R 列于表 2。

表1. 反应 $\langle 1 \rangle$ 的平衡常数 K 和反应 $\langle 2 \rangle$ 的速率常数 k

$t, ^\circ\text{C}$	P-Cl	H	P-CH ₃	POCH ₃	P-Cl	H	P-CH ₃	P-OCH ₃
	$K/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$				$k/(10^5 \text{s}^{-1})$			
5				0.668				6.120
15	0.964	0.459	0.326	0.166	5.480	9.488	12.96	28.46
20	0.786	0.310	0.257		7.759	16.11	17.97	
25	0.656	0.244	0.134	0.0661	10.92	21.64	36.79	84.98
30	0.484	0.176	0.0984		16.51	33.50	56.55	
35	0.331	0.128	0.0599	0.0275	25.14	49.62	99.59	253.0

表2. 反应 $\langle 1 \rangle$ 的 ΔH° , ΔS° 和反应 $\langle 2 \rangle$ 的 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger

	P-Cl	H	P-CH ₃	P-OCH ₃	R^{11-13}
δ	0.23	0	-0.17	-0.27	
$\log K$	-0.183	-0.613	-0.873	-1.180	0.994
$\log k$	4.038	4.335	4.566	4.929	0.97
$\Delta H^\circ/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-38.60	-46.07	-64.14	-74.96	0.94
$\Delta S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-133.7	-166.5	-231.3	-273.8	0.95
$\Delta H^\ddagger/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	53.59	57.20	74.60	85.09	0.96
$\Delta S^\ddagger/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	12.60	30.30	92.29	134.8	0.97

吡啶及甲基取代吡啶与碘甲烷反应的动力学效应

胡科诚 周小尧 洪鹏

(杭州大学化学系)

本文研究了吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶及2,6-二甲基吡啶与碘甲烷反应在 CH_3NO_2 、 CH_3COCH_3 、 CH_3CN 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 CHCl_3 、 CCl_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 等13种溶剂中的反应动力学行为。在所研究的溶剂中,上述五个亲核取代反应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(线性相关系数均在0.988~0.999范围),如图1—5(从略),用最小二乘法求得速率常数 k 值,同时分别测定了15°、25°、35°和45°C时各反应的速率常数,并求得上述五个反应的反应活化能、指数前因子和活化熵等动力学参数,结果如表1—5(从略)。从而探讨了吡啶及甲基取代吡啶与碘甲烷反应的电子效应、空间效应和溶剂效应等动力学效应。

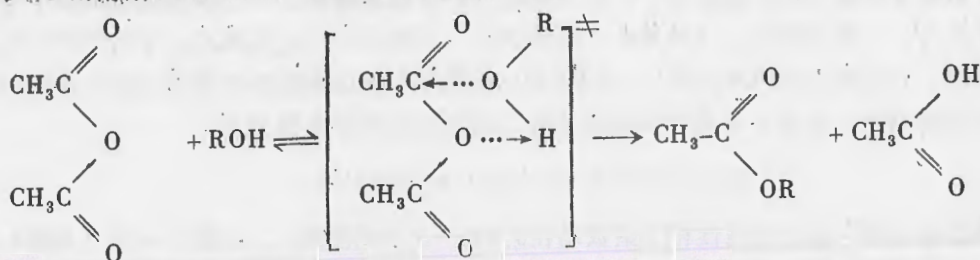
乙酐醇解反应溶剂效应机理研究

金松寿 胡科诚 顾沁

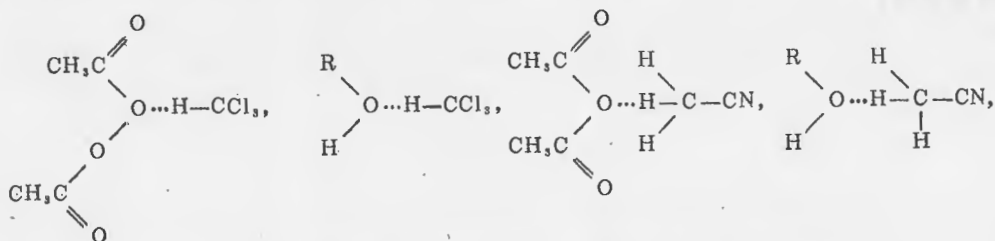
(杭州大学化学系)

为了研究乙酐醇解反应的溶剂效应, 本文测定了乙酐和乙醇在苯、四氯化碳、氯仿和丙酮等18种溶剂中的醇解反应速率; 同时为了探讨乙酐醇解反应与醇 (ROH) 分子结构间关系, 也研究了乙酐在 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 等14种醇中的醇解反应机理。

1. 乙酐醇解反应是双分子反应, 其机理如下:



过渡态的形成需要ROH中氧原子进攻乙酐的 $\text{C}^{\delta+}$ 中心, 同时ROH中羟基 $\text{H}^{\delta+}$ 接受乙酐 $>\text{O}$ 的进攻。能与ROH或乙酐的负氧 $>\text{O}^{\delta-}$ 作用的溶剂, 压制了过渡态的形成, 因此对乙酐的醇解反应不利。如 CHCl_3 、 CH_3CN 和 CH_3NO_2 等溶剂可与乙酐或乙醇发生如下溶剂化:



结果屏蔽了反应中心, 所以乙酐和乙醇在这些溶剂中的醇解反应速率较低。

2. 乙酐在 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 等14种醇中的醇解, 这时ROH既是反应物, 同时又是溶剂。根据醇类中R基团的改变就可探讨乙酐醇解反应与醇类分子结构间的关系。

(1) ROH 由于氢键发生缔合作用, 不利于乙酐醇解反应过渡态的形成, 随着醇类烷基的增大, 醇分子形成氢键的趋势变小。所以乙酐在 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ 中醇解速率反比在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 中大。

(2) 含有支链的醇类分子: 当支链离OH基较远, 如 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 等, 由于支链的存在, 降低了醇的缔合度, 有利于乙酐醇解反应过渡态的形成, 对反应有利; 当支链离OH基团较近, 如 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOHCH}_3$, 这些醇中的支链将妨碍OH接近乙酐的 $-\text{C}^{\delta+}$ 反应中心, 不利于反应过渡态的形成, 所以乙酐在这些醇中的醇解反应速率较低。

的醇解反应速率较低。

动力学介质效应的理论计算

金家骏 陈民生 许晨昱

(华东工学院)

近年来,动力学介质的研究已成为化学学科中一个非常活跃的领域,人们做了大量实验,来研究介质对反应动力学影响的规律,如吡啶与碘甲烷的反应,早期有Litvinenko等人作了很多工作,近期杭州大学胡科诚等人又作了更广泛的实验工作^[1]。理论上,已提出的有:Debye-Hückel、Björum等人提出的以及后来发展了的静电模型理论^[2],在一定范围内能较好地符合客观实验^[3];定标粒子理论在处理溶解度和盐效应常数等问题时获得成功,金家骏把该理论用于动力学盐效应亦获得较满意的结果^[4]。

本文就是通过吡啶与碘甲烷、乙酸甲酯的碱性水解在不同介质中的反应,用定标粒子理论、静电理论中的Kirkwod理论及Barthel理论作对比计算,结果表明定标粒子理论在处理动力学介质效应的问题时也会有令人满意的结果。

Kirkwod理论的计算公式:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{k_B T} \cdot \left[\sum \frac{\mu^2}{b^3} \right] \cdot \left[\frac{D_1 - 1}{2D_1 + 1} - \frac{D_2 - 1}{2D_2 + 1} \right]$$

其中:

$$\sum \frac{\mu^2}{b^3} = \frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{b_{AB}^3}$$

Barthel理论的计算公式^[5]

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln Z}{k_B T} \cdot \left[\sum \frac{\cos \theta}{R^2} \right] [F(\epsilon_1)f(\epsilon_1) - F(\epsilon)f(\epsilon)]$$

其中: $F(\epsilon) = 1 - \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\bar{R}^3}{a^3}$, $f(\epsilon) = \frac{(2\epsilon + 1)(n^2 + 2)}{3(2\epsilon + n^2)}$

定标粒子理论计算反应动力学介质效应时,我们考虑到溶液中的粒子呈近程有序远程无序的特性,对粒子间相互作用能作适当修正,具体计算式见文献6。则有计算结果如下:

在不同体积百分比的H₂O和DMSO溶剂中,用上述三种理论计算乙酸甲酯的碱性水解反应的速率常数的结果:(25℃)

VDHSO%	0	20	40	60	80
ln(k实/ko)	0	0.691	1.162	1.248	1.365
ln(k定/ko)	0	0.736	1.242	1.433	1.518
ln(k _g /k ₀) × 10 ⁸	0	0.121	0.377	1.047	2.728
ln(k _B /ko) × 10 ⁸	0	0.0573	0.178	0.493	1.282

在八种不同的纯溶剂中, 用上述的 Kirkwood 理论和定标粒子理论计算吡啶和碘甲烷反应的速率常数的结果: (25°C)

溶 剂	CH ₃ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	C ₄ H ₈ O ₂	CHCl ₃	CH ₃ COOCH ₃
$\ln \frac{k_{\text{实}}}{k_0}$	0	-2.01	-0.701	-0.322	0.255	0.294	0.643	0.987
$\ln \frac{k_{\text{定}}}{k_0}$	0	-1.95	-0.712	-0.328	0.252	0.307	0.635	0.926
$\ln \frac{k_{\text{K}}}{k_0}$	0	0.619	1.15	-0.0384	0.432	1.184	-0.555	0.388

计算结果表明, 定理粒子理论不论在混合溶剂中或是在单一溶剂中都能与实验结果吻合, 适用范围比静电模型理论广。

参 考 文 献

- [1] 第三届全国物理有机化学学术讨论会论文摘要, 1987.
- [2] J. Borthel, G. Schmer, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, R. Oldenbourg Verlag, München, Bd. 140, S. 31—54 (1984)
- [3] 金家骏, 液相化学反应动力学原理, 上海科学技术出版社, 119 (1984)
- [4] 金家骏, 化学通报, 4, 28 (1974)
- [5] J. Burthel, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge Bd. 62, S. 63—74 (1968)
- [6] 金家骏等, 华东工学院学报, 4, 10 (1986)

特丁基氯溶液解反应的定标粒子理论研究

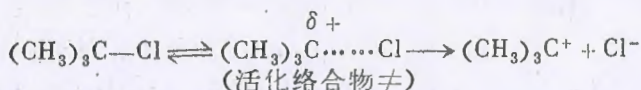
陈民生 王风云 金家骏 徐玉芳

(华东工学院化工系)

对于特丁基氯在不同溶剂中的溶剂解反应动力学测定, E. Grunwald和S. Winstein^[1]以及A. H. Fainberg和S. Winstein^[2]等人做了大量的实验工作, 但未能对其进行理论上的分析。近期来, 定标粒子理论(SPT)在热力学^[3]和动力学^[4]中得到广泛应用, 本文就是将SPT理论加以改进^[5], 对上述反应进行理论计算, 结果表明, 理论计算与实验结果吻合得很好, 由此进一步证实了该理论的适用性。

特丁基氯溶剂解反应的处理

对于特丁基氯, 由于中心碳原子连接三个CH₃-推电子基, 因此很明显地属于SN₁机理:



即在溶剂分子作用下, (CH₃)₃C-Cl首先离解(反应控制步骤), 然后特丁基正离子与溶剂作用生成产物。

运用改进的SPT理论计算公式进行计算, 可得结果。

$$\ln(k/k_0) = -(\Delta\Delta g^{\ddagger} + \Delta\Delta g^{\circ\ddagger} + \Delta\Delta g^{\ddagger\nu^*} + \Delta\Delta g^{LN} + \Delta\Delta g^{L1} + \Delta\Delta g^{L2})/k_b T$$

其中k和k₀分别为混合溶剂和纯溶剂中反应的速率常数。

$$\Delta\Delta g^{\ddagger} = \left(g_{\ddagger}^{\ddagger} - \sum g_i^{\ddagger} \right) - \left(g_{\ddagger}^{\ddagger(10)} - \sum g_i^{\ddagger(10)} \right)$$

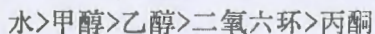
其余类推。

结果与讨论

将上述定标粒子理论的改进公式用于特丁基氯的溶剂解反应, 并选择四个具有代表性的溶剂体系, 用微机计算。

在整个实验范围内, 理论计算与实验结果吻合得很好(允许实验误差)。表明定标粒子理论对特丁基氯溶剂解反应是适用的。

对于特丁基氯的溶剂解反应, 活化络合物的极性大于反应物, 因此能垒的降低使反应速率加快。对纯溶剂, 极性越大, 上述反应活化络合物能垒下降越多, 反应速率越大。即



它们的混合溶剂应介于两纯溶剂之间。但对于溶剂效应十分复杂, 上述粗略的规律很难确定t-BuCl在60%的二氧六环水溶液上在80%的甲醇水溶液中, 哪个反应速率大。然而, 我们却可以通过动力学介质效应的统计理论来定量解决此问题, 并根据各种溶剂的分子参量来定量分析它们对反应速率的影响。

参 考 文 献

- [1] Erneat Grunwald etal, J. A. C. S 1948 Vol. 70, 847
- [2] A. H. Fainberg etal., J. A. C. S 1956, Vol. 78, 2770
- [3] 张有民、赵新生, 物理化学学报, 2(2), 110 (1986)
- [4] 金家骏、陈民生、张楚相, 高等学校化学学报. 5(4), 600 (1983)
- [5] Mohsoori G. A, etal., J. Chem, Phys., 52, 1523 (1971)

离子强度对 $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ 中 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 间电子转移反应速度的影响 (摘要)

刘翎兰 邱体孝

(四川南充师范学院化学系)

本文通过大量实验探索了氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 、甲醇摩尔分数 X_{MeOH} 和离子强度 I 对 $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ 混合溶剂中 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 间电子转移反应速度常数 k_{app} 的影响。是金属离子配合物氧化—还原反应的溶剂效应研究。有关 $\text{Co}(\text{III})$ 的还原反应机理,在不同还原剂、不同混合溶剂和不同配体情况下的研究已有一些报导。本文重点讨论 I 对 k_{app} 的影响。

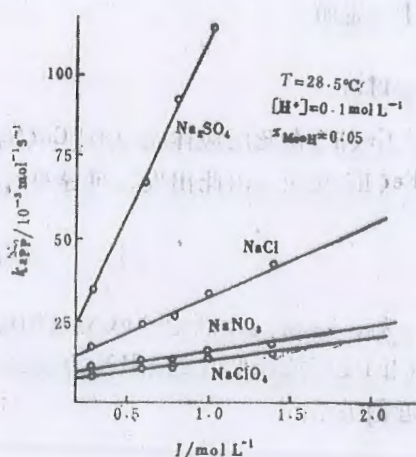
实验: 在其他条件一定时, 用UV-240型自动记录分光光度计, 测定了不同 $[\text{H}^+]$ 、不同 X_{MeOH} 和不同 I 等条件下被研究反应的 k_{app} 。

实验显示: 定温、定 $[\text{H}^+]$ 和定义 X_{MeOH} 条件下, 在同一离子强度调节剂时, k_{app} 随 I 增大而增大; 在同一离子强度时, k_{app} 按 NaClO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 的顺序递增。(见附图)

$[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 在水中还原的机理已有报导, 认为属原子转移机理, 并认为前驱配合物转变为后继配合物过程是反应的速控步骤。

已知, 前驱配合物转变为后继配合物, 是中间体内, 电子通过桥联配体, 自 $\text{Fe}(\text{II})$ 向 $\text{Co}(\text{III})$ 的转移过程。是中间体“分子”内的电子转移。而 I 的影响是静电效应, 主要反映在对不同配合物离子间的互相作用力上。故我们认为, k_{app} 随 I 增大而增大的实验现象, 是 I 对 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{III})$ 两个不同配合物离子互相作用形成前驱配合物的影响的反映。因此, 上述关于速控步骤的提法, 应重新考虑。

由作为离子强度调节剂的四种钠盐对 k_{app} 影响的差异看, 影响的主要因素应该是阴离子。阴离子的引入必有利于两个阳离子配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 互相接近并形成前驱配合物, 降低了反应活化能, 故 k_{app} 增大。而且引入阴离子的电荷密度越大, 上述影响也越显著, 故必表现出“相同离子强度时, k_{app} 按 NaClO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 的顺序递增”的现象。故可认为前驱配合物的形成是被研究反应的速控步骤。



$k_{\text{app}}-I$ 图

H₂O—DMSO混合溶剂中[Co(N₃)(NH₃)₅]²⁺与 [Fe(H₂O)₆]²⁺间电子转移反应的动力学性质 (摘要)

邱体孝 刘锡兰

(四川南充师范学院化学系)

本文报道了H₂O—DMSO(三甲亚砜)混合溶剂的组成和性质对[Co(N₃)(NH₃)₅]²⁺与[Fe(H₂O)₆]²⁺间电子转移反应动力学性质的影响。

实验数据来源:

用UV—240型自动记录分光光度计,在定温和定离子强度下,分别测定了不同氢离子浓度[H⁺]时和混合溶剂中DMSO的摩尔分数X_{DMSO}不同时,被研究反应的表现速度常数k_{app}。

用饱和甘汞电极与铂电极配对,在不同X_{DMSO}时,测定了被研究反应参与物之一的铁离子配合物的电极电势φ。

实验显示出:

在[H⁺]很小时,k_{app}随[H⁺]增大而增大。k_{app}随X_{DMSO}增大而增大,当X_{DMSO} = 0.35时达到极大,其后又随X_{DMSO}增大而减小。φ随X_{DMSO}增大而下降,当X_{DMSO} = 0.35以后,趋于一定值。

讨论:

Co(III)在此反应体系中有[Co(N₃)(NH₃)₅]²⁺和[Co(HN₃)(NH₃)₅]³⁺两种形式,它们同时与Fe(II)反应。由此出发,可求得k_{app}关系:

$$k_{app} = \frac{k_o K_a + k_H [H^+]}{K_a + [H^+]}$$

k_o、k_H和K_a分别是[Co(N₃)(NH₃)₅]²⁺与Fe(II)反应的速度常数、[Co(HN₃)(NH₃)₅]³⁺与Fe(II)反应的速度常数和HN₃的电离常数。定温下,均为定值。在[H⁺]很小时,上式可简化为近似关系:

$$k_{app} = k_o + \frac{k_H}{K_a} [H^+]$$

此式与“[H⁺]很小时,k_{app}随[H⁺]增大而增大”相一致。

Fe(II)的配体对k_{app}的影响:由Fe(II)在X_{DMSO}不同的混合溶剂中的吸收光谱知道,由于配体置换,Fe(II)主要存在形式,在X_{DMSO} = 0.35以前是[Fe(H₂O)_{6-n}(DMSO)_n]²⁺在X_{DMSO} = 0.35以后是[Fe(DMSO)₆]²⁺。又根据X_{DMSO} = 0.35前,φ随X_{DMSO}增大而下降现象

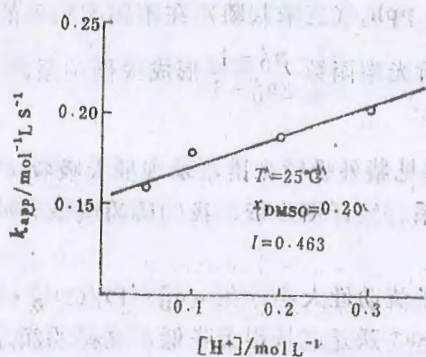
知道, Fe(II) 的还原能力必随之增强, 必为 Fe(II) 向 Co(III) 的电子转移提供更强的推动力, 故表现出 k_{app} 随 X_{DMSO} 增大而增大的实验现象。在 $X_{\text{DMSO}} = 0.35$ 之后, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ 成为主要存在形式, 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 不同, 在与 Co(III) 反应形成活化中间体时, 它必须丢掉 3 个 (而不是 1 个) 配体分子, 其活化能将增高, 故表现出 k_{app} 随 X_{DMSO} 增大而下降现象。

介电常数的影响: 随 X_{DMSO} 增大, 溶液介电常数将减小, K_a 随之减小。在 $X_{\text{DMSO}} = 0.35$ 后, k_{app} 关系可简化为另一近似关系:

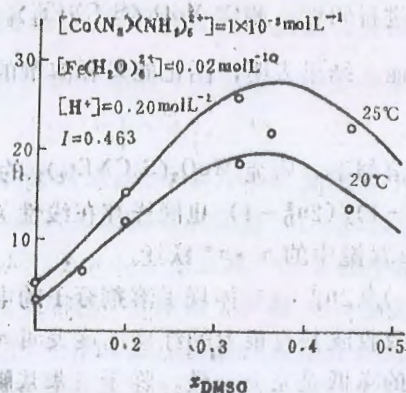
$$k_{app} = k_H + k_O [\text{H}^+]^{-1} K_a$$

即, $X_{\text{DMSO}} = 0.35$ 后, 定温和定 $[\text{H}^+]$ 条件下, 随 X_{DMSO} 增大, K_a 将减小, k_{app} 必然减小。此式与上述实验事实相一致。

由上述分析知道, $k_{app} - X_{\text{DMSO}}$ 的极大值曲线, 是 X_{DMSO} 变化所引起的配体置换作用和 HN_3 电离常数变化的综合反映。



$k_{app} - [\text{H}^+]$ 图



$k_{app} - X_{\text{DMSO}}$ 图

MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 的氧转移反应动力学

和反应机理研究

陈渝 贺泓 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

文献表明,某些酶中的钼是以 MoO₂⁺ 基团形式存在。MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 是一种含有 MoO₂⁺ 基团的模型化合物,该基团的氧转移反应自然引起人们的兴趣。

MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 的氧转移反应,文献曾进行一些研究,但动力学处理比较复杂。本文用停一流法进行研究,测定 MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 与 pph₃ (三苯基膦) 在不同溶剂下的反应速率常数和活化能。结果表明,活化能 E 和溶剂的折光率函数 $\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$ 形成线性关系,与溶剂其它性质无关。

在不同溶剂下,研究 MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 的可见紫外吸收光谱,发现最大吸收峰波长 λ 的倒数和 $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ 也同样存在线性关系。经仔细分析,我们认为该最大吸收峰应归属于 Mo = O 双键中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

$(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ 体现了溶剂分子的电子流动性大小,在 $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ 大的溶剂中,最大吸收波长有很大的红移,这表明 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量很大降低;这样的跃迁能量降低与活化能 E 的降低是完全一致。鉴于三苯基膦上的磷原子存在孤对电子,反应过程它表现出亲核试剂性质,是电子给体,综合光谱和动力学结果,预期反应是按如下途径进行: MoO₂(S₂CNEt₂)₂ 在与 pph₃ 碰撞过程中,磷原子上的孤对电子直接进入 Mo = O 基团上的空的 π^* 反键轨道上,Mo = O 双键断裂, O 原子转移到 pph₃ 形成 O = pph₃,同时 Mo 由六价还原成四价。反应呈现了一步完成的特性。

顺磁共振实验没有找到 Mo 五价的反应中间物,这也间接补充了上述的一步基元反应结论。

MoOS₂(S₂CNEt₂)₂ 与 pph₃ (三苯基膦) 的反应动力学溶剂效应和反应机理研究

贺泓 杨惠星 韩德刚

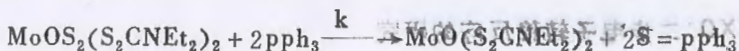
(北京大学化学系)

胡教平

(河北师大化学系)

与含有 MoO₂⁺ 基团的六价钼化合物相比, MoOS₂(S₂CNEt₂)₂ 含有配体 S₂²⁻, 它与钼酶活性中心关系很密切, 如人们在嘌呤氧化酶上发现其中 Mo 座位存在着“二硫”形式基团。

反应计量方程为:

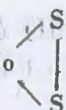


实验表明, 反应呈二级反应, 反应半寿期约为 1 秒左右, 采用停一流法进行动力学参数测定。

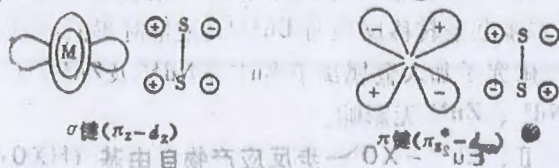
在 12 种溶剂中, 分别测定不同温度的反应动力学速率常数, 求出相应的反应活化能和指前因子; 以静电理论为重点, 探求动力学参数与溶剂特性之间关系, 寻求它们之间规律性。

实验结果表明, 速率常数对数 lnk, 活化能 E 和介电常数 ε 的函数 ((ε-1)/(2ε+1)) 呈线性关系, 但与 ((n_D²-1)/2n_D²+1), 粘度 η, 表面张力 γ... 等没有任何规律性关系可循。

根据 Kirkwood 理论, 作 lnk 对 ((ε-1)/(2ε+1)) 作图, 从直线斜率可推出: 过渡络合物的偶极矩 μ_x, 远大于反应物分子偶极矩 μ_A 及 μ_B 之和。综合实验结果表明: 溶剂分子对反应活化能降低的影响主要来自溶剂分子的取向极化, 而不是来自诱导极化; 溶剂分子偶极矩越大, 活化能越低。

文献中, 对于 Mo  基团的成键情况由下图表示

由于钼是六价, 属于 d⁰ 体系, 钼上 d 轨道能够容纳配体 S₂²⁻ 所给予电子而使 MoS₂ 形成偶极子 Mo^{δ+}(S₂)^{δ-}, 在介电常数大的溶剂, 由于溶剂偶极取向加大 δ⁺ 和 δ⁻ 的分离, 即加大了



(S₂) 中的电子由 π* 轨道向 d_{x₂} 轨道转移, 使 pph₃ 的独对电子更易进入 (S₂) 的 π* 轨道, 因而降低了活化能。

铕(II)与二甲酚橙(XO)电子转移

反应及其机理的研究

I 停止—流动分光光度法对 $\text{Eu}^{2+} - \text{XO}^-$ 二步反应的研究

II 紫外—可见分光光度法对 $\text{Eu}^{2+} - \text{OX}^-$ 一步还原产物—自由基歧化的研究

刘承敏 肖养田 李云巧 李大珍

(北京师范大学化学系)

杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

I、 $\text{Eu}^{2+} - \text{XO}^-$ 二步电子转移反应的研究

1. Eu^{2+} 过量 (强酸介质, 0.5M HClO_4 中)

$-\ln(A - A_\infty) \sim t$ 图是直线, 故准一级反应速率方程为: $r = k_{\text{obs}}[\text{HXO}]$

$k_{\text{obs}} \sim [\text{Eu}^{2+}]$ 大过量图是直线, 且纵坐标截距极小, 故: $k_{\text{obs}} = k[\text{Eu}^{2+}]$

$$r = k_{\text{obs}}[\text{HXO}] = k[\text{Eu}^{2+}][\text{HXO}]$$

k 为二级反应速率常数, (25°C , 为 $7.1 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$)

在 $0.2 - 0.5\text{M H}^+$ 范围内, 酸度对一二步反应几无影响。在 $1.8 \times 10^{-3} - 3.6 \times 10^{-3} \text{M Eu}^{2+}$ 范围内, $[\text{Eu}^{3+}]$ 对反应影响甚微, $\ln k_{\text{obs}}$ 与温度 ($\frac{1}{T}$) 有良好线性关系, $\ln k_{\text{obs}}$ 的温度系数为 $0.14\%(\text{K}^{-1})$ 活化能很小为 $7.28 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别得到活化焓、活化熵和活化自由能的值, 其反应机理如下:

Eu^{2+} 过量, 一步反应趋势大, 逆过程则极小 ($k[\text{Eu}^{2+}] \gg k_{-1}[\text{Eu}^{3+}]$) $\ln(A - A_\infty) \sim t$ 曲线没有折点, 二步反应迅速, 中间产物自由基 HXO^\cdot 瞬间即逝, 可用稳态近似处理, 故可导出速率方程: $-d[\text{HXO}]/dt = k_1[\text{Eu}^{2+}][\text{HXO}]$ 令 $k_1[\text{Eu}^{2+}] = k_{\text{obs}}$, 则 $-d[\text{HXO}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{HXO}]$ 与实验结果一致。

2. XO 过量 可以认为 Eu^{2+} 消耗净尽时, 部分 HXO^\cdot 未被彻底还原, 表现歧化现象, 但二步电子转移反应与 Eu^{2+} 大过量时类似, 只是反应速率变稍慢些, 一步反应仍为决速步骤, 研究了加入金属离子 Eu^{3+} 、 Nd^{3+} 及 Zn^{2+} 对二步反应的影响, 三者对比, Eu^{3+} 的影响 $> \text{Nd}^{3+}$ 、 Zn^{2+} 无影响。

II、 $\text{Eu}^{2+} - \text{XO}^-$ 一步反应产物自由基 ($\text{HXO}^\cdot, \text{XO}^\cdot$) 歧化的研究 (先决条件: XO 过量)

1. $\text{pHO} = 10$, 自由基歧化速率常数 k_{dis} 与 $\left(\frac{1}{[\text{R}]_t} - \frac{1}{[\text{R}]_0}\right)$ 作图均得直线, 故知自由基歧化为二级反应, 但 $\text{pHO} - 8 k_{\text{dis}} \sim \text{pH}$ 图中有多个拐点, 并无线性关系 (k_{dis} 在 $2.5 \times 10^2 -$

$3.5 \times 10^3 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 范围)。强酸条件下 $[\text{H}^+]$ 对 k_{dis} 影响甚小, pH4 时, k_{dis} 与 $[\text{Eu}^{3+}]^{-1}$ 具有良好的线性关系 ($k_{\text{dis}} = 237 + 2.2[\text{Eu}^{3+}]^{-1}\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$)

此外还在非缓冲体系中用特制比色皿同时记录反应过程中的 T—t 和 pH—t 变化曲线, 并用络合滴定法对比了 HXO 和彻底还原产物 ($\text{HX}\bar{\text{O}}$) 做配体时与金属离子 (Eu^{3+}) 的络合物的稳定性, 从而对反应机理进行了剖析。

主要参考资料

[1] A.J.Miralles and A. Haim, *Inorg. Chem.*, **19**, 1158 (1980)

[2] M.Véber and L.J. Csányi, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 419 (1979)

[3] V.S. Srinivasan et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 3479 (1980)

钼氧卟啉与超氧自由基反应动力学网络研究

崔晓丽, 杨惠星, 韩德刚

(北京大学化学系)

本文首先合成了四苯基卟啉, 乙氧基钼氧卟啉, 氯化钼氧卟啉, 并进行了顺磁共振, 红外和紫外可见光谱检测。

实验上测定了超氧自由基和氯化钼氧卟啉的动力学。结果表明, 反应体系存在着多步反应。当二甲亚砜浓度含量很高时, 随着超氧自由基浓度的不同, 反应进行到不同程度, 停留在不同产物上。通过不同中间产物的光谱分析、鉴别和研究, 初步获得反应动力学网络。在这样反应体系中, 我们预期超氧化物自由基起着比较复杂作用, 它可能起着配位体, 氧化剂和还原剂三重作用, 根据网络中的不同反应步骤, 这些作用分别体现出来。

本文应用 stopped-flow 进行了反应网络中有关步骤的反应动力学参数的测定。

本文还研究了 $\text{MoO}(\text{TPP})\text{Cl}$ 与 DMSO 反应的可见光谱, 并用 stopped-flow 进行动力学测定, 得到了有关动力学数据。

Sn(IV) 掺入 5, 10, 15, 20-四(4-甲基苯基) 卟啉的动力学研究

李君丽

(厦门大学化学系)

生物体系中金属卟啉分布相当广泛,近年来又合成出许多新型金属卟啉类络合物,它们多呈抗癌活性。卟啉金属化反应研究虽愈趋活跃^[1],但 Sn 掺入卟啉的动力学研究至今尚未见诸报端。本文利用分光光度法研究水醋酸中 Sn(IV) 掺入 5, 10, 15, 20-四(4-甲基苯基)卟啉(H₂TTP)的动力学,在不同温度下测量反应速率,并计算其活化参数。

实验所用 SnCl₄、5H₂O 和水醋酸均为分析纯。H₂TTP 样品由华侨大学化学系黄泽兴老师提供。使用 UV-240 型分光光度计进行动力学测量。

测量在 35, 40, 45(±1)°C 下进行。H₂TTP 和 SnCl₄ 的水醋酸溶液均在定温后混合, Sn(IV) 浓度总是极大超过 H₂TTP 浓度。在 440μm 下通过光密度变化监测 Sn(IV) 掺入 H₂TTP 的反应速率,在该波长下 Sn(IV) 没有吸收。

设 Dt 是时间 t 时吸收率, D_∞ 是反应完全时的吸收率,以 -ln(D_t-D_∞) 对 t 作图,在两个半衰期内均呈良好线性关系。结果表明 Sn(IV) 掺入 H₂TTP 反应对 Sn(IV) 和 H₂TTP 均为一级反应,从而可以求出活化参数 ΔH^{*} 和 ΔS^{*}。

按照研究结果已提出卟啉金属化动力学的种种模式^[1]。有一种模式认为,当金属离子半径较大时,由于空间因素不能嵌入卟啉核内而形成“坐顶络合物”(sitting-atop complex),它得到一些实验结果的支持。根据我们的初步实验结果,推断水醋酸中 Sn(IV) 掺入 H₂TTP 反应可能也是形成“坐顶络合物”。

卟啉金属化机理仍属讨论的课题,上述推论正在进一步研究中。

[1] David K. Lanallee, Coord. Chem. Rev., 61, 55-96 (1985)

过氧化氢酶催化氧化维生素C的反应动力学

顾卓英 梁新义 赵学庄

(南开大学化学系)

本文对于在过氧化氢酶作用下,以氧气和以过氧化氢氧化维生素C的反应进行实验研究,实验主要用分光光度法测试维生素C在265nm处的特征吸收光谱来跟踪计量反应的进展。

结果表明,过氧化氢酶对氧气氧化维生素C没有明显的催化作用,然而对于以过氧化氢氧化维生素C的反应催化作用十分明显。

在温度为20~40°C, pH值为6.8~7.0之间,研究过氧化氢酶催化过氧化氢氧化维生素C的反应。维生素C,过氧化氢和过氧化氢酶的初始浓度范围分别是 $3.257 \sim 9.771 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $2.61 \sim 18.1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 与 $1.71 \sim 6.86 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$ 。结果表明该反应的速率对维生素C的依时变化规律是一级的。而反应速率对于pH值,过氧化氢浓度,过氧化氢酶浓度以及维生素C的初始浓度的依赖关系比较复杂。在实验范围内,活化能很小(小于1KJ/mol)。

在较高的过氧化氢浓度下,此反应呈现出突发式的振荡现象,此种突发式的振荡现象虽然很难定量重复,但是曾多次再现,是可信的,此种现象甚至在维生素C不存在时亦可能发生。

醛氧化的吸氧反应动力学

宋学煜 焦念欣 赵学庄

(南开大学化学系)

自1985年以来,在苯甲醛自氧化化学振荡反应的基础上,我们实验研究并发现了一系列以钴、溴离子催化下,各种醛的自氧化化学振荡反应,为研究这类反应机理,从理论上说明我们实验观察到的化学振荡反应的动力学行为,我们利用特制的恒压吸氧反应动力学装置。研究了在钴-溴离子联合催化下苯甲醛与正丁醛(分别作为芳香醛和脂肪醛的代表)在冰醋酸介质中的吸氧反应动力学行为,实验表明,溴离子参与了链引发过程,其吸氧反应动力学曲线为具有典型的自加速链式反应的S形曲线,得到苯甲醛吸氧反应速率对苯甲醛是二级的,对钴离子是1/2级的,并利用不同温度下的结果测定了此吸氧反应的Arrhenius活化能,与从苯甲醛自氧化化学振荡反应所得结果基本一致。对于正丁醛吸氧反应速率,对正丁醛,钴离子与溴离子依次为二级,1/2级与1/2级,所求得的Arrhenius活化能与正丁醛自氧化化学振荡反应所得结果亦基本相符,在此实验的基础上,我们提出了在此条件下反应可能的机理,按此机理可以得到与实验相符的速率方程。

肾上腺素的氧化 I

—— Cu^{2+} 催化下 H_2O_2 氧化肾上腺素的动力学

张一宝 戴建波 江冬青 赵学庄

(南开大学化学系中心实验室)

肾上腺素是一种非常重要的生理物质，也是一种广泛应用的药物。国外从本世纪初就开始注意肾上腺素的氧化行为，其在酸性溶液中 ($\text{pH} < 3$) 的氧化及碱性溶液中 ($\text{pH} > 8.5$) 的自氧化都有了报道。在接近体液的范围内，肾上腺素的氧化产物——肾上腺素红的进一步反应不能忽略，给反应的检测及动力学的处理带来了很大困难，这一范围内的动力学研究未见报道。

考虑到人体中存在微量金属元素及体液中存在 H_2O_2 ，我们在 $[\text{Cu}^{2+}] \sim 10^{-6}\text{M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] \sim 10^{-2}\text{M}$ 、 $\text{pH} = 5 \sim 7$ 范围内，考察了肾上腺素的氧化动力学行为。通过检测肾上腺素红在 480nm 处的特征吸收，用非线性回归的方法，把实验数据按两种非连续反应的模型及六种连续反应的模型进行了处理，得出了最佳的拟合模型为：

肾上腺素 $\xrightarrow{0.5\text{级}}$ 肾上腺素红 $\xrightarrow{1.0\text{级}}$ 其他产物 拟合的误差小于仪器的实验误差 (吸光度小于 10^{-3})。按照上述实验模型，我们考察了各种因素对反应的影响，得到了肾上腺素反应及肾上腺素红进一步反应的表现速率方程。结合我们对反应自由基中间体的检测工作，提出了肾上腺素的氧化机理，这一机理能够很好地从定性和定量方向，解释我们的实验事实及前人未能解释性的事实。

最后，我们还在 278.3nm 和 322.0nm 处用双波长法检测了反应过程中肾上腺素的消耗，

用线性回归的方法处理了实验数据，考察了各种因素对反应的影响，并与前面的结果进行了比较，从各种角度评定了两种方法的优劣。

肾上腺素的氧化 II

——自由基中间体的检测、结构及动力学

戴建波 白令君 张一宝 赵学庄

(南开大学化学系)
中心实验室

儿茶酚胺类物质广泛分布于人体的各个组织器官内，参与各种各样的生命活动。但其氧化过程中产生的半醌自由基却具有很高的生物毒性。肾上腺素、去甲肾上腺素、多巴是儿茶酚胺类中最重要的三种物质。结合前面的工作，用顺磁法考察肾上腺素在各种实验条件下的情况。

首先，我们考察了肾上腺素的半醌自由基结构。肾上腺素自氧化过程中产生半醌自由基，但这一自由基寿命很短。我们在 $\text{pH} = 14$ 的强碱性介质中用流动法检测了半醌自由基的超精细结构，并用计算机对谱图进行了拟合。

其次，我们考察了 Cu^{2+} 催化下 H_2O_2 氧化肾上腺素的情况。在实验的 pH 值下 ($\text{pH} = 5 \sim 7$)，半醌的自由基寿命更短。为了能够进行检测，我们采用自旋稳定方法，即用反磁性的 Zn^{2+} 稳定自由基。实验发现：由于 Cu^{2+} 的存在，自由基的电荷密度减小，超精细结构消失。当用静态法检测时，还能检测到二级自由基的存在。为便于动力学考察，我们在同样的流动条件下，研究了各种因素对信号强度的影响，提出了产生自由基的机理及动力学行为。

最后，我们还对自由基信号随时间衰减的动力学行为进行了研究以及光化学产生自由基的情况。

氨基酸对 Belousov-Zhabotinsky 反应的影响

李同树 张义学 伍育忠

贾梦秋 赵学庄

(南开大学化学系)

我们研究了约20种氨基酸对于以邻菲罗啉亚铁离子为催化剂的 Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反应的影响, 按其影响可分为四类。①包括甘氨酸等烷基取代的天然氨基酸, 它们对 BZ 反应的影响不明显, ②包括胱氨酸等含硫元素的氨基酸, 它们使 BZ 反应振荡周期加长, 振幅加大, 寿命变短。③包括赖氨酸等吸电子基团的 α 氨基酸, 它们使 BZ 反应振荡周期缩短, 振幅减小, 寿命变短, ④包括酪氨酸, 它是一种很特殊的氨基酸, 可以代替丙二酸作为底物作用, 使 BZ 反应的化学振荡加强, 而其它氨基酸的作用都是使 BZ 反应的化学振荡削弱, 或无明显影响, 对各类氨基酸的作用作了简要的分析。

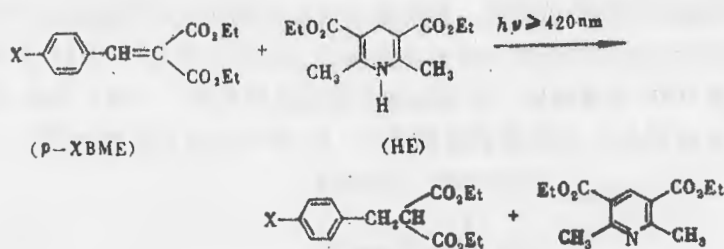
我们还研究了不同氨基酸代替丙二酸作底物, 在 Mn^{2+} 和邻菲罗啉亚铁离子混合催化剂作用下的 BZ 反应的化学振荡行为, 结果表明上述(2)与(3)类氨基酸大多数不易发生化学振荡, 而(1)类氨基酸和谷氨酸, 赖氨酸可以发生化学振荡, 但其振荡次数不多(一般小于5~6次)。天冬氨酸和酪氨酸可以发生较长时间的化学振荡。

辅酶模型化合物光还原反应动力学研究

许慧君 邓 刚

(中科院感光所 北京)

还原辅酶 NADH 的氢转移机理一般认为有两种方式: (1) a. 一步氢负离子转移; b. 多步的电子-质子-电子转移, 至今仍无统一解释。我们认为反应体系和条件的变化会导致反应机理, 尤其是反应的速度决定步骤发生变化。前文我们报道用 HE 为辅酶模型化合物, 光敏还原芳香硝基为单电子转移反应^[2]。本文选择 p-xBME 为底物, 在直接光照下, 研究取代基对反应速度的影响。



x	$k_x \times 10^5 (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\lg k_x/k_H \times 10^2$	$-E_R (\text{ev})$	$k_x^{\text{SET}} \times 10^{-10}$ ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\lg k_x^{\text{SET}}/$ $k_H^{\text{SET}} \times 10^2$
CN	4.12	4.12	1.22	1.73	1.88
Cl	3.81	0.79	1.48	1.68	0.73
H	3.75	0.00	1.59	1.66	0.00
CH ₃	2.76	-13.19	1.63	1.64	-0.34
OCH ₃	2.39	-19.56	1.65	1.63	-0.50

实验表明 p-xBME 消失与光照时间呈很好的线性关系, 其准一级反应速度常数 k_x 见表。 k_x^{SET} 为激发单态的 HE 将单电子转移给底物 p-xBME 的速度。可由 HE 的氧化电位及单态能量, 以及底物的还原电位由 Rehm-Weller 公式^[3] 计算得到。 $\lg k_x^{\text{SET}}/k_H^{\text{SET}}$ 对 E_R 作图, 得一直线。表明单电子转移是遵循线性自由能关系的。以 $\lg k_x/k_H$ 对 E_R 作图, 得两条直线。当 x 为 CN、Cl、H 时直线斜率为 -0.114; 相关系数 $r=0.994$; 当 x 为 H、CH₃、OCH₃ 时, 直线斜率为 -3.27, $r=1.000$ 。这与计算得到的单电子转移符合线性自由能关系有差别。表明光反应中不同的取代基导致反应速度决定步骤发生了变化。我们认为反应遵循电子-质子-电子分步机理。对吸电子的取代基, 电子转移较快, 质子转移为速度决定步骤。故由 H 到 CN, 底物电位变化 0.32 eV, 反应速度仅增加 1.10 倍。而有推电子作用的取代基时, 电子转移速度较慢, 为速度决定步骤。故由 H 到 OCH₃, 底物电位变化仅 0.06 eV, 而反应速度却下降 1.57 倍。可以预期当 HE 上四位的氢被氘取代后, 反应的动力学同位素效应会随取代基吸电子能力增加而增加。而对推电子作用的取代基时, 则不会很明显。这些工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] ATSUYOSHI OHNO BIOORGANIC CHEMISTRY 1986. 14. 70~96;
 [2] Hw-Jun Xu, Gang Dong. J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. 1987. 916,
 [3] R. A. Gase. TETRAHEDRON LETTERS, 1978. 42. 4033

水中邻苯二甲酸酯类化合物的 生物降解反应动力学

叶常明 田 康

(中国科学院生态环境研究中心)

内 容 摘 要

邻苯二甲酸酯类化合物是目前世界各地广泛使用的人工合成化学品,它的主要用途是作为各种塑料和橡胶的增塑剂。由于这类化学品的使用量大、传播面广,它们已成为全球性的环境污染物。本文在前人工作的基础上,应用改进了的鼓泡衰变实验装置,对五种邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯和邻苯二甲酸二辛酯)进行了水中生物降解反应动力学的研究,并对反应体系中的微生物群体进行了分离、鉴定、筛选,发现氮单胞菌属(*Azomonas*)是降解邻苯二甲酸酯类化合物的有效菌属。

研究表明,用鼓泡衰变实验装置对邻苯二甲酸酯类化合物进行生物降解反应动力学的实验研究是可行的,具有操作方便、重现性好等优点。在水中邻苯二甲酸酯类化合物的生物降解反应速率可以用一级反应动力学方程来描述,并满足 $\lg k_b = m \lg K_{OH} + C$ 的线性自由能关系式,式中 k_b 是反应速率常数, K_{OH} 是相应酯类的水解常数, m 和 C 是待定常数。

对研究结果分析发现,邻苯二甲酸酯类化合物在水中的生物降解反应速度,随着酯类分子量的增大而减小,并且在一定范围之内,随反应体系中无机介质营养盐含量的增加而增加。一般认为邻苯二甲酸酯类化合物在天然水环境中残留时间较长,是一类难以生物降解的化合物。但是本实验结果表明,通过人为的对细菌进行定向的筛选和培养,完全可以找到一种对该类化合物进行有效降解的细菌,即氮单胞菌属。该研究结果为邻苯二甲酸酯类化合物水环境行为的预测和含有此类化合物的废水处理提供了理论依据。

VO-β-二酮络合物与过氧化氢物

反应机理的研究

万学适 肖才斌

(华中师范大学化学系)

VO-β-二酮络合物, 如 VO(acac)₂ 和 VO(dbm)₂ 与过氧化氢物 ROOH 的反应动力学, 对络合物是一级反应, 对 ROOH, 在 ROOH 浓度大时为一级, 当 ROOH 浓度减小时为二级反应, 我们在动力学研究的基础上, 利用 UV/Vis、IR、¹HNMR 等仪器对上述反应进行了随时间的跟踪测定, 根据测定结果建议了反应机理。

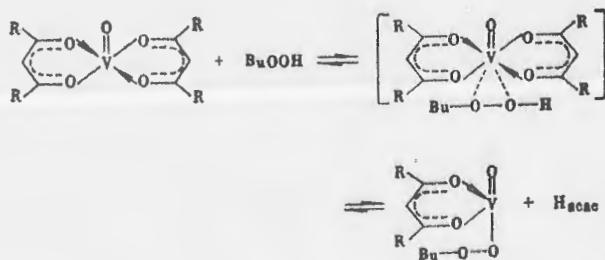
UV/Vis 谱, VO(acac)₂ 络合物的 b₂→e 跃迁的 658nm b₂→b₁ 跃迁 (即 d-d 跃迁) 的 575nm 两个吸收带, 在加入 t-BuOOH 后, 很快消失, 而在 477nm 出现新吸收带, 随时间延长, 此吸收带强度逐渐增大然后消失, 这是由于 t-BuOOH 在络合物空位上配位, 使 d-d 跃迁能增加, 最后 V⁴⁺ 变成 V⁵⁺。

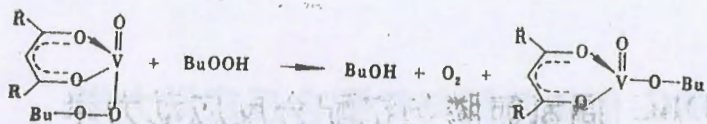
IR 谱, VO(acac)₂ 的 ν(V=O) = 995cm⁻¹ 的吸收峰, 在加入 t-BuOOH 后, 由于在 V 的轴向配位, 削弱 V=O 键, 所以位移至 960cm⁻¹, 同时出现了游离 Hacac 中酮式 C=O 的伸缩振动特征吸收峰 1709cm⁻¹, 说明配位基乙酰丙酮被置换下来。

¹HNMR 谱, 两反应物混合后, 出现了如下的吸收峰 δ = 1.27ppm 归属为 t-BuOH 的 CH₃ 质子, δ = 1.82ppm 归属为 t-BuOOH 的 CH₃ 质子, 此峰逐渐减小最后消失, δ = 1.33 和

1.38ppm 归属为 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{V}-\text{O}-\text{O}-\text{Bu} \end{matrix}$ 的 CH₃ 质子峰, δ = 1.44ppm 归属为 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{V}-\text{O}-\text{Bu} \end{matrix}$ 的 CH₃ 质子

峰, 说明 t-BuOOH 逐渐消耗, 同时生成 t-BuOH, 反应中经过生成 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{V}-\text{O}-\text{O}-\text{Bu} \end{matrix}$ 中间物的步骤。根据以上事实, 假设反应机理为





根据以上假设机理可推导出如下速率方程

$$r = \frac{k[\text{VO}(\text{acac})_2][\text{BuOOH}]^2}{1 + k'[\text{BuOOH}]}$$

当 $[\text{ROOH}]$ 很大时, $r = k/k'[\text{VO}(\text{acac})_2][\text{BuOOH}]$

当 $[\text{ROOH}]$ 很小时, $r = k[\text{VO}(\text{acac})_2][\text{BuOOH}]^2$

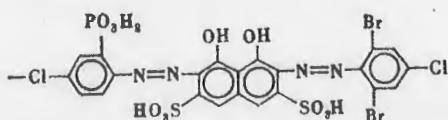
与动力学结果基本符合。

DBC-偶氮氯磷与钇配合反应动力学 的研究和机理的探讨

安从俊 林智信

(武汉大学化学系)

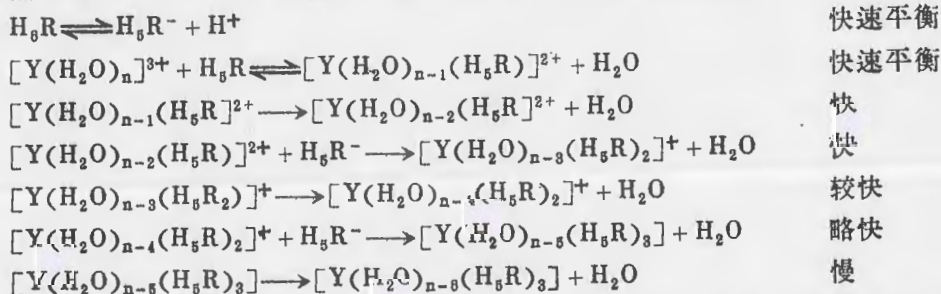
DBC-偶氮氯磷是我校新合成的优良稀土显色剂，其结构式为：



分子量为925.07，并带5个结晶水。本文研究了它的离解作用及其热力学参数。用PH电位法和分光光度法测得294K时离解常数为： $PK_1=0.349$ ， $PK_2=1.42$ ， $PK_3=3.31$ ， $PK_4=7.37$ ， $PK_5=10.2$ ， $PK_6=10.7$ 。由此算出其相应的 ΔG° ， ΔH° 和 ΔS° 。与钇配合反应生成兰色配合物， $\lambda_{max}=645nm$ 。在0.6N盐酸介质中用等摩尔连续变化法和平衡移动法测出：当试剂浓度增大时，其配合比由1:1变为1:2并达到1:3。

用速率动力学分析进行混合稀土中单一稀土的测定是一种有发展前途的分析方法，为此必须研究体系的动力学行为并建立速率方程。本文获得 DBC-偶氮氯磷与钇配合反应的速率方程为：
$$\frac{d[Y(OH_2)_{n-6}(H_5R)_3]}{dt} = k[Y(OH_2)_n]^{3+} \cdot [H_5R]/[H^+]$$

实验表明：在上述酸度下，溶液的离子强度（用 NaCl 调节）对反应速率基本上没有影响，控制溶液的酸度可以有效地抑制磷酸基上质子的离解，从而控制反应的速率，钇的半衰期 ($t_{1/2}$) 从几秒到十几秒。不同温度下测出的速率常数 k 对 $1/T$ 作图符合阿累尼乌斯线性关系，表现活化能为43.5KJ/mol 根据以上结果拟出如下可能的反应机理：



经稳态处理所得的动力学微分方程与上述实验的速率方程相吻合，说明了所拟机理的合理性。

超常价态过渡金属氧化还原反应动力学研究 I

—二过碘酸合银(III)氧化乙 = 醇和丙二醇-1,2

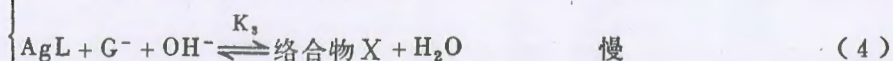
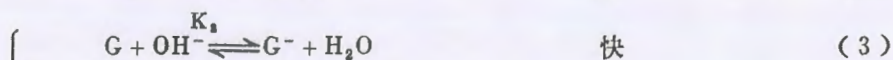
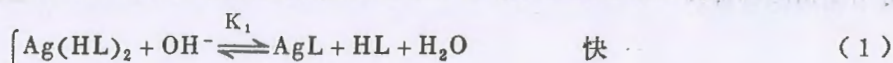
石铁生 梁惠花 王之朴

(河北大学 化学系)

本文用分光光度法研究了二过碘酸合银(III)在碱性介质中氧化乙二醇和丙二醇-1,2的化学反应动力学及机理。

实验结果表明：该反应对 Ag(III) 为一级，对乙二醇和丙二醇-1,2 也均为一级；因此，该反应的表现速率方程应为 $-\frac{d[\text{Ag(III)}]}{dt} = k''[\alpha\text{-二醇}][\text{Ag(III)}] = k'[\text{Ag(III)}]$ 。实验还发现：该反应对 Ag(III) 而言的准一级速率常数 k' 与溶液的 $[\text{OH}^-]^2$ 有直线关系； $1/k'$ 与配体浓度 $[\text{IO}_4^-]$ 也有直线关系。实验还证实：该反应是与两个羟基相联的 C—C 键的断裂，产物是相应的醛，本文还给出了相应反应的活化参数。

我们提出了由两组合有前期平衡的连串反应相互平行叠加而成的反应机理：



由这个反应机理出发，导出了能够圆满解释所有实验事实的速率方程

$$-\frac{d[\text{Ag(III)}]}{dt} = k'[\text{Ag(III)}] = k''[\alpha\text{-二醇}][\text{Ag(III)}]$$

其中
$$k' = \frac{k_1 + k_2 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^2}{1 + K_2 [\text{OH}^-]} \cdot \frac{K_1 [\text{OH}^-]}{[\text{HL}] + K_1 [\text{OH}^-]} [\text{G}]$$

$$k'' = \frac{k_1 + k_2 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^2}{1 + K_2 [\text{OH}^-]} \cdot \frac{K_1 [\text{OH}^-]}{[\text{HL}] + K_1 [\text{OH}^-]}$$

用分别改变 $[\alpha\text{-二醇}]$ 和 $[\text{IO}_4^-]$ 两种独立方法做出的 298 K 时的 k'' 值，对乙二醇来说分别为 6.03×10^{-2} 和 6.10×10^{-2} ，对丙二醇-1,2 来说分别为 8.48×10^{-2} 和 6.90×10^{-2} ，都比较吻合。分别由乙二醇和丙二醇-1,2 求出的 Ag(III) 配合物的前期平衡常数 K_1 分别为 1.24×10^{-2} 和 0.85×10^{-2} ，也比较接近。这些常数的一致性，有力地支持了我们所提反应机理的合理性。

超常价态过渡金属氧化还原反应动力学研究 II

—二过碘酸合银(III)氧化丙酮酸钾

石铁生 王之朴

本文用分光光度法对碱性溶液中二过碘酸合银(III)与丙酮酸钾的反应进行了动力学研究,确定了速率方程,并提出了相应的机理。

实验结果表明:反应对 Ag(III)是一级,对丙酮酸根也是一级。表现速率方程可写为:

$$-\frac{d[\text{Ag(III)}]}{dt} = k'[\text{Ag(III)}] = k''[\text{Ag(III)}][\text{CH}_3\text{COCO}^-]$$

其中 k' 为对 Ag(III)而言的准一级速率常数, k'' 为相应的二级常数。实验还发现: k' 随配体过碘酸根的浓度 $[\text{IO}_4^-]$ 的增大而减小,而在未加多余配体的情况下, k' 随溶液的 $[\text{OH}^-]$ 增大而增大。反应有明显的正盐效应。

我们提出了一个能解释全部实验事实的反应机理,并导出了符合数据规律的速率方程和给出了相应的常数。

多元醇混合物与二异氰酸甲苯酯

聚合反应的热动力学研究

李学同 骆文仪 郝晶祥

(北京工业学院六系)

8910321-2665

多元醇及其混合物与二异氰酸甲苯酯的反应是形成聚亚胺羧酸酯的基本反应。产品具有与金属粘结力强、耐寒性能好、机械强度高优点，本工作的目的是探索一个为聚合工艺提供设计参数的研究方法。

研究方法采用热导式自动量热计与红外光谱分析相结合，在测定反应焓的同时测定出反应的动力学参数 K 、 E 、反应完成程度及反应完成时间等的。

研究的多元醇为：甘油、端羟基聚醚、硝化纤维素、及前两种的混合物、三者混合物，以三组分混合醇为重点。醇与异氰酸酯按化学计量配比，温度范围：50~70℃，催化剂为乙酰丙酮铁。溶剂为三醋酸甘油酯。

实验证明热动力学方法对研究聚合反应过程是一个直观、简便的途径。本文所得结果有

1. 给出了典型的热动力学曲线，和各种条件下的 ΔH_m 、 K 和主反应完成时间。
2. 所得-OH与-NCO官能团反应的焓变为 $\Delta H_m = -93.60 \text{ KJmol}^{-1}$ ，与文献值相一致。

3. 按二级反应导出速率常数公式为：

$$k = \frac{KA \left(K\Delta x + \Lambda \frac{d\Delta x}{dt} \right)}{C_0(Ka^* - \Lambda\Delta x)^2}$$

(K 、 x 、 Λ 为仪器常数)由热动力学曲线初峰数据计算所得之 k 在 $\pm 15\%$ 范围内相符。三组分混合醇与TDI反应 k 的数量级为 $10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，与无溶剂时一元醇与异氰酸酯反应 k 的数量级相一致；实验数据结果的Arrhenius图为直线($r = -0.9972$)，表观活化能 $E_a = 47.91 \text{ KJmol}^{-1}$ 。

4. $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ 对初始反应的催化作用是有极限的，而在超过此极限的浓度下，对主反应完成时间的缩短仍可继续增效。在50~70℃间，催化剂浓度 $< 25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ，反应可在50~5小时内完成。

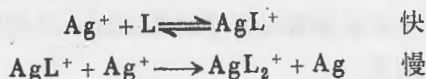
含氮大环配体诱导Ag⁺歧化反应动力学研究

陈一权 段晓峰 曲江

(四川大学化学系)

Ag⁺在通常情况下能稳定存在,但在含氮大环所形成的配体场作用下歧化成一般难以稳定存在的Ag²⁺。这是冠醚类化合物同金属离子作用的一个特殊性质。为此我们合成了含氮大环化合物5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(L)并使其与Ag⁺作用,探讨2Ag⁺+L→AgL²⁺+Ag歧化反应机理。

由于反应进行较快,采用停留法(stopped-flow)进行测定。在温度15~20℃,波长265~320nm,反应时间1000msec及30sec内,1:1甲醇水溶液里的Ag⁺与L反应进行跟踪。测定结果明显表现反应分二步进行,动力学曲线上明显反映出先快后慢两段。相应的反应速度常数数值相差两个数量级(k₁=(1.10±0.15)×10³升/摩·秒, k₂=10±4升/摩·秒),实验测得反应级数对Ag⁺和L均为1级。拟定如下反应机理



并采用停留法光散射技术,在相应条件下测定歧化反应求得k_散=14±1升/摩·秒,与相对慢反应符合,确认后一步过程存在。此反应动力学文献中未见报导。

水溶液中过渡金属离子与三苯甲烷类染料络合物形成的动力学

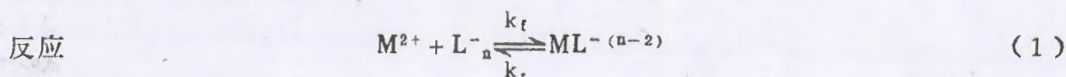
陈姚红 潘慰曾

(四川大学 化学系)

本文用停止流动法 (Stopper-Flow Technigoe)研究了25°C, 水溶液中 Ni(II)和 Co(II)与二甲酚橙(XO)和甲基百里酚蓝(MTB)形成络合物的动力学。

1. 在 PH=7.2的 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 缓冲溶液中, $I=0.1(0.1MKNO_3)$, Ni^{2+} 和 Co^{2+} 与二配体都形成1:1的络合物, 得到很好的反应曲线。

在假一级 $[M^{2+}] \gg [L^{-n}]$ 条件下,



遵从 Eigeu-Wilkins 机理, 而有

$$k_{obs} = k_f[M^{2+}] + k_r \quad (2)$$

关系。根据实验测得的 k_{obs} , 按(2)式计算出的络合物形成二级速度常数及逆反应速度常数见表1。

表1. 水溶液中 M^{2+} 与XO及MTB络合反应的 k_g 和 k_r 值
(25°C, PH=7.2, I=0.1)

体系	k_f ($m^{-1}sec^{-1}$)	k_r (sec^{-1})
$Ni^{2+} + XO$	1.2×10^4	2.5
$Co^{2+} + XO$	1.2×10^6	2.0
$Ni^{2+} + MTB$	3.5×10^8	1.3
$Co^{2+} + MTB$	5.9×10^6	6.0

2. 观察了 SDS 胶束存在下, 上述反应的动力学规律。结果表明: 上述反应均具有与水溶液相同的动力学机理。

表2. SDS胶束水溶液中, 上述二反应的 k_f 值
(25°C, PH=7.2 [SDS]=0.02m)

体系	k_g ($M^{-1}sec^{-1}$)
$Ni^{2+} + XO$	5.3×10^8
$Co^{2+} + XO$	1.0×10^8
$Ni^{2+} + MTB$	2.3×10^8
$Co^{2+} + MTB$	9.2×10^4

由于 SDS 胶束的带电表面造成的反应物浓度变化可根据多反应物在表面上与体相的分配估算出来。用计算得的表面浓度，按假拟模型，求出胶束表面区域络合反应的二级速度常数 k_f ，可得到与水溶液中一致的结果。

参 考 文 献

- [1] D. J. Henkin and K. H. Pymce, *Coordin. Chem. Rev.* 45 (1970)
- [2] M. Fisher, W. Knoche and B. H. Robinsen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 15 119 (1979)
- [3] 陈姚红 潘慰曾, 《分子催化》待发表。

十二钨酸络钴酸钾氧化胂、取代胂和 羟胺的动力学和机理

高明球 周本茂 夏培杰 任新民

(中国科学院感光化学所, 北京)

胂和羟胺的还原性是人们所熟知的, 对它的氧化机理也进行过颇多的研究, 提出过络合取代机理。在金属离子和某些弱配位的络合物作氧化剂时, 该机理是合理的, 但对于取代惰性的氧化剂, 如 $K_3Fe(CN)_6$ 等, 其在热力学和动力学上的合理性就值得怀疑。

$K_6Co(III)W_{12}O_{40}$ (下称记为 $Co(III)W$) 具有 Keggin 笼状结构, 中心离子 $Co(III)$ 处在四个 W_3O_{13} 原子簇组成的四面体空隙的中心, 尤其值得一提的是 $Co(III)$ 在这里是四配位的, 这在 $Co(III)$ 的络合物中是极少见的。 $Co(III)$ 被 $W_{12}O_{40}$ 深埋着, 难于与环境中的其它物质直接作用, 这决定了 $Co(III)W$ 的强的取代惰性, 不易被其它配体所取代, 也不与水分子发生氢原子交换。此外, $Co(III)$ 具有强的氧化性, $E_0^1 = 1.0V$ 。取代惰性的 $Co(III)W$ 和有一定络合能力的胂等之间的反应特性是本文所要研究的。

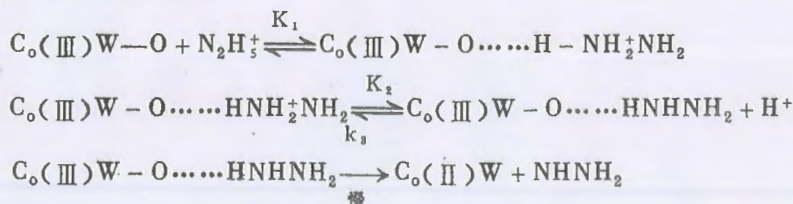
本文在 $HAc-NaAc$ 介质中研究了 $Co(III)W$ 氧化胂、不对称二甲胂和羟胺的反应, 得到了相应的动力学方程。本文还研究了离子强度、酸度、温度等因素对反应的影响, 计算了活化能、活化熵、活化自由能和活化焓。根据动力学方程, 氧化剂和还原剂各自的特性及胂和取代胂间的速率比较, 提出了氢键传递电子的氧化机理。

动力学方程为:

$$V = k \cdot \frac{[R]_T [Co(III)W]}{[H^+]}$$

式中 R_T 代表还原剂的总浓度。

提出的机理如下 (以胂为例):



后续步均为快反应。 $Co(II)W$ 是 $Co(III)W$ 的还原形式, 也很稳定。

QMS法研究反应动力学初探

邓希贤 李大珍 侯恩鉴 李 燕 赵淑芳

(北京师范大学化学系)

选择具有一种气体产物 i 的溶液反应作为研究对象, 使用 AGA-100 型四极质谱(QMS) 仪来跟踪检测反应在不同时间 t 时气体产物的浓度 x_i ; 推导出了各级反应的 x_i 对 t 的函数关系式, 从而找到了求取反应级数 n 与速度常数 k 的方法; 通过测定不同温度下的 k 值还可以求出反应的表现活化能 E_a 。

选择重氮盐 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 的热致水解反应作为例子, 用该法做了它的动力学研究, 求出 $3n = 1$ 和 $k = 5.41 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} (55^\circ\text{C})$ 及 $E_a = 8.05 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验表明, 所得结果与文献值一致, 用 QMS 法进行反应动力学研究是可行的。

对 QMS 法在检测过程中 x_i 值的变化规律做了说明, 指出了用该法进行动力学检测时的两点注意事项。

气固表面多原子分子振动能量传递机理的新解释

袁 伟

(清华大学化学系)

在固体表面存在予吸附层, 其解吸能为 E_d 。对稀薄的单分子反应气体, 若其反应阈能为 E_0 , 则在化学吸附量低时, 它的单次碰撞反应概率为

$$P_m = e^{-(E_0 - E_d)/RT}$$

而在化学吸附量高时为

$$P_d = \int_{E_0}^{\infty} g e^{-E/kT} dE / \int_{E_d}^{\infty} g e^{-E/kT} dE$$

其中 g 为分子能态简并度。

此假说已在环丁烯—金、环丁烯—石英、1-甲基环丁烯—石英、硝基甲烷—金、环丁烯—银和环氧丙烷—银体系中得到验证, 并且完善地解释了在飞行时间反应器中环氧丙烷—石英体系的实验结果。

所得结论如下:

(1) 化学吸附分子与固体表面的能量传递作用瞬间即达平衡, 其能量分布形式为

$$F_M(E)dE = \frac{1}{kT} e^{-E/kT} dE$$

(2) 解吸能 E_d 表征气固相互作用的强弱, 它对解吸分子的平均能量起关键作用。

(3) 气固表面分子能量传递效率随温度升高而减小的现象实质上是解吸分子能量分布形式随温度升高而变化的自然结果。如果废止以玻尔兹曼分布作参考标准, 则能量调节系数可大于1。

(4) 满意地解释了多相反应的表现活化能总比均相反应活化能低的实验事实。

(5) 单分子催化反应不是在表面上完成的, 而是在激活分子的自由飞行途中完成的。催化反应同它对应的纯化学反应的机理一致, 因此, 可将化学反应和催化反应置于同一观点下进行理论处理。

甲烷化表面反应动力学研究

吸附态物种基元反应动力学

姜炳南 黄世煜 曹更玉

刘伟成 林培滋

(中国科学院大连化学物理研究所)

在气—固表面反应过程中反应物分子首先吸附在表面上形成吸附态物种。后者继而相互反应生成多种表面吸附态原子、吸附态自由基、分子碎片和活化络合物等形式的中间物，些中间物又相互反应生成最终产物分子，本文中我们以 CO 吸附态物在金属表面上的甲烷化作为典型反应应用瞬态原位红外光谱方法从分子水平上研究表面吸附态物种的基元反应动力学阐明表面反应动力学的定量反应规律。

我们用瞬态原位红外和吸附方法测定了不同 CO 吸附态物种的消光系数和表面浓度；又联合质谱测出了 C_{ad} 、 CD_{ad} 、 CD_{2ad} 和 CD_{3ad} 等物种的相对浓度；并判辨了反应机理；由此提出了吸附态反应动力学方程，实验结果指出反应机理及动力学方程如下：



当 $m=1$,

$$\ln \left[\frac{A_u/A_t - 1}{A_u/A_v - 1} \right] = \frac{k_3 \sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} t \quad (1)$$

当 $m=2$,

$$\ln \left[\frac{A_u/A_t - 1}{A_u/A_v - 1} \right] - \frac{A_u}{A_u - A_t} + \frac{A_u}{A_u - A_v} = \frac{k_3 (\sqrt{K_H P_H})^2}{(1 + \sqrt{K_H P_H})^2} t \quad (2)$$

令

$$K_{11} = \frac{k_3 \sqrt{K_H P_H}}{H \sqrt{K_H P_H}} \quad (3)$$

$$K_{21} = \left(\frac{k_3 \sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} \right)^2 \quad (4)$$

则 $m=1$, $m=2$ 时,

$$K_{mi} = k_3 \left(\frac{\sqrt{K_H P_H}}{H \sqrt{K_H P_H}} \right)^m \quad (5)$$

式中, K_{mi} 为表观速度常数, A_u, A_t, A_v 为吸光度, k_3 为 (III) 的基元反应速度常数, P_H, K_H 为氢分本及吸附系数, 由 (5) 式得

$$\frac{1}{K_{mi}^{1/m}} = \frac{1}{k_3^{1/m}} + \frac{1}{k_3^{1/m} \sqrt{K_H}} P_H^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

由 (6) 式及实验结果求出 k_3, E_3, K_H, Q_H 值 (见表)。

表：基元反应Ⅱ的动力学参数

金属表面	Ni	Rh	Pd	Pt	Xr	Iv
CO 吸附态物种	桥式	线式	桥式	线式	桥式	线式
反应温度°C	170	180	280	330	330	325
k_3 (分 ⁻¹)	0.13	0.144	0.14	0.801	0.406	15.2
E_3 (KCal/mol)	26.7	22.5	40.0	34.1	37.0	39.5
K_H (atm ⁻¹)	0.059	9.87	1.8	0.316	1.22	0.0007
Q_H (KCal/mol)	24.0	24.0	26.7	13.4	21.0	10.2

甲烷化表面反应动力学研究—绝对反应速度理论在表面基元反应上的验证

姜炳南 黄世煜 曹更玉

刘伟成 林培滋

(中国科学院大连化学物理研究所)

自绝对反应速度理论问世以来,不少作者曾试图应用于表面反应,但由于误差大于一、二个数量级而不能得到很好发展。我们分析误差大的原因在于这些作者用形式动力学方法根据流相中(而不是表面上)的浓度函数关系而推算表面基元反应速度常数所致。为此我们用瞬时原位红外光谱直接观测的方法得到表面吸附态物种及其函数关系,提出甲烷化基元反应控制步骤为, $\text{CO}_{\text{ad}} + m\text{H}_{\text{ad}} \xrightarrow{k_3/E_3} \text{C}_{\text{ad}} + \text{H}_m\text{O}_{\text{ad}}$ (III) 通过实验求得(III)的基元反应速度常数 k_3 , 和活化能 E_3 。本文的目的是将由绝对速度理论所计算的速度常数与由实验所求出的基元反应速度常数相对比,考察两者是否相符。

按绝对速度理论:
$$k_3 = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-E_3/RT} \quad (1)$$

由所提出的甲烷化活化络合物的构形、振动频和配分函数,我们估算活化络合物的活化熵; $\Delta S_{\ddagger}^* = 14 \text{ Cal/mol, } ^\circ\text{K}$; 由实验得 $\Delta S_{\text{实}}^* = 7.6 \text{ Cal/mol, } ^\circ\text{K}$ 。由实验还求得了(III)的活化能 E_3 值。由于 $E_3 \gg \Delta S^*$, 所以 $\Delta H^* \approx \Delta E$ 。

由绝对速度理论,指前因子 $A_{3\text{计}} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R}$ 。 $A_{3\text{实}}$ 的实验值可由 $\ln \frac{K_3}{T}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的直线关系求出。结果指出 $A_{3\text{实}}/A_{3\text{计}}$ 以及 $k_{3\text{实}}/k_{3\text{计}}$ 的比值为 $10^{-0.17}$ 至 $10^{0.55}$ 。这些结果表明 A_3 和 k_3 的实验值与计算值的误差还小于 10^2 。鉴于 hk_3 分别为 10^{-27} , 10^{-16} , 而 $A_{3\text{实}}/A_{3\text{计}}$ 和 $k_{3\text{实}}/k_{3\text{计}}$ 比值为 $10^{0.55}$, 可以认为相符性良好,这样可以认为绝对速度理论得到了表面基元反应的验证。

表 A_3 、 k_3 的理论计算值和实验值

反应体系	表面	反应温度 (OK)	E_3 (Kcal/mol)	$A_{3\text{计}}$	$A_{3\text{实}}$	$A_{3\text{实}}/A_{3\text{计}}$	$k_{3\text{实}}/k_{3\text{计}}$
$\text{CO}_{\text{桥}} + \text{H}_2$	Pd	570	37.3	2.1×10^{11}	7.6×10^{11}	$10^{0.55}$	$10^{0.55}$
$\text{CO}_{\text{桥}} + \text{D}_2$	Pd	570	37.6	2.1×10^{11}	1.4×10^{11}	$10^{-0.17}$	$10^{-0.17}$
$\text{CO}_{\text{桥}} + \text{H}_2$	Ni	563	26.7	1.6×10^{11}	3.3×10^{11}	$10^{0.31}$	$10^{0.31}$
$\text{CO}_{\text{桥}} + \text{H}_2$	Pt	631	39.0	2.5×10^{11}	9.0×10^{11}	$10^{0.55}$	$10^{0.55}$
$\text{CO}_{\text{线}} + \text{H}_2$	Pt	613	34.1	2.5×10^{11}	3.5×10^{11}	$10^{0.14}$	$10^{0.14}$

CF₂HCl 在金属表面上的反应动力学

任廉伟* 杜小洋** 穆国融 李长林***

(上海复旦大学物理二系)

我们研究了 CF₂HCl 在铂黑表面上的单分子反应, 在压力较高时为0级反应, 而压力较低时为1级反应, 这表明此反应为典型的催化反应。

用同样方法研究了 CF₂HCl 在钨表面下的催化反应机理, 测得 CF₂HCl 在 W 及 Pt 表面上反应表观活化能基本相同, 分别为 119.7 及 118.8 KJ/mol, 而 CF₂HCl 均相反应的表观活化能为 233.5 KJ/mol。

实验结果表明: CF₂HCl 在 W 及 Pt 表面上的反应温度阈值、反应级数、表观活化能及反应产物均很相似, 说明 W 及 Pt 作为 CF₂HCl 分解反应的催化剂有相似的反应机理及性能。

最近, 我们测量了有外加气体(N₂)存在情况下的 CF₂HCl 的反应曲线, 发现 CF₂HCl 的分解率随外加气体压力的增加而增加, 我们仔细讨论了其机理, 这一实验结果对工业生产提供了一个改进现有工艺的可能性。

* 硕士毕业生, 现在华东师范大学。

** 硕士研究生。

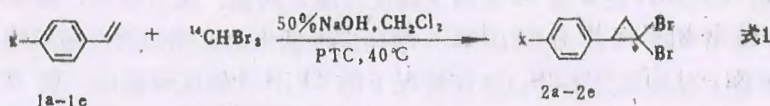
*** 本文联系人。

利用¹⁴C标记法研究取代苯乙烯与相转移催化产生二溴卡宾反应动力学 I

林守渊 王执中 陈耀焕 盛怀禹

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

我们曾应用 G.C. 定量研究了相转移催化产生的二卤卡宾与烯烃环加成反应动力学^[1]。本文应用合成的碳-14 标记溴仿^[2] 研究对位取代苯乙烯与二溴卡宾反应的相对速度常数 k_{rel}



a, x = Me, b, x = MeO, c, x = Cl, d, x = H, e, x = NO₂。

我们用两种烯烃与不足量的卡宾作用^[3], 按下述对数式或 Doering 提出的简化式^[4] 求得相对速度常数 k_{rel} 。

$$\begin{array}{ll}
 k_{rel} = [\ln M_1 / (M_1 - Y_1)] / [\ln M_2 / (M_2 - Y_2)] & \text{对数式} \\
 k_{rel} = Y_1 M_2 / Y_2 M_1 & \text{简化式}
 \end{array}$$

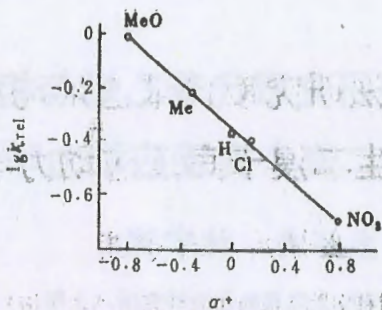
M 为反应前反应物摩尔数, Y 为反应后产物摩尔数

表1列举了以上烯烃与二溴卡宾反应的相对速度常数。根据 Brown 公式 $\lg k = \lg k_0 + \rho^+ \sigma^+$, 将相对速度常数 k_{rel} 的对数值对取代基特性常数作图, 可以得一条直线 (图1), 其线性相关数据如下, 对数式: 反应特性常数 $\rho^+ = -0.438$, 线性相关系数 $r = -0.996$; 偏差 $s = 0.03$ 。按简化式: $\rho^+ = -0.437$, $r = -0.998$, $s = 0.02$ 。这与我们用 G.C. 定量测定相同反应体系所得数据 $\rho^+ = -0.421$ 极为符合^[1]。

表1 对位取代苯乙烯与二溴卡宾反应的 k_{rel} a)

烯 I	1a	1b	1c	1d	1e	1e	
烯 I	1d	1d	1d	1d	1c	1d	
$k_{rel}^{\text{烯 I} / \text{烯 I}}$	对数式	0.42 ± 0.02	0.66 ± 0.05	0.41 ± 0.01	1.00	0.51 ± 0.02	0.21 ± 0.01
	简化式	0.44 ± 0.03	0.67 ± 0.04	0.42 ± 0.02	1.00	0.50 ± 0.01	0.21 ± 0.01

a). N₂₂₂ 催化。



参 考 文 献

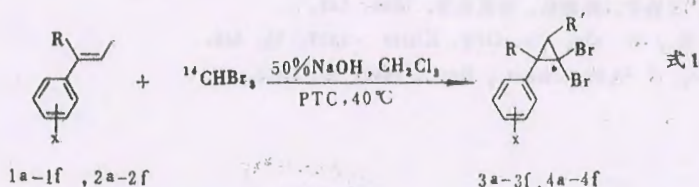
- [1] 盛怀禹, 林守禹, 王协中, 陈耀焕, 化学学报, 1986, 44, 431。
- [2] 盛怀禹, 林守禹, 王协中, 陈耀焕, 有机化学, 1986, 148。
- [3] Kostikov, R. R., et. al., Zh. Org. Khim., 1977, 13, 846。
- [4] Doering, w. v., J. Am. Chem., Soc., 1958, 80, 5274。

利用¹⁴C标记法研究取代苯乙烯与相转移催化产生二溴卡宾反应动力学 II

盛怀禹 林守渊

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文应用碳14标记方法测定了 α -芳代苯乙烯、 β -芳代苯乙烯与相转移催化产生二溴卡宾反应的相对速度常数 k_{rel} , 以观察反应中取代基电子效应:



1a-1f, 3a-3f, R = Ph, R' = H, 2a-2f, 4a-4f, R = H, R' = Ph.

1a-1f(α -芳代苯乙烯)以及 2a-2f(β -芳代苯乙烯)与二溴卡宾反应的 k_{rel} 值分别列于表 1 及表 2 中。

表1 α -芳代苯乙烯与二溴卡宾反应的 k_{rel} (a)

烯 I		<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>1e</u>	<u>1a</u>
x =		p - Me	m - Me	H	p - MeO	m - Cl	m - CF ₃
烯 I		<u>1d</u>	<u>1d</u>	<u>1d</u>	<u>1d</u>	<u>1d</u>	<u>1d</u>
$k_{rel}^{烯 I / 烯 I}$	对数式	0.72 ± 0.06	0.64 ± 0.01	0.58 ± 0.01	1.00	0.47 ± 0.05	0.43 ± 0.01
	简化式	0.73 ± 0.06	0.66 ± 0.01	0.59 ± 0.01	1.00	0.49 ± 0.05	0.46 ± 0.01

a). 15-冠-5为催化剂

表2 β -芳代苯乙烯与二溴卡宾反应的 k_{rel} (a)

烯 I		<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>
x =		p - Me	m - Me	H	p - MeO	p - Cl	m - Cl
烯 I		<u>2d</u>	<u>2d</u>	<u>2d</u>	<u>2d</u>	<u>2d</u>	<u>2d</u>
$k_{rel}^{烯 I / 烯 I}$	对数式	0.71 ± 0.04	0.55 ± 0.07	0.47 ± 0.03	1.00	0.45 ± 0.02	0.37 ± 0.01
	简化式	0.73 ± 0.04	0.58 ± 0.01	0.52 ± 0.01	1.00	0.46 ± 0.02	0.39 ± 0.01

a). 15-冠-5为催化剂

用 Brown 式进行线性相关分析结果如下 (括号内为简化式值)

烯 烃	ρ^+	相关系数 r	偏差 s	n
α -芳代苯乙烯	-0.296(-0.376)	-0.997(-0.996)	0.01(0.01)	6
β -芳代苯乙烯	-0.391(-0.369)	-0.992(-0.993)	0.02(0.02)	6

我们会测得对位取代苯乙烯的 ρ^+ 值为 -0.438^[1], 其绝对值大于 α -及 β -芳代苯乙烯的 ρ^+ 值。这是由于 α 及 β 位上芳基的存在对反应过渡态的碳正离子都具有一定的稳定化作用, 致使反应有较小的取代基电子效应, 其中 α -芳代苯乙烯 ρ^+ 绝对值又小于 β -芳代苯乙烯, 这是由于 α 芳代苯乙烯中两个芳基同处一端, 它们对反应过渡态中的碳正离子稳定化方向一致, 从而使碳正离子稳定化程度要大于两个芳基分处两端的 β -芳代苯乙烯。

[1] 林守渊, 吴毓玲, 王执中, 盛怀禹 化学学报 (付印中)。

负活化能的研究

夏少武

(青岛化工学院)

对某些基元反应^[1-4], 由Arrhenius关系($\ln k \sim \frac{1}{T}$ 图)得正斜率, 根据Arrhenius对活化能的定义:

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

求得 E_a 为负值, 即

$$E_a < 0 \quad (2)$$

简单碰撞理论, 过渡状态理论对负活化能现象都不能解释, 只有按 Tolman 的活化能定义, 可以从统计角度进行说明。

分析具有负活化能的基元反应, 可以找到一般特征为: (i) 阈能或能垒很小, 几乎接近于零。(ii) 吸引型能垒, 平动能对反应影响较大, 激发函数, 随平动能增加急剧衰减。(iii) 中间络合物寿命长, 结构较紧密。

这些特征正反映了负活化能的本质, 由于生长寿命络合物, 相对来说络合物是稳定的^[5], 可以认为具有负活化能的基元反应, 并非是真的基元反应, 能够看成准基元反应, 其反应机理可以表示为:



由方程(3)可以导出方程式为

$$k = k_f \frac{k_p}{k_p + k_r} \quad (4)$$

k 是观测的速率常数。

由(4)式看出, 对于具有负活化能的反应, $k_p \gg k_r$ 是不可能的。仅当 k_p 与 k_r 比较接近或者 k_r 略大于 k_p 才有可能。这样可以把 $k_p + k_r$ 表示为

$$\begin{aligned} k_p + k_r &= \alpha k_r = \alpha \text{Arc}^{-\frac{E_r}{RT}} \\ &= \text{Arc}^{-\frac{E_r}{RT}} \end{aligned} \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式, 得

$$k = \frac{A_f A_p}{A_r} \left[1 - \frac{(E_f + E_p - E_r)}{RT} \right] \quad (6)$$

因为具有负活化能反应的 E_r 一般都比较小, 几乎接近于零。所以指数项主要由 $E_p - E_r/RT$ 来决定, 只有当 $E_r > E_p$ 才能得到负活化能。为了保证 k_r 与 k_p 很接近或 k_r 略大于 k_p , $E_p - E_r = |\Delta E|$ 的值不会很大, 这样才有可能由于指数前因子 A_r 比 A_p 大一二个数量级, 抵消 $E_r > E_p$ 部份。实验结果证明了这一点, 一般负活化能的数值小于 4KJ/mol 。 $A_r \gg A_p$ 表明, 平动能对中间络合物分解为反应物的影响, 大于对分解为产物的影响, 这正说明为什么平动能增加, 激发函数急剧衰减, 也找到了温度升高, 反应速率降低的原因。

参 考 文 献

- [1] M.T.Leu and W.B.DeMore, J.Phys.Chem., 82, 2049 (1978)
- [2] M.T.Leu, Chem. Phys. Lett, 61, 275 (1978)
- [3] C.J.Howard, J.Am.Chem.Soc.102, 6937 (1980)
- [4] 罗渝然、高益良, 化学通报, 10, 50 (1986)
- [5] R.D. Levine, R. B. Bernstein, "Molecular Reaction Dynamics" Oxford University Press 1974 (中译本 陶愉生译)

基元反应反Arrhenius现象过渡态理论图象

孙 华 斌

(解放军防化研究院)

速度常数对温度的依赖关系 $R = f(T)$ 是个重要的化学动力学理论和实践问题。每种速度理论均必须给出合理的解释。对于活化能为正值的 Arrhenius 型, 皆能给出合理的解释, 对于活化能为负值的反 Arrhenius 型, 则未能给出较圆满的解释。因此, 探讨基元反应中是否存在和如何解释反 Arrhenius 现象, 是个很有意义的问题。在分析文献实验事实的基础上, 认为存在具有反 Arrhenius 现象的基元反应。并运用过渡态理论和一定的假设给出了相应的理论图象。

基本假设 (1) 过渡态络合物与反应物分子的配分函数对温度有相似的依赖关系。(2) 振动自由度不激发或对过渡态熵影响可忽略。由量子统计力学可得到

$$\Delta S_{\ddagger}^{\circ} = -R \left[a_0 + \left(1 - n + \frac{f_{\ddagger}}{2} - \sum_{i=1}^n f_i / 2 \right) \ln T \right] = -R \left[a_0 + \left(1 - n + \frac{f}{2} \right) \ln T \right] \dots \textcircled{1} \text{ 式中}$$

$f = f_{\ddagger} - \sum_{i=1}^n f_i$ 为反应物分子形成过渡态络合物时失去的平动和转动自由度。 f_{\ddagger} 和 f_i 分别为过渡态络合物和反应物分子的自由度。 a_0 为由分子结构决定的熵常数。 n — 反应分子数

根据①式和过渡态理论可得到 $R = e^{-(a_0 + a_0)} \frac{R}{N_0 h T^{\frac{f}{2} - n}} e^{-E_{\ddagger}^{\circ} / RT} \dots \textcircled{2}$ 式中 E_{\ddagger}° 为过渡态能

垒。

对②式进行讨论, 可得到如下结论:

(1) 若 E_{\ddagger}° 较小, f 较大, 则温度对丢失自由度的影响超过对过渡态能垒的影响, $k = f(T)$ 呈反 Arrhenius 型。因此可称符合 Arrhenius 型的基元反应为过渡态能垒控制反应, 反 Arrhenius 型基元反应为过渡态熵控制反应。

(2) $n = 2$ 若反应为: 线型分子 + 线型分子 \rightleftharpoons [线型分子] $_{\ddagger}$ \rightarrow 或线型分子 + 非线性分子 \rightleftharpoons [非线性分子] $_{\ddagger}$ \rightarrow $f = 2.5$ $k = AT^{-\frac{1}{2}} e^{-E_{\ddagger}^{\circ} / RT}$ 即碰撞理论的微观图象。

(3) $n = 1$ 适合于吸附动力学。因吸附态 f 较大, 反 Arrhenius 可能更普遍。利用上述方法可测定出吸附态能垒, 推测吸附态构型。

(4) 若②式可知, 三分子反应和过渡态有序度较高的双分子反应呈反 Arrhenius 型的可能性更大这符合实验事实。如已研究的三分子反应多数呈反 Arrhenius 型。

(5) 可将②式化成 $\ln k + \left(\frac{f}{2} - n \right) \ln T = - \frac{E_{\ddagger}^{\circ}}{k} \cdot \frac{1}{T} + A$ 。……③利用线性优化方法,

确定最佳 f 和 E_{\ddagger}° 、这时 E_{\ddagger}° 为正值, 是过渡态的真正能垒。再据 $f = f_{\ddagger} - \sum_{i=1}^n f_i$ 可确定过渡态接近线型分子还是非线性分子。这样便可用宏观动力学方法测定过渡态能垒, 推测过渡态的构型。

热分析法测定对乙酰氨基酚的 分解动力学参数的研究

武凤兰 艾立成 苏德森

(沈阳药学院物理药学研究室)

本论文采用差热分析 (DTA) 与差动扫描分析 (DSC) 两种热分析法测定对乙酰氨基酚 (扑热息痛) 固体药物的分解动力学参数, 其热分解反应速率式可由下式表示:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n = Ae^{-E/RT}(1-x)^n \quad (1)$$

式中 k 为分解速率常数; x 为分解分数; A 为指前因子; E 为分解活化能; n 为反应级数。

1. 差热分析法: 根据 Kissinger 提出的 DTA 曲线峰形指数法确定了反应级数, 如表一

heating rate β (deg.min ⁻¹)	1	2	5	10
reaction order	0.457	0.332	0.342	0.366
average value	0.374			

根据不同升温速度 (β) 与对乙酰氨基酚的 DTA 曲线峰温值 (T_m) 数据, 以 $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 进行回归, 得直线方程式为:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = 12.67 - 14121.85 \frac{1}{T_m} \quad (2)$$

相关系数 $|r| = 0.9987$. 由 $d \left(\ln \frac{\beta}{T_m^2} \right) / d \left(\frac{1}{T_m} \right) = -E/R$ 求得此固体药物分解活化能

$E = 117.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 6.60 \times 10^7 \text{ S}^{-1}$.

2. 差动扫描分析法: 根据固体药物热分解反应热量变化与反应分子数的变化成比例的关系求出不同温度下的分解分数 x , 代入以下固体热分解动力学方程式

$$\lg \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{(1-x)T^2} \right] = \lg \left[\frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

当反应级数 n 选取为 0, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 等代入 (3) 式, 是以 $n = \frac{1}{3}$ 时, 线性关系为最好。所

得数据如表二

No.	Correlation extent	Equation	Correlation coefficient	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
1	0.080~0.968	Y = 4.654 - 6025X	0.9989	115.37	5.70 × 10
2	0.061~0.963	Y = 5.184 - 6301X	0.9993	120.64	2.02 × 10 ⁸
3	0.052~0.964	Y = 5.127 - 6226X	0.9982	119.12	1.75 × 10 ⁸
Average				118.38	1.45 × 10 ⁸

3. 两种方法结果比较

Method	Reaction order	E(kJ.mol ⁻¹)	(As ⁻¹)
DTA	$\frac{1}{3}$	117.41	6.60 × 10 ⁷
DSC	$\frac{1}{3}$	118.38	1.45 × 10 ⁸

用伯恩斯坦多项式拟合反应曲线

王 辉 明

(湖南大学化学化工系)

在研究化学反应动力学时,以C代表反应物浓度,若观测值为浓度对时间的离散函数 C_t , $t=0,1,2,\dots,N$,则存在着如何求取任一时刻的浓度以及 dc/dt 的问题。一种最普遍的方法是采用一条带参数的曲线对观测点进行拟合逼近。从反应动力学的物理意义可知,对于很大一部分化学反应而言,在反应过程中的任一时刻,恒有

$$dc/dt \leq 0; \quad d^2c/dt^2 \geq 0 \quad (1)$$

用一般的基本初等函数拟合反应曲线,或由于参数太少难以满足逼近精度的要求,或由于在拟合区间可能出现不可预料的极值点或拐点而违背条件(1),因而给曲线拟合带来困难。

函数 $f(x)$ 在 $[a,b]$ 区间的M次伯恩斯坦多项式 $B_M(f,x)$ 是指下述变换:

$$B_M(f,x) = \frac{1}{(b-a)^M} \sum_{K=0}^M \binom{M}{K} f(x_K) (x-a)^K (b-x)^{M-K} \quad (2)$$

式中:

$$\binom{M}{K} = \frac{M!}{K!(M-K)!} = \frac{M \cdot (M-1) \cdots (M-K+1)}{K \cdot (K-1) \cdots 2 \cdot 1}$$

数学上已经证明, $B_M(f,x)$ 是关于 $f(x)$ 的保形变换。只要适当地选择点列 $f(x_k)$,使得由 $f(x_k)$ 所连成的折线在有定义的点满足条件(1),则经(2)式变换得到的 $B_M(f,x)$ 也会自动满足同一要求。

本文介绍了用伯恩斯坦多项式拟合反应曲线的一般方法。令

$$Z = \sum_{i=0}^N \alpha_i [B_M(f,x) - C_i]^2 \quad (3)$$

其中 α_i 为权函数, $f(x_k)$ 的取值范围是:

$$\begin{cases} C_0 = f(x_0) \\ C_N \leq f(x_1) \leq \frac{M-1}{M} \cdot (f(x_0) + C_N) \\ \vdots \\ C_N \leq f(x_k) \leq \frac{M-K}{M-K+1} (f(x_{k-1}) + C_N) \\ \vdots \\ C_N = f(x_M) \end{cases} \quad (4)$$

很容易证明:由(4)式定义的点列 $f(x_k)$ 所连成折线在有定义的区域是满足条件(1)的。因此问题就转化为在条件(4)的约束下求 z 的极小值。以 z 取得极小值时所对应的一组 $\min Z(f(x_k))$ 来计算 $B_M(f,x)$ 在任意点的函数值及其导数。这个问题在数学上称为最优化计算问题,其具体计算日程是比较繁杂的。编制程序后在计算机上运行,就能很快得到运算结果。

本文讨论了离散点列 C_t 与条件(1)的关系, M的取值对逼近精度的影响以及若干简化计算的方法。本文认为这一方法可望成为一种拟合反应曲线的标准方法,成为研究化学反应动力学的有力工具。本文最后给出了计算实例。

热力学耦合反应的动力学条件及其它

李如生

(清华大学 化学系)

如果一个反应系统中某些反应的自由能变化远小于零,则系统中另外一些自由能变化大于零而不能单独自发进行的化学反应有可能变得可以自发进行。这种现象通常称为化学反应的热力学耦合。长期以来,许多人借助于化学反应发生热力学耦合的概念去解释化学和生物学中的许多现象。

最近我们从动力学的角度分析了化学反应发生热力学耦合的动力学条件。发现对于那些满足质量作用定律的化学反应,不管它们在化学计量学上是独立的还是相关的,热力学耦合根本不能发生。化学反应必须满足适当的动力学条件才可能发生热力学耦合。首先它们必须在动力学上是彼此相关的(比如涉及到某些共同的化学组份,包括过渡态中间活化络合物),其次,至少其中某些反应的宏观动力学并不遵循质量作用定律。这一结果说明,在化学反应的耦合问题上,热力学和动力学是互相关联的。由此可以得出一个推论,本来不发生热力学耦合的化学反应系统,通过适当改变那些能影响反应机理的动力学条件,有可能变得可以发生热力学耦合。具体的例子证实了这一点。本来并不发生热力学耦合的化学反应在引入了适当的催化剂以后,变得可以发生耦合。在这过程中,催化剂虽然没有改变系统的总的热力学函数(比如自由能)的数值,但可以大大改变系统的热力学行为。由此可以得出一个结论,催化剂并不总象人们通常认为的那样,仅仅起改变化学反应速度的作用。在适当条件下催化剂还可以改变化学反应的热力学行为(如反应方向)。也就是说,催化剂不仅是化学反应的一个动力学因素,它还可以起到热力学因素的作用。在许多生物化学反应中,生物催化剂(酶)很可能就起到这两者的作用。

反应 $O(^1D_2) + H_2 \rightarrow OH(^2\Pi) + H$ 的势垒的理论研究

谢代前 唐教庆

(吉林大学理论化学研究所)

本文利用GUGA—CI方法研究了 $O(^1D_2) + H_2$ 反应的夺取和插入分解机制的势垒,对于夺取通道,势垒位于 $r_{O-H} = 1.519 \text{ \AA}$ 和 $r_{H-H} = 0.792 \text{ \AA}$ (r_{O-H} 是O原子到较近的H原子的距离, r_{H-H} 是两个氢原子间的距离),势垒相对于反应物 $O(^1D_2) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ 的能量高为 5.54 kcal/mol 。在插入分解通道上没有势垒,另外还计算了从夺取通道的过渡态(即势垒)激发的四个较低的激发态能量。

在低能量下,由于势垒的存在夺取通道是封闭的,插入分解机制控制这个反应。在高的碰撞能量下,两种机制都可能发生。

光加成生成亚硝基甲醇机理的 *ab initio* 和 CI 研究

于建国 刘若庄

(北京师范大学 化学系)

亚硝基甲醇 [$\text{CH}_2(\text{NO})(\text{OH})$] 是近来才在低温氩介质中, 由窄带光照射甲醛 (CH_2O) 和亚硝酰 (HNO) 的氢键络合物而生成的^[1]。由生成产物的红外光谱知, 亚硝基甲醇有顺式和反式两种异构体^[2]。基于实验现象, Müller 等提出了 CH_2O 和 HNO 在低温惰性介质中光照生成亚硝基甲醇的两种可能的机理^[1, 2]:

1. 激发氢键络合物的 $\text{HNO}(\lambda_{\text{EXC}} \geq 645\text{nm})$ 和 $\text{CH}_2\text{O}(\lambda_{\text{EXC}} = 345\text{nm})$ 都生成反式亚硝基甲醇。继续用 $\lambda_{\text{EXC}} \geq 645\text{nm}$ 的入射光照射, 反式异构体光异构化为顺式。

2. 使用入射光 $\lambda_{\text{EXC}} \geq 645\text{nm}$ 或 $\lambda_{\text{EXC}} = 345\text{nm}$ 分别生成顺式和反式亚硝基甲醇。

以上的两种机理解释都同现有的实验现象不矛盾, 因此有待于进一步的理论和实验的机理研究对以上的两种解释做出判断。

在这篇文章中, 我们用 RHF 和 ROHF MO *ab initio* 方法, STO-3G 基组, 优化求得了 HNO 、 CH_2O 和反应产物——顺式和反式亚硝基甲醇的 S_0 、 S_1 和 T_1 态的平衡几何构型, 及这个光反应的 S_0 、 S_1 和 T_1 态的过渡态, 并首次将 Fukui 提出的内禀反应坐标 (IRC) 理论引入了光反应和激发态的研究, 求出了该光反应体系的 S_0 、 S_1 和 T_1 态的 IRC。由求出的 IRC 的形状可看出, S_1 和 T_1 态在到达过渡态前, 有可能经系间交叉进入基态, 这样有效降低了体系的位垒, 并且不管是 S_0 , 还是 S_1 和 T_1 态, 都只能得到反式产物。

使用基于图形酉群理论 (GUGA) 的 CI 方法求得的该反应的正向位垒分别为 72.7 (S_0)、63.8 (S_1) 和 67.8 (T_2) kcal/mol。计算的反应物和产物的激发能与实验值亦十分接近。我们的计算明确支持了 Müller 等基于实验研究提出的两种机理的第一种。

参 考 文 献

[1] R.P.Müller, J.R.Huber, J.Phys.Chem., 87, 2460(1983)。

[2] R.P.Müller, J.R.Huber, H.Hollerstein, J.Mol. Spectrosc., 104, 209(1984)。

原子——分子散射的 GES 理论

张庆则 丁世良 邓从豪

(山东大学理论化学研究室)

ES (Energy sudden) 和 IOS (Infinite Order Sudden) 理论在研究原子——分子的非弹性散射及反应散射方面所取得的成功, 促使人们进一步探讨对Sudden理论的修正, 修正的目的有两个: 一, 适于处理较低能量的原子——分子散射, 二, 克服Sudden理论在处理阈能散射时所遇到的困难。从原子——分子散射的物理过程来看, 对Sudden理论的改进必须体现和反映出分子内部运动对散射的影响。我们正是基于这种考虑, 从原子——分子散射的

Lippmann—Schwinger 方程出发: $|\varphi_{k_i, n_i}^+\rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\frac{i\eta}{E_i - H + i\eta} \right] |\varphi_{k_i, n_i}\rangle$ (1)

G^+ ($G^+ = \left[\frac{i\eta}{E_i - H + i\eta} \right]$) 是Green算子, 注意到在能散射时:

$$|H_k^0 - w_i| \cdot \frac{1}{|\varepsilon_i - T_r - V|} \approx \Delta t / \Delta z < 1$$
 (2)

(H 是散射体系总哈密顿算子, E_i 为总的散射能量, T_r 是原子相对运动的动能算子, ε_i 为原子入射的动能, H_k^0 是分子的哈密顿算子, w_i 为分子的内能]。

利用: $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ ($|x| < 1$) (3)

对 Green 算子进行适当的数学处理我们得到了原子——分子散射的GES(Generalized Energy Sudden) 理论的散射振幅的明确数学表达式:

$$f_{fi} = -\mu/2\pi\hbar^2 \langle x_{nf} | \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} [-(H_k^0 - w_i)]^j d_j/d\varepsilon_i^j T^*(\varepsilon_f, \varepsilon_i; R) | x_{ni} \rangle$$
 (4)

其中: $T^*(\varepsilon_f, \varepsilon_i; R) = \langle \phi_{kf} | V \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\frac{i\eta}{q_i - T_r + i\eta} \right] | \phi_{ki} \rangle$ (5)

(V 代表相互作用势, $|\phi_{ki}\rangle$; $|\phi_{kf}\rangle$ 分别是原子散射前, 后的波函数, $|x_{ni}\rangle$; $|x_{nf}\rangle$ 分别是分子散射前, 后的波函数)。

(4) 式右端第一项 ($j=0$) 实质代表Sudden近似下的散射振幅, 但它含有原子散射前, 后的能量 ε_i 及 ε_f , 因此更适于处理阈能散射问题。而其余各项 ($j=1, 2, 3, \dots$) 却反映了分子内部运动对散射振幅的贡献。最后列出了简单的数值计算结果。

烷烃卤素自由基取代反应的经典轨迹计算

陈更新 曾宗浩 孙家钟

(吉林大学理论化学研究所)

如何用较为简单的微观反应动力学计算再现化学反应中的规律性,从而为理解反应机理及反应活性提供帮助,是微观反应动力学研究应该解决的问题之一。为最终达到这一目的,本文尝试对烷烃的卤素自由基取代反应提出一个数学模型,用半经典轨迹法计算反应的相对速率,以比较各种因素对反应速率的影响。

采用“反应路径哈密顿”的基本思想,把参与反应的分子体系分为三部分。(a)发生化学反应的活性部分;(b)与活性部分有相互作用的部分;(c)基本上与反应无关的部分。对(a)用 $AB+C$ 三体模型近似,在对反应路径作出假定之后,把这部分的动能分为平行和垂直于反应路径的两部分。对位能也作相应处理,在反应路径上的位能采用具有位垒的模型位能,垂直于路径的方向则采用振子位能。对(b)采用偶合振子模型近似;并在位能中包括进与(a)的相互作用。除考虑其质量对体系运动的影响外,把(c)完全忽略。这样写出的哈密顿量与体系真实的哈密顿量在反应路径附近可以认为定性相符。模型中引进的各参数可以用实验值确定,并可以代表影响反应进程的各种因素。采用“反应路径哈密顿”的优点是:它在数学上得到了简化,而突出了各种物理因素的作用。

反应速率采用经典轨迹法计算,并比较在规定条件下不同反应的相对速率。对烷烃的卤素自由基取代反应可以再现下列实验规律:

- (1) 反应的活性次序;
- (2) 反应的选择性及其随温度的变化,等。

上述思想和方法还可以推广到其它的反应并建立包括较为广泛和更为复杂的化学反应的数学模型,使我们可以从理论上探讨反应过程中各种因素对速率常数的影响。

观察者——瞬时碰撞反应模型^①

韩克利 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文发展了一种简单的模型，用于解释碱金属与卤化物和氧化物反应：假设在可为鱼叉机理所描述的 $A + BC$ 反应中，反应前后 C 原子的速度不变，且 BC 间经历一超弹性碰撞，即 BC 间有快速的排斥能释放。 BC 分子的振动能为零，转动能为 E_r 。由此不难导出反应产物 AB 的振动能

$$E'_v \approx (1 - b^2/r_{AB}^2)E \sin^2\beta - \frac{1}{8} \left(\frac{6S^2}{r_{AB}^2} - \frac{b^2}{r_{AB}^2} \right) R \frac{m^2 B}{m^2 A} \cos^2\beta + A.$$

式中 E 为反应物碰撞能； $\cos^2\beta$ 为质量因子； S 为电子跳跃半径； b 为碰撞参数； R 为 BC 间的排斥能；而

$$A = E_r \cos^2\beta + \Delta D_0 - R \sin^2\beta - \left(\frac{r_{BC} m_C}{r_{AB} m_{BC}} \right)^2 \cos^2\beta E_r;$$

ΔD_0 是反应前后零点能之差。则产物的振动布居为

$$P(E'_v) \propto \int_0^\infty f(E) \left[\int_{\alpha(E)}^{\gamma(E)} b db \right] dE$$

式中 $\alpha(E)$ 、 $\gamma(E)$ 分别相应于振动能为 $E'_v + \frac{1}{2} h\nu_e$ 、 $E'_v - \frac{1}{2} h\nu_e$ 的碰撞参数； $f(E)$ 为碰撞能分布函数。

计算表明：最可几振动布居量子数由

$$B = A - \frac{3}{4} (S^2/r_{AB}^2) \frac{m^2 B}{m^2 A} R \cos^2\beta$$

确定，能量阈值

$$E_a \sim \frac{1}{8} \frac{w^2 B}{m^2 A} R \cos^2\beta$$

排斥能 R 越大，振动激发越小，平动激发越大；小碰撞参数产生高振动、低转动激发的产物；大碰撞参数产生低振动，高转动激发的产物。

利用此模型不仅能很好地解释 $\text{Ca}(^1S_0)$ 和 $\text{Ba}(^1S_0)$ 与卤代甲烷的反应，而且还能够解释当 Ca 原子被激发到 $3p$ 态时，反应 $\text{Ca} + \text{CCl}_4$ 的基电子态产物 CaCl 的振动布居几乎不变，而转动激发增加。根据此模型算出的反应 $\text{Ba} + \text{N}_2\text{O}$ 的能量阈值 $E_a \sim 0.03\text{eV}$ ，与实验得出的基本相符。

① 本工作是国家自然科学基金资助课题。

F + H₂体系的动力学共振的物理意义

吴大勇 王德胜 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

在通常的化学反应体系动力学的量子力学计算, 即Feshbach耦合方程

$$\begin{aligned}(E - H_{PP})P\psi &= H_{PQ}Q\psi \\ (E - H_{QQ})Q\psi &= H_{QP}P\psi\end{aligned}$$

的基础之上, 考虑了化学反应的电磁辐射因素之后, 即

$$\begin{cases} \{[E - E_i^b(1 - C_i(t))] - H_{PP}|i\rangle\}P\psi = H_{PQ}Q\psi \\ \{[E - E_j^b(1 - C_j(t))] - H_{QQ}|j\rangle\}Q\psi = H_{QP}P\psi \\ C_i(t) = \exp\left[\frac{g\pi}{C^{3/2}\mu h^{1/2}} \sum_{k=0}^{i-1} (E_i^b - E_k^b) \frac{g_i}{g_k} \langle \varphi_k | \nabla | \varphi_i \rangle t\right] \\ \psi = \sum g_n \varphi_n \end{cases}$$

在F + H₂体系的MS势能面上进行了物理一维的动力学计算, 得到的结果为F原子相对于H₂分子的初始相对平动能为1.73KCal/mole时, F + H₂体系出现了动力学共振。并分析了Neumark等人的1.84; 2.74; 3.42KCal/mole的前向散射数据, 认为1.84KCal/mole为H₂(V = 0, J = 0)到HF(V = 2, J = 1)的散射, 2.74KCal/mole为H₂(V = 0, J = 1)到HF(V = 2, J = 3)的散射, 3.42KCal/mole为H₂(V = 0, J = 2)到HF(V = 2, J = 3)的散射。

其物理图象为: 当F + H₂体系发生动力学共振时, H₂键打开和HF键形成是同时进行的。并不需要在反应势能面上构成一个所谓“束缚阱”。而且在分子束实验中, 必然获得前向散射, 而其向后散射为非动力学共振的结果。

分子间散射问题的李代数处理

——关于He+H₂系统在非反应情况下的振动能量传递

丁世良

(山东大学化学系)

易希璋

(山东大学光学系)

一、引言

自从Y. Alhassid与R.D. Levine提出利用李群方法处理有关反应动力学中的问题以来,目前已有一些工作。这种方法的特征是可以同时地得到相应系统的密度矩阵 $P(t)$ 与时间进展算符 $U(t, t_0)$ 的明显表达式。因此等价于求得了系统的波函数 $\psi(t)$ 及全部统计力学量。与通常的方法(例如,各种近似方法)相比较它的优点是不仅在原则上可以给出系统的精确解而且在某些情况下对于通常的方法存在困难时这种方法仍然是有效的,因此可以认为这是对通常计算方法的一种补充。它的缺点是对于某些给定的系统很难找出相应的动力学代数,并且当进一步利用这种代数导出 $G(t, t_0)$ 矩阵元时很难得到它们的封闭形式。

本文将以分子间散射问题为例,利用这种方法探讨He+H₂系统在非反应情况下振动能量传递。这是因为它可以充分地显示在李代数处理方法中的上述优点。

二、计算与结果

系统在相互作用表象中的相互作用哈密顿算符为

$$V_I(t) = -v_2^* a^+ - v_2 a + v_3^* a^{+2} + v_3 a^2, \quad (1)$$
$$v_2 = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-i\omega t} F_1, \quad v_3 = \frac{\hbar}{2\mu\omega} e^{-2i\omega t} F_2,$$

其中 a^+ 与 a 为产生与湮灭算符, μ 为系统的约化质量, ω 为振动角频率。 F_1 与 F_2 是由相应的经典方程确定的函数,它们都与散射角 $\theta = \theta(t)$ 相关。利用(1)可构造动力学代数 H_0 ,它含有下列子代数;

$$N(1); I, a^+, a.$$

$$H_4; I, a^+, a, a^+a.$$

并有 $H_4 = N(1) \oplus_s a^+a$ 。这里 \oplus_s 表示半直和

$$H'_4; I, a^+a, a^{+2}, a^2.$$

利用 H_0 可计算散射过程中系统的反应能量随时间的改变(即 $\langle |V_I(t)| \rangle$)及各种跃迁几率。

散射矩阵元的波包近似计算 I

——平动粒子在一维势垒的碰撞散射

王凯羚 江逢霖

(复旦大学化学系)

设一维运动的粒子在任一时刻的位置可由 δ 函数 $O(x)$ 来确定,粒子从 a 点($Q(x_a), t_a$)运动到 b 点($Q(x_b), t_b$)的几率幅,在量子力学中可用散射矩阵元 $\langle Q(x_b) | S | Q(x_a) \rangle$ 来表示。我们用Löwdin演化算子 u 的展开式来表示散射算子 S ,用波包函数来近似表示 δ 函数 $Q(x)$,通过计算散射矩阵元,即演化算子 u 的坐标表象矩阵元 $\langle Q(x_b) | u | Q(x_a) \rangle$,从而给出平动粒子在一维势垒的反射或透射几率幅。

对于在一方形势垒中做一维平动的粒子,其势垒的能值:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0 \text{ 或 } x > a) \\ V_a & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

体系演化算子 u 的展开式:

$$u = \begin{cases} \sum_k \exp(-i/\hbar E_k t) |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| & (x < 0 \text{ 或 } x > a) \\ \sum_k \exp[-i/\hbar(E_k + V_a)t] |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

粒子运动状态由波包函数 $\Psi(x, 0) = (a_0^2 \pi)^{-1/4} \exp[-x^2/2a_0^2 + iP_0 x/\hbar]$ 确定,则体系演化算子 u 的坐标表象矩阵元为:

$$\langle \Psi(x-x'') | u | \Psi(x-x') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (a_0^2/\pi)^{1/2} \exp\left[\frac{iP_k(x''-x')}{\hbar}\right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) \\ \times \left\{ \exp\left[-\frac{(P_k - P'')^2 a_0^2}{2\hbar^2}\right] \exp\left[-\frac{(P_k - P')^2 a_0^2}{2\hbar^2}\right] + \left[\exp\left(\frac{-i}{\hbar} V_a t\right) - 1 \right] I_1 I_2 \right\} dP_k$$

$$\text{其中 } I_1 = \int_{-x''}^{x-x''} \exp(-x^2/2a_0^2) \exp[i(P_k - P'')x/\hbar] dx$$

$$I_2 = \int_{-x'}^{x-x'} \exp(-x^2/2a_0^2) \exp[i(P' - P_k)x/\hbar] dx$$

我们分别改变波包位置,势垒能值和势垒厚度,对于矩阵元 $\langle \Psi(x-x'') | u | \Psi(x-x') \rangle$ 进行数值求积,计算了一系列粒子动能不同时的反散和透射系数,从反射和透射系数随粒子动能变化曲线中,可以明显地反映出在势垒能值附近一维平动粒子的量子隧道效应和量子共振效应。

N₂H₂脱氢反应和异构化反应的IRC解析

李学奎 程钰 孙家钟

(吉林大学理论化学研究所)

N₂H₂的异构体的热化学研究不仅在理论上而且在实验上都引起人们的重视。本文用IRC方法着重讨论了N₂H₂的脱氢反应机理,得到过渡态和IRC路径。对N₂H₂的各种异构化反应也进行了IRC路径解析,所得某些结果与用GVB-CI所得结果基本相符。

一、计算方法

为了既保证计算结果有较高的精确度,又便于比较,本文用ab initio程序IMSPAK进行了过渡态的几何优化和振动分析。基组选用4-31G,在全部计算中均用一次循环插值。

二、结果与讨论

本文计算的反应式为

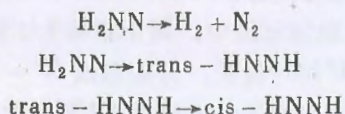


表1 N₂H₂各种异构体的优化几何参数

参 数	a	b	参 数	a	b
1. H ₂ NN (C _{2v} , 'A ₁)			2. trans-HNNH (C _{2v} , 'A ₁)		
r (N ₁ -H')	1.003 Å	1.002 Å	r (N ₁ -H')	1.011 Å	1.012 Å
r (N ₁ -H'')	1.003 Å	1.002 Å	r (N ₂ -H'')	1.011 Å	1.012 Å
r (N ₁ -N ₂)	1.24 Å	1.242 Å	r (N ₁ -N ₂)	1.224 Å	1.225 Å
∠ N ₂ N ₁ H'	122°15'	122.5°	∠ N ₂ N ₁ H'	110°28'	110.5°
∠ N ₂ N ₁ H''	122°15'	122.5°	∠ N ₁ N ₂ H''	110°28'	110.5°
3. cis-HNNH (C _{2v} , 'A ₁)			5. 过渡态: H ₂ NN→trans-HNNH		
r (N ₁ -H'')	1.02 Å	1.019 Å	r (N ₁ -H')	1.159 Å	1.158 Å
r (N ₂ -H''')	1.02 Å	1.019 Å	r (N ₁ -H'')	1.009 Å	1.008 Å
r (N ₁ -N ₂)	1.224 Å	1.224 Å	r (N ₁ -N ₂)	1.28 Å	1.279 Å
∠ N ₂ N ₁ H''	117°5'	116.1°	∠ N ₂ N ₁ H'	63°10'	63.4°
∠ N ₁ N ₂ H'''	117°5'	116.1°	∠ N ₂ N ₁ H''	122°12'	121.8°
4. 过渡态: trans-HNNH→cis-HNNH			6. 过渡态: H ₂ NN→H ₂ +N ₂		
r (N ₁ -H')	1.03 Å		r (N ₁ -H')	1.763 Å	
r (N ₂ -H''')	0.98 Å		r (N ₁ -H'')	1.003 Å	
r (N ₁ -N ₂)	1.22 Å		r (N ₁ -N ₂)	1.122 Å	
∠ N ₂ N ₁ H'	175°25'		∠ N ₂ N ₁ H'	121°26'	
∠ N ₁ N ₂ H''	179°50'		∠ H'N ₁ H''	58°20'	
∠ H''N ₁ H'	88°7'				

注: a为本文结果; b为J.A. Pople等用GVB-CI所得结果。

表2 N₂H₂各种异构体的总能量

SPECIES	SYM- METRY	ELECTRONIC STATE	HF/4-31G (a. u)	RELATIVE ENERGIES
H ₂ NN(1)	C _{2v}	¹ A ₁	-109.7997	8.3
trans-HNNH(2)	C _{2v}	¹ A ₁	-109.813	0
cis-HNNH(3)	C _{2v}	¹ A ₁	-109.700	8.7
TS(1-2)(5)	C _s	¹ A'	-109.667	91.5
TS(2-3)(4)	C ₁	¹ A	-109.736	48.3
TS(1-H ₂ +N ₂)(6)	C _s	¹ A'	-109.651	101.6

注：相对能级单位为千卡/mol。

由表1可见，我们求得的几何构型与用GVB-CI所得结果基本相符。还没有文献报导过H₂NN→H₂+N₂的过渡态(6)的几何构型和trans-HNNH→cis-HNNH的非平面构型的过渡态(4)。由过渡态(4)和(6)用IRC所得几何构型(1)，(2)和(3)的几何参数与用GVB-CI所得结果基本一致，由此可以推论过渡态(4)和(6)的几何构型也是可靠的。沿IRC各物理量的变化中，我们发现，在N₂H₂脱氢反应中，简正坐标S大于1.6以后H₂，N₂的键长不再明显变化，在过渡态键N₁H'和N₁H''同时拉长，开始形成H'-H''间的新的化学键。有趣的是，trans-HNNH和cis-HNNH都在高频率的振动模式上NH键收缩。

主要参考文献

- [1] Casewit, C.J. and Goddard, W.A., J. Am. Chem. Soc., 102, 4057 (1980).
 [2] Pople, J.A., Krishnan, R., Schlegel, H.B., and Binkley, J.S., Int. J. Quant. chem., 14, 545 (1978).

PO₂的基态与激发态结构、吸收与 发射光谱的ab initio和CI研究

冯文林 于建国 刘若庄

(北京师范大学化学系)

近来,许多实验研究都认为,氧同含磷化合物反应的化学发光来自于PO₂自由基^[1],并且,这是一个潜在的化学光源。Verma和McCarthy^[2]的闪光光解研究首次观察到了PO₂的吸收谱(在3115—2680 Å范围),并认为该光谱表示PO₂自由基的 $2^2B_2 \leftarrow \bar{X}^2A_1$ 跃迁。Fraser和Stedman^[3]得到的PH₃+O₂+O₃在3800—8000 Å的连续发射,观察到了在6000 Å处的PO₂的 $^2B_1 \rightarrow ^2A_1$ 的峰。Hamilton^[1b]对PO₂的激光诱导荧光谱(LIF)研究,结合Lohr^[4]的量子化学计算,提出PO₂的 $^2B_1 \rightarrow ^2A_1$ 发射峰的最大强度在4500 Å处。Hamilton的LIF实验还观察到了另外一个近连续的激发态,但由于缺乏进一步的理论和实验数据而难以指认。

要对PO₂的吸收和发射光谱,以及它的化学发光机理进一步了解,都有待于PO₂的其它更多激发态的详细数据。该文用量子化学UHF MO ab initio方法,用梯度法优化(STO—3G*)了PO₂的数个 2A_1 , 2B_1 , 2A_2 , 2B_2 , 4A_1 , 4A_2 , 4B_1 和 4B_2 态的平衡几何构型。使用这种较小的基组所得态的几何参数及相对能量与已有的大基组计算^[4](2A_1 和 $^2\Pi_u(^2B_1)$)及实验吻合较好。而该文优化出的其它激发态的平衡几何构型至今尚未见有理论计算的报导。该文还用基于图形酉群理论的CI(GUGA CI)方法计算了PO₂的基态和上述激发态的能量,给出了从基态到这些激发态的激发能,对已见于实验报导的从某些激发态到基态的发射能也进行了理论计算,并同实验作了比较。这些结果无疑对进一步了解PO₂的光谱,氧与含磷化合物的化学发光反应机理提供了线索。

参 考 文 献

- [1a] P.A. Hamilton and T.P. Murrells, J. Phys. Chem., 90, 182 (1986)
- [1b] P.A. Hamilton, J. Chem. Phys. 86, 33 (1987)
- [2] R.D. Verma and C.F. McCarthy, Can. J. Phys. 61, 1149 (1983)
- [3] M.E. Fraser and D.H. Stedman, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 79, 527 (1983)
- [4] L.L. Lohr, J. Phys. Chem., 88, 5569 (1984)

水分子的多光子激发

潘陆宁 丁世良 邓从豪

(山东大学化学系)

本文用二次量子化方法及 Coulter 的微扰理论, 讨论了水分子与激光相互作用时产生的多光子激发效应 (特别是双光子激发效应)。计算结果表明, 水分子的纯振动 Hamiltonian 可近似地写成如下形式:

$$H_{\text{mol}} = \sum_{i=1}^2 [\bar{\omega}(N_i)N_i - \varepsilon N_i^2] + Z_1 \cdot \sum_{i < j}^2 N_i N_j \\ + \sum_{i \neq j}^2 a_i^\dagger a_j \eta(N_i, N_j) + Z_2 \cdot \sum_{i \neq j}^2 a_i^\dagger a_i^\dagger a_j a_j \\ + \bar{\Omega}(N_i)B^\dagger B$$

其中 $\bar{\omega}(N_i) = \omega - \varepsilon - \left(\frac{\eta^2}{2\omega} + \frac{194\beta^2\gamma^2}{3\omega^3} \right) + 36\left(\frac{\beta}{\omega}\right)^2(\eta + \gamma) + g^2 G_i^N - h^2 H_i^N$

$$G_i^N = \left(\omega - \frac{4}{3}\Omega - 2\varepsilon N_i \right)^{-1}$$

$$H_i^N = \left(\omega + \frac{4}{3}\Omega - 2\varepsilon N_i \right)^{-1}$$

$$\varepsilon = \varepsilon + \frac{82\beta^2\gamma^2}{3\omega^3}$$

$$Z_1 = 24\left(\frac{\beta}{\omega}\right)^2 \left(3\eta + 3\gamma - \frac{28}{9}\frac{\gamma^2}{\omega} \right)$$

$$Z_2 = 2\left(\frac{\beta}{\omega}\right)^2 \left(5\gamma - 3\eta + 36\frac{\gamma^2}{\omega} \right)$$

$$\eta(N_i, N_j) = \gamma + 8\left(\frac{\beta}{\omega}\right)^2 \left(2\eta - \gamma - \frac{7\gamma^2}{3\omega} \right) (N_i + N_j + 1)$$

$$+ \frac{1}{6} [h^2(H_i^{N+1} + H_i^N) - g^2(G_i^{N+1} + G_i^N)]$$

$$\bar{\Omega}(N_i) = \Omega - g^2 G_i^N - h^2 H_i^N$$

我们利用水分子的力常数和 G 矩阵的矩阵元得到上面公式中的常数因子为:

单位: cm^{-1}

ω	Ω	β	δ	ϵ	γ	η	g	\hbar
3885.8	1749.4	-156.5	14.7	100.9	-52.5	6.38	76.2	179.6

包括激光场在内的体系的总 Hamiltonian 为:

$$H_{mf} = H_{mol} + H_{field} + H_{int} \quad (2)$$

其中 H_{mol} 就是(1)式, $H_{field} = \omega_F C^+ C$ 是激光场的 Hamiltonian, $H_{int} = \sum_{i=1}^2 V_{rad}(a_i^+ C + a_i C^+)$ 是分子和激光场之间的相互作用项。在计算时我们用的激光强度为 $1 \text{GW}/\text{cm}^2$, 频率范围为 $3470 \sim 3760 \text{cm}^{-1}$ 。最后, 我们在 3630cm^{-1} 和 3732cm^{-1} 附近分别得到了两个单光子跃迁峰, 在 3588cm^{-1} 、 3711.5cm^{-1} 附近分别得到了两个双光子跃迁峰。我们也得到了三光子跃迁峰, 但幅值比前二者小 10^{-20} 数量级。

碱土族二聚物激发态的理论和实验研究

高余铭 王雨三* 韩晓峰*

陈德棉** 陈俊德 刘 军

(中科院安徽光机所激光光谱学开放实验室)

碱土族二聚物分子具有亚稳的基态和许多稳定的激发态,这种性质有利于能量储存以产生可调谐激光,已引起各国学者的关注。

我们采用 *ab initio* UHF 方法在 FACOM M140 计算机使用 MO-LCAO-SCF 从头计算程序 MOLECULE 计算了 B_{e2} 和 Mg_2 分子的基态及激发态的电子结构和势能曲线。所用的基集是收缩高斯基集 $B_e(10s4p/5s2p)$ 和 $Mg(9s6p/4s3p)$ 。关于 B_{e2} 的计算给出基态和六个激发态的电子结构和势能曲线。 B_{e2} 基态 $^1\Sigma_g^+(KK(\sigma_g2s)^2(\sigma_u2s)^2)$ 是亚稳的,激发态 $B^1\Sigma_u^+(KK(\sigma_g2s)^2(\sigma_u2s)(\sigma_g2p)^1)$ 未见有过理论报导,我们的结果与实验相符。激发态 $A^1\Pi_u(KK(\sigma_g2s)(\sigma_u2s)^2(\Pi_u2p)^1)$ 与实验定性相符。其他四个激发态 $^3\Pi_u(KK(\sigma_g2s)(\sigma_u2s)^2(\Pi_u2p)^1)$, $^3\Sigma_u^+(KK(\sigma_g2s)^2(\sigma_u2s)(\sigma_g2p)^1)$, $A^1\Pi_g$ 和 $^3\Pi_g(KK(\sigma_g2s)(\Pi_u2p)^1)$ 未有实验报道,我们的计算结果与 Chales 等用 Slater 基计算大致相符。关于 Mg_2 的计算给出基态和六个激发态的结果。 Mg_2 基态 $X^1\Sigma_g^+(KKLL(\sigma_g3s)^2(\sigma_u3s)^2)$ 为亚稳态,与实验相符。激发态 $^1\Sigma_u^+(KKLL(\sigma_g3s)^2(\sigma_u3s)(\sigma_g3p)^1)$ 与实验大致相符。其他五个激发态 $^3\Sigma_u^+(KKLL(\sigma_g3s)^2(\sigma_u3s)(\sigma_g3p)^1)$; $^1\Pi_g$, $^3\Pi_g(KKLL(\sigma_g3s)^2(\sigma_u3s)(\Pi_u3p)^1)$; $^1\Pi_u$ 和 $^3\Pi_u(KKLL(\sigma_g3s)^2(\sigma_u3s)(\Pi_g3p)^1)$ 未有实验报道,我们的计算结果与 Stevens 等用 Slater 基计算的大致相符。

在自制的高温热管炉以高纯氩气作缓冲气体加热金属钙到 1050°C 获得钙蒸气。以 5320 \AA 脉冲激光泵浦,后向接收荧光谱,经单色仪、光电倍增管接收,Boxcar 处理,用 $x-y$ 记录仪记录。得到 Ca_2 绿带光谱。经计算分析,我们认为这是 Ca_2 的 $B^1\Sigma_u^+(^1s+^1p) - X^1\Sigma_g^+$ 跃迁。

* 哈尔滨工业大学

** 中国科学技术大学

甲酰氯异构化和光解通道的理论计算 ~从头算水平上的化学反应热力学平 衡常数和动力学速度常数的理论计算

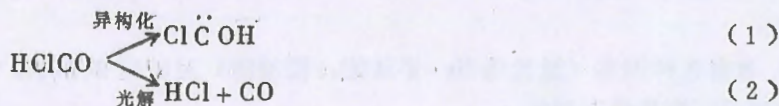
居冠之 陈德展 邓从豪

(山东大学, 理论化学研究室)

韩俊 刘若庄

(北京师范大学, 化学系)

用韩俊、刘若庄曾经得到的甲酰氯 HClO 及其光解、异构化的过渡态和产物的平衡几何构型、能量和谐振动频率等, 用自编程序计算了包括过渡态在内的各物质, 在 1 至 1000k 温度范围内的热力学函数, 反应的吉函变化、反应的吉函变化和平衡常数以及反应的速率常数和 A 因子等。进而分析了甲酰氯异构化和光解两通道的热力学可能性和动力学上的现实性。



计算结果: 在 1~1000k 温度范围内, 两个反应方向都是熵增的, 而吉函变化, 异构化是增加的, 光解是减小的, 故光解通道是自发的, 异构化则否。平衡常数 $k_2 \gg k_1$, 光解通道的转化率 α_2 在 90% 以上。在上述温度范围内, 两反应方向的 A 因子相差不到一个数量级, 而异构化的势垒较之光解的, 高出约 60KCal mol^{-1} , 速度常数 $k_2 \gg k_1$, 故光解是易于实现的通道。然速度常数不是太大, 可望甲酰氯有一定的寿命 ($\tau \propto k^{-1}$)。这些结果都与实验事实相符合。

从定量描述化学反应性观点看, 本文给出了, 如何利用分子轨道理论结果, 计算化学反应平衡常数和速度常数的范例。

激光诱导反应 $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{hw}} \text{CsH} + \text{H}$ 的轨线法研究

陆 靖 骆薇薇

(复旦大学·化学系)

碱金属蒸汽和氢气混和物在激光照射下生成碱金属氢化物的反应已引起人们广泛兴趣。 $(\text{Cs}^* + \text{H}_2)$ 体系是其中最典型的一个。

本文用 LEPS 函数拟合了 $(\text{Cs} + \text{H}_2)$ 体系的基态势能面, 并用 Light 方法估算了其激发态势能面的 LEPS 参数, 用 EHMO 方法计算了体系的偶极函数, 最后用包含辐射场的二电子态轨线法对体系的反应过程进行模拟, 得到如下结论:

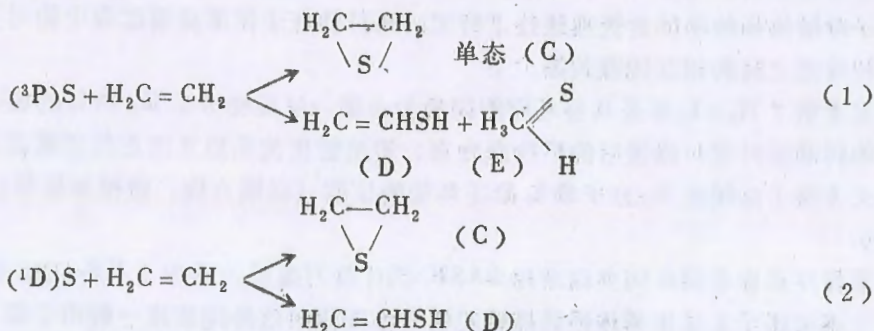
- 1) $(\text{Cs}^* + \text{H}_2)$ 反应体系在反应初始阶段处在电子激发态势能面上, 随着反应物分子的靠近, 体系由激发态势能面转向电子基态势能面, 最后的产物是电子基态的。
- 2) 轨线法结果表明, $(\text{Cs}^* + \text{H}_2)$ 反应可以只经过一次碰撞而形成产物, 即这是个一步反应机理。
- 3) 计算所得到的产物量子态 (电子态, 振动态) 分布和已有的实验现象及能量关系基本一致。
- 4) 考察各种因素 (激光场强, 平动能, 振动能) 对反应的影响, 可以发现, H_2 的振动能的增加对反应是最有利的。
- 5) 若反应中有 $V = 1$ 振动态 CsH 分子生成, 增大平动能将有利于检测到这些分子的存在。

合成环硫乙烷光化学反应的理论研究

于恒泰 沈尔忠 叶元杰 张 刚

(吉林大学理论化学研究所、长春)

Hawkins 等在研究紫外光解羰基硫时发现, 光解 OCS 会形成 1D 和 3P 态硫原子, 形成的硫原子与乙烯作用得不同产物:



反应(1)生成(C)为主, 生成(D)和(E)为辅。但反应(2)则生成(C)为次, 生成(D)为主。本文旨在解释反应产物差异的原因并预测环硫乙烷的激发态。

结果和讨论

(1) 分子构型, 用 Monstergauss 程序, 梯度法, UHF 和 3-21G 基优选了产物 (C)、(D) 和 (E) 的构型, 乙烯的构型取自 CID/6-31G* 优化的结果。

(2) 分子轨道相关图, 假定反应 (1) 生成产物 (C) 是一步反应, 用 MO 自然相关法和 Hoffmann 的 MO 相关法, 都证明这个反应是热禁阻和光允许的。从 $\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$ 体系(相距 3.5 \AA) 的 MO 图知 HOMO 和 LUMO 均为 S 原子的, 该体系的第一激发态相应于 S 的 P_x 和 P_y 间跃迁, 其中三态低于单态, 所以 S 的 (3P) 易与 C_2H_4 形成环硫乙烷。

(3) 反应位能面, 用改编的新引进程序 CI PGM 中的 STO-3G + CI(100 × 100) 计算了反应(1)生成产物(C)的低置激发态的位能面。分析反应位能面可得结论: 反应有两个三态面 3B_2 和 3A_2 和一个单态面 1B_2 可与形成稳定产物的 1A_1 面相交。由于三态面 3B_2 明显低的位能垒, 反应易在三态面上进行, 或说 (3P)S 与乙烯反应比 (1D)S 的容易, 产物(C)产量相应高。

(4) 环硫乙烷的低置激发态。实验上很难测定分子各激发态的能量。紫外光谱或 Koopmans 定理给出的是垂直电离能。我们用 4-31G + CI 计算了环硫乙烷的低置激发态并从化学直观说明了它的合理性。

双原子分子-双原子分子碰撞体系的准经典轨迹研究

冯大诚 居冠之

(山东大学理论化学研究室)

对于双原子分子-双原子分子 ($AB + CD$) 碰撞体系的动力学研究, 目前尚未见到精确的量子计算, 准经典轨迹法 (QCT) 模拟也较少。本文以 $H_2 + I_2$ 体系为例, 对双原子分子-双原子分子碰撞体系的准经典轨迹进行了研究, 其目的在于揭露碰撞过程中相对平动能、振动能以及转动能之间的相互转换关系。

本文考察了 $H_2 + I_2$ 体系具有不同的相对平动能, 反应物分子 H_2 和 I_2 的振动态为零而处在不同的转动态时进行碰撞后的产物态分布、能量转化关系以及选态传能截面。

本文考察了碰撞前 H_2 分子和 I_2 分子所处的位置 (碰撞方向、碰撞参数等) 对碰撞结果的影响。

计算程序系参考国外同类程序用 BASIC 语言改写而成, 适用于 HP-200 系列微机。

本文还绘制了上述体系碰撞轨迹的三维立体图象, 这种图象比一般用于描述经典碰撞轨迹的原子间距离与时间的对画图 ($R_{ij}-t$ 图) 可更直观地反映碰撞的空间过程。由于双原子分子-双原子分子体系共有六个原子间距, 不易在 $R_{ij}-t$ 图上看出体系的变化过程, 而三维立体图象则只有四根轨迹线。

F + ICl 反应动力学的准经典轨迹研究

——势能面及其对能量分配的影响

詹明生 周士康 邱元武

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室)

氟原子与氯化碘的反应是含有重原子的反应,其产物粒子数布居呈非统计分布,有可能作为新的化学激光体系。本文则用 Monte Carlo 准经典轨迹方法首次研究了该反应体系势能面的特性及其对反应产物能量分配的影响。发现络合物 FICl 的弯曲振动频率约为 62cm^{-1} 。早期的经典轨迹研究表明,势能面上位垒的位置对产物能量分配有很大影响。位垒越接近出口,产物振动激发则愈小。对于位阱情况则相反,产物振动能量随位阱位置沿出口方向移动而增加。在本文的研究中,位阱的位置和深度保持不变,发现势能面出口处与反应坐标正交方向的梯度越大,则产物平均振动能亦越大,而平均转动能及相对平动能则愈小。这说明反应产物能量分配不仅只取决于沿反应坐标势能曲面的形状,同时亦取决于在与之正交方向上势能面的特性。

$C_6H_5OH^+ \rightarrow C_5H_6^+ + CO$ 反应的势能面 的理论研究和 RRKM 统计分析

曹 阳 王友良

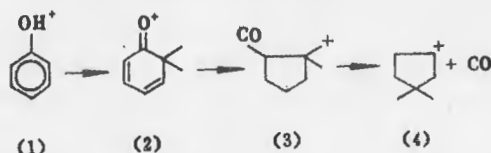
(苏州大学 化学系)

苯酚游离基分解产生 CO 的反应已成为一些反应动力学实验研究的主题。人们提出在分解产生 CO 之前, 苯酚游离基重排成为酮式结构, 即:



但是, 许多实验结果并未确定酮式重排结构的存在。最近 Baer 等利用光电子光离子共振 (PEPICO) 光谱研究了这一分解反应的动力学问题, 他们把实验结果同统计理论 (RRKM) 进行了比较, 得到了较为一致的结论。但是, 对过渡态的性质尤其是否涉及酮式结构的机理问题并未作出更好的解释。

本文利用量子化学的 MNDO 方法, 对 $C_6H_5OH^+$ 的势能面进行完整的分析, 确定重排物和过渡态的优化平衡几何构型, 得出反应途径, 从而利用 RRKM 统计理论计算反应的速率常数。全部的 MNDO 计算均选用标准参数, 对开壳层体系采用 UHF 和 3×3 CI, 并根据能量梯度法优化平衡几何构型。计算结果表明, 在分解产生 CO 之前, $C_6H_5OH^+$ 经过三个相应的过渡态和两个反应中间体, 包括以下的三步反应机理:



由此可得出反应的势能面和过渡态的性质。研究单分子反应的统计理论 (RRKM) 给出, 速率常数由反应物分子的能量所决定, 即:

$$k(E) = \sigma G^*(E - E_0) / (hN(E)) \quad (E \geq E_0)$$

对过渡态和反应中间体进行力常数分析, 进而得到用于 RRKM 计算的振动频率, 由此可得到各步反应的速率常数, 列于表 1 中。将本文的结果同 Baer 的实验相比较, 发现它们是一致的。从表中数据可知, 从苯酚游离基(1)到酮式结构(2)的过程是反应的决速步骤, 由于这是 H 的迁移反应, 所以在反应速率中起重要作用的是与反应物和过渡态结构有关的振动频率, 而不是活化能。

表1 RRKM 统计分析得到的反应速率常数

	反 应 步 骤			Baer 的结果
	1 \rightarrow 2	2 \rightarrow 3	3 \rightarrow 4	
k, s^{-1}	1.42×10^8	5.11×10^{10}	4.59×10^9	4.02×10^8
$k/k_{1 \rightarrow 2}$	1	3.60×10^2	3.23×10^1	2.83

多原子分子势能面拓扑行为的非经验的 量子化学研究. 小分子—苯（聚苯）体系

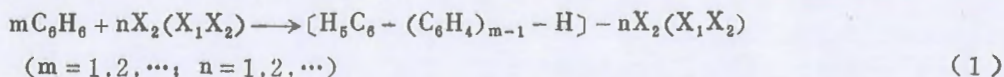
刘尚长 吴林友 于保强

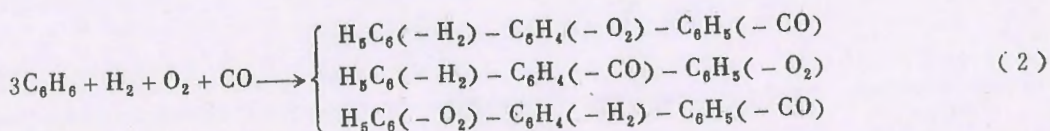
(辽宁大学化学系)

应用从头 Hartree-Fock 法研究了 H_2 , O_2 , CO 单个小分子, 及相应混合小分子和自由苯分子; 由苯单元 ($-C_6H_4-$) 构成的聚苯大分子相互作用势能和势能面, 考察了作用过程中势能面的不同拓扑行为, 得到了一系列很有意义的新鲜的势能面图象。当在平衡几何形态时, 保持苯环的平面骨架不变, 而每个小分子, 双分子和三分子可以垂直的或平行的方式, 和相应的苯环形成对称的或反对称的配合物形态, 得到了各体系的最低势能, 如下表所示:

体 系	分子间距 au	最低势能 千卡/摩
$C_6H_6 + H_2$ (垂直)	2.50	-0.61
$C_6H_6 + O_2$ (平行)	3.50	-0.06
$C_6H_6 + CO$ (平行)	4.00	-0.31
$H_5C_6 - C_6H_5 + 2H_2$ (垂直)	2.50	-0.62
$H_5C_6 - C_6H_5 + 2H_2$ (平行)	3.00	-0.01
$H_5C_6 - C_6H_5 + 2CO$ (平行)	4.00	-0.31
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2$ (垂直)	2.50	-0.62
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2$ (平行)	3.00	-0.02
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + O_2$ (平行)	4.00	-0.07
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + CO$ (平行)	4.00	-0.39
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2 - O_2 - CO$ (平行)	2.84	-0.32
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2 - CO - O_2$ (平行)	2.84	-0.51
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + O_2 - H_2 - CO$ (平行)	2.84	-0.19
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2 - O_2 - CO$ (垂直)	2.84	-0.26
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2 - CO - O_2$ (垂直)	2.84	-0.38
$H_5C_6 - C_6H_4 - C_6H_5 + O_2 - H_2 - CO$ (垂直)	2.84	-0.02

通过下面反应式:





对反应体系势能 E 作为 $r_{\text{H-H}}, r_{\text{O-O}}, r_{\text{C-O}}, r_{\text{Ph-H}_2}, r_{\text{Ph-O}_2}, r_{\text{Ph-CO}}, r_{\text{mpH-nX}_2} (X_1, X_2)$, 和 $r_{\text{mpH-n}(\text{H}_2-\text{O}_2-\text{CO})}$ 函数进行了一系列的计算将其结果作出势能面图, 围绕苯环面, 分别形成了明显不同的势能面区, 对于(1)反应式有 6 个区域, (2)反应式有 9 个区域。如对于 ph-H_2 体系, 垂直的比平行的等位线更为致密, 即引起电荷和能量的重新分布非常显著, 其它体系也有类似性。但对于(2)反应途径, 平行的比垂直的等位线更为致密。在相同几何形态下, 最低势能是苯环单元数目的函数, 氢分子体系的 $E_{\text{最低}}$ 随苯环数的增加稍稍增加, 其它体系均减小。链可以周期性的扩展, 对于探求可能存在的新 型配合物和 Fischer-Tropsch 反应的历程富有启发性的。

咪唑与单线态氧环加成反应的理论研究

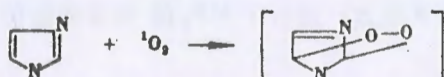
丁燕波 傅孝愿

(北师大化学系)

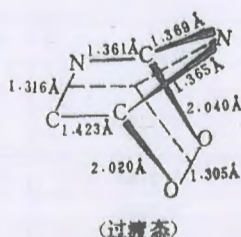
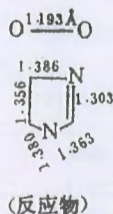
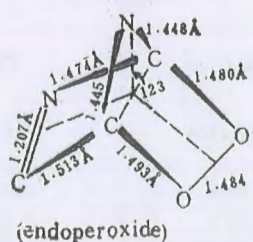
刘新厚

(中科院感光所)

本文用量子化学从头算方法详细地研究了咪唑环与单线态氧的环加成反应。咪唑环被单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 氧化, 这个过程对一些酶、核酸、细胞膜的生物活性丧失起着较大作用。许多实验表明反应的关键性步骤经过一个侧式桥环过氧化物 (endoperoxide), 即单线态氧以 1,4 加成的方式结合到咪唑环上。



实验上尚未捕获和检测到这个桥环过氧化物。本文用从头算法在势能面上获得了这样的过氧化物, 确证其存在。而且, 还在势能面上得到了以上反应的过渡态, 对反应机理进行了探讨。所采用的方法是能量梯度法, 优化时对体系的全部自由度进行。为了得更可靠的结果, 分别选用了 STO-3G, 3-21G, 4-31G 和 6-31G 五种不同的基组。不同的基组优化出的构型相差不大, 下面给出 6-31G 优化得反应物, 过渡态和产物的构型。



我们对过渡态还进行了振动分析; 用微扰相关方法作了相关能校正; 用统计力学方法计算了活化熵值。文中还讨论了活化能, 以及零点能, 相关能对活化能的贡献。对该反应, 零点能的贡献较小, 约 2%; 相关能的贡献较大。计算得的反应热为 140.39 kJ/mol, 正反应活化能为 69.55 kJ/mol (6-31G 结果), 逆反应活化能 140.39 kJ/mol; 正反应活化熵 $-162.29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ K}^{-1}$, 逆反应活化熵 $12.85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ K}^{-1}$ 。(STO-3G 结果)。从分析还可以看出: 单线态氧以协同方式加成到咪唑环上, 形成桥环过氧化物。

2-氢氧乙烯-1-氧自由基 (C₂H₃O₂)

质子转移反应的动力学研究

方德彩 傅孝愿

(北京师范大学化学系量化研究室)

1976年, K. Loth 等人曾用实验方法研究了2-氢氧苯氧自由基的质子转移反应, 得到该反应的活化能等动力学数据, 此过程的理论研究较少, 为此我们采用它的模型化合物: 2-氢氧乙烯-1-氧自由基 (L) 进行了量化研究, 找出了该过程的过渡态和 IRC, 主要过程描述于图 1 中:

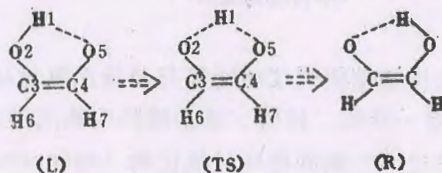


图1: 自由基 (L) 的质子转移过程

我们用3-21G 进行 Hartree-Fock SCF 能量梯度法优化得自由基 (L) 和 TS 的几何构型, 还用3-21G* (H₁ 中加入极化基 P 轨道) 进行了 MP₂ 能量梯度法优化, 以校正电子相关能, 得到的构型和总能见表 1。

此外, 我们用3-21G 作了振动分析 (包括平衡态和 TS), 根据所得数据, 可以知道该过程的活化熵 $-\Delta S^\ddagger = 16.05 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 过渡态的虚振动频率为: $2771.95 \text{ i cm}^{-1}$, 该过程位垒 (3-21G*/MP₂) 为 2.5 Kcal/Mol, 若假如质子转移的势能曲线满足抛物线条件, 那么可估计得隧道校正量 $Q_t = 19.9$, 即有大的隧道效应, 计算得出质子转移速度为 $7.40 \times 10^{11} \text{ S}^{-1}$, 即质子转移是很容易进行的。

表1: 自由基 (L) 和 TS 的构型参数及总能 (原子表号见图1)

	3-21G SCF		3-21G* MP ₂	
	自由基 (L)	TS (过渡态)	自由基 (L)	TS
总能 (a.u.)	-225.8961	-225.8518	-226.3033	-226.2994
H ₁ O ₂	0.9703	1.2576	0.9690	1.2593
O ₂ C ₃	1.3606	1.2974	1.3674	1.3373
C ₃ C ₄	1.3766	1.4007	1.4179	1.4239
C ₄ O ₅	1.2974	1.2974	1.2545	1.3373
O ₅ H ₁	2.2791	1.2576	2.0568	1.2593
H ₆ C ₃	1.0662	1.0656	1.0779	1.0789
H ₇ C ₄	1.0722	1.0656	1.0939	1.0789
$\langle \text{H}_1\text{O}_2\text{C}_3 \rangle$	110.37	86.80	103.75	89.27
$\langle \text{O}_2\text{C}_3\text{C}_4 \rangle$	121.46	110.40	116.86	110.28
$\langle \text{C}_3\text{C}_4\text{O}_5 \rangle$	119.92	110.40	119.27	110.28
$\langle \text{H}_6\text{C}_3\text{O}_2 \rangle$	114.67	122.63	116.31	122.12
$\langle \text{H}_7\text{C}_4\text{O}_5 \rangle$	120.74	122.63	123.53	122.12

键长为Å, 键角为度, 自由 (L) 为 C_s 对称, TS 为 C_{2v} 对称。

单分子分解成两个自由基反应的半经典统计方法

—关于“ $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ ”的研究

丁世良 王泽新 邓从豪

(山东大学化学系)

甲烷分解为甲基和氢原子已由几位作者用实验方法研究过了，得到了在高温下的频率因子和反应活化能，并总结出了一个计算反应速率常数的经验公式。

由于这是 C-H 键的断裂反应，在到达过渡态时键被拉得相当长，可以近似地认为这种活化络合物是由甲基和氢原子组成，再进一步把它认为是双原子分子，在热平衡时服从经典最可几分布，本文推导出了临界键长的分布函数并用它计算出临界键长的平均值。同时也计算出了活化能和频率因子，在高温时它们均与实验值相符，这就间接地证明了我们得到的临界键长也是正确的，因为活化能和频率因子均与临界键长密切相关。在低温时尚未发现实验工作报导，本文得到的数值有待实验证明。

临界键长在热平衡时的分布函数为

$$\omega = \frac{\mu}{Q\hbar^2} (3R_0^2 V' + R_0^3 V'') e^{-\frac{1}{kT}(V + \frac{1}{2}R_0 V')}$$

其中， R_0 是过渡态的临界键长， μ 为折合质量，配分函数是

$$Q = \frac{\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty (3R_c^2 V' + R_c^3 V'') e^{-\frac{1}{kT}(V + \frac{1}{2}R_c V')} dR_c$$

V 为体系的势能， $V' = \left. \frac{\partial V}{\partial R} \right|_{R_c}$ ， $V'' = \left. \frac{d}{dR_c} \left(\frac{\partial V}{\partial R} \right) \right|_{R_c}$ 。从上述临界状态的配分函数 Q ，可以计算出过渡态的各种热力学量。

从基态到过渡态的熵变来自三个方面的贡献：一是转动惯量的变化，一是对称性的变化，一是断裂的 C-H 键的贡献。得到由基态到过渡态的熵变以后，就很容易计算出频率因子。我们计算了从 300°K 到 1800°K 的不同温度下的数值。（数字结果及图表略）。

硅乙烯异构化反应的理论研究

居冠之 马万勇 邓从豪

(山东大学 理论化学研究室)

在从头算 SCF-3-21G 基组的水平上,研究了硅乙烯 (H_2SiCH_2) 等异构化为亚硅基甲烷 (SiHCH_2) 反应。计算了反应物、过渡态、产物的闭壳层电子结构的能量、经典势垒、谐振频率、零点能校正的势垒、异构化速度常数、A 因子以及异构化热力学函数改变量等。在 100—1500K 范围内 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, 即它是一个放热、熵增反应,热力学上能自发进行,反应物的转化率达 99% 以上。在同样的温度范围内, $\log A$ 约为 $12.0 \pm 0.14\text{S}^{-1}$, A 因子随温度变化不大;速度常数 $k(T)$ 由 100K 的 5.02×10^{-7} 变到 1500K 的 $6.37 \times 10^5\text{S}^{-1}$, 它随温度的升高而急骤增大。A 因子与前人从实验上估计值符合得很好。综合热力学、动力学计算数据,知高温对该反应有利,这个结论,在 $\text{MeHSiCH}_2 \rightarrow \text{MeSiCH}_3$ 异构化 (甲基无明显取代效应), 只在高温下才能进行的事实中,得到旁证。另外,对 $\text{H}_2\text{SiSiH}_2 \rightarrow \text{HSiSiH}_3$ 二硅烯异构化反应的计算也得到相似的结论,Newman 实验确实是在 1000K 以上完成的,得到直接证实。

同时还注意到,对这两个单分子异构反应说零点能校正使速率常数升高,如在 400K 时,零点能校正,使两个反应的速率常数都提高约一个数量级;热力学函数也因零点能的校正,发生不同程度的改变。这些结果都是文献上未曾见到的。总之,在从头算的水平上,对这种简单的单分子反应进行纯理论计算,预言其反应性,似乎可说还是成功的。

轻原子交换反应的量子力学计算

居冠之 陈德展

(山东大学、理论化学研究室、化学系)

本文对共线 LHL' (重—轻—重) 型, 轻(氢)原子交换反应, $\text{Cl} + \text{HCl}(v) \longrightarrow \text{HCl}(v) + \text{Cl}$, 在超球坐标系中, 自编程序, 在通常的 LEPS 面能面上, 用 6 个奇函数和 6 个偶函数作基组, 进行了精确的耦合通道量子力学计算。总能量从 0.2eV 到 2.0eV (步长 0.2), 共计算了十个能量点, 得到的相应能量下态—态反应几率, 选列于表 1。

表1. 态—态反应几率 ($P_{v \rightarrow v'}$)

总能量	$P_{0,0}$	$P_{1,1}$	$P_{1,2}$	$P_{0,1}$	$P_{0,2}$	$P_{0,3}$	$P_{0,4}$
0.2(eV)	0.687	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.4	0.091	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.6	0.041	0.694	0.0	0.70(-2)*	0.0	0.0	0.0
0.8	0.293	0.754	0.0	0.78(-1)	0.0	0.0	0.0
1.0	0.599	0.858	0.941	0.81(-1)	0.26(-2)	0.0	0.0
1.2	0.852	0.926	0.838	0.32(-1)	0.18(-3)	0.0	0.0
1.4	0.973	0.845	0.583	0.41(-1)	0.35(-3)	0.15(-4)	0.0
1.6	0.859	0.449	0.312	0.87(-1)	0.14(-1)	0.72(-4)	0.40(-4)
1.8	0.683	0.423	0.319	0.197	0.11(-1)	0.64(-3)	0.74(-4)
2.0	0.520	0.175	0.107	0.198	0.25(-1)	0.29(-2)	0.18(-3)

* 括号中的数为方指数。

由表 1 可见: 反应几率随总能呈振荡非线性变化。在总能量为 0.6eV 时, $P_{0,0}$ 有一极小值, 随着总能量增大, 反应几率逐渐增加, 在 $E_{\text{总}}$ 为 1.4eV 处有一个极大。在 $E_{\text{总}} = 0.2, 0.4\text{eV}$ 时, 仅发生 $V(0) \longrightarrow V'(0)$ 反应。 $E_{\text{总}} = 0.6\text{eV}$, 0.8eV 时, 可发生 $V(0,1) \longrightarrow V'(0,1)$ 反应。 $E_{\text{总}} = 1.0 - 1.2\text{eV}$ 时, 可发生 $V(0,1,2) \longrightarrow V'(0,1,2)$ 反应, $E_{\text{总}} = 1.4\text{eV}$ 时, 可发生 $V(0,1,2,3) \longrightarrow V'(0,1,2,3)$ 反应, $E_{\text{总}} = 1.8 - 2.0\text{eV}$ 时, 可发生 $V(0,1,2,3,4) \longrightarrow V'(0,1,2,3,4)$ 反应。几率矩阵中以对角反应几率为主, 非对角反应几率较小, 有的非常小。这表明了反应过程中振动绝热性, 如 $E_{\text{总}}$ 在阈能附近, 仅发生基态—基态的反应。但随总能量增大, 振动绝热性稍稍变差。这些结果与经典、半经典以及不同的量子计算结果, 基本相符合。本文对该体系的计算(超球坐标), 尚未见报导过。其他结果待展讲时介绍。

化学反应的内禀反应坐标法：乙炔与锂化氢 单体及二聚体反应的反应路径解析

赵成大 陈 彬 黄敬安

(东北师范大学化学系、长春)

有机锂试剂与叁键及双键化合物的加成反应在有机合成上是一类非常重要的反应。但对这类反应发生的机理人们却了解得不多。我们利用内禀反应坐标法，采用3-21G基组，对这类反应中的乙炔与锂化氢单体及二聚体的两个加成反应的机理进行了微观反应动力学的研究。

我们的研究表明：这两个反应的加成机理是极其相近的。它们都是分步完成的。首先由乙炔和锂化氢单体（二聚体）通过一个非键交换的反应过程形成一个分子复合物（亦称配位态）。然后由这个分子复合物经单分子重排过程生成产物。其中单分子重排过程是这两个反应的定速步骤。

在这两个反应过程中，都需要经过“四员环状”过渡态，其中在单体加成的情况下，反应的活化能为18.36 Kcal/mol，而在二聚体加成的情况下，活化能为24.07 Kcal/mol。

通过对这两个反应过程进行反应路径解析我们发现：这两个反应都不是单一的亲电或亲核反应，在过渡态之前都发生由亲电性反应向亲核性反应的转变。

通过对这两个反应的过渡态作前线分子轨道分析，我们发现这两个反应的过渡态HOMO都不是恰好由简单的HOMO-LUMO相互作用所形成，而是由锂化氢单体（二聚体）的HOMO与乙炔分子HOMO和LUMO线性组合的分子轨道相互作用所形成。也就是说，过渡态不是单独地由HOMO-LUMO相互作用所决定，在这里HOMO-HOMO相互作用也起了重要的作用。

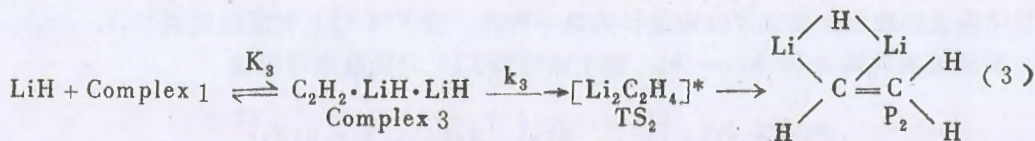
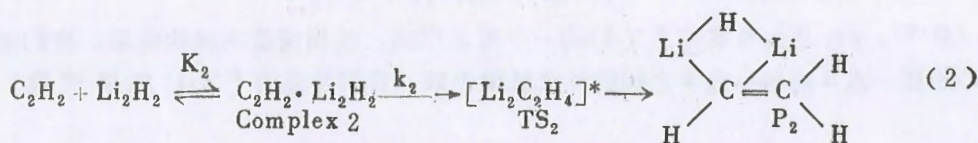
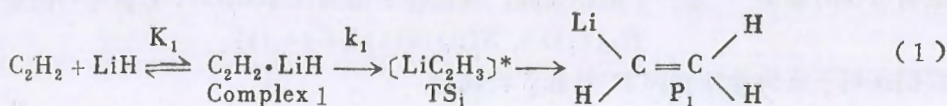
乙炔与锂化氢反应的动力学研究

陈 彬 赵成大 黄敬安

(东北师范大学化学系、长春)

在有机锂试剂与不饱和碳氢化合物的加成反应中，由于锂试剂本身容易缔合，这给对其反应机理的实验研究带来了极大的不便。在这里我们利用量子化学中的从头计算方法(3-21G基组)，对乙炔与锂化氢反应的三种可能方式进行了微观反应动力学方面的研究。从而得到了宏观动力学研究上期望得到但又不容易得到的结果。

我们得到如下三种反应过程：



其中反应(1)、(2)、(3)的活化能分别为18.36Kcal/mcl, 24.07Kcal/mcl, 21.85Kcal/mcl, 反应频率因子分别为: $6.815 \times 10^{11} \text{sec}^{-1}$, $1.187 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$, $2.171 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$; 在500K时的活化熵分别为 $-7.406 \text{Kcal/mcl} \cdot \text{K}$, $-6.304 \text{Kcal/mcl} \cdot \text{K}$, $-5.103 \text{Kcal/mcl} \cdot \text{K}$ 。

再考虑在实际反应体系中，二聚体的浓度要大于单体的浓度，因此，乙炔与锂化氢反应的宏观动力学速度常数可写成：

$$k_{\text{平均}} = \frac{K_1 \cdot k_1 [\text{LiH}] + K_2 \cdot k_2 [\text{Li}_2\text{H}_2] + K_3 \cdot K_1 \cdot k_3 [\text{LiH}]^2}{1 + K_1 [\text{LiH}] + K_2 [\text{Li}_2\text{H}_2] + K_3 \cdot K_1 [\text{LiH}]^2}$$

这与 Smith 等人得到的实验结果^[1,2]极其相近。

参 考 文 献

- [1] Al-Aseer, M.A., Smith. S.G., J. Org. Chem., 1984, 49, 2808
 [2] Al-Aseer, M.A., Smith. S.G., J. Org. Chem., 1985, 50, 2715

化学反应途径的拓扑理论

邹鹏飞 辛厚文

(中国科学技术大学)

Mezey 根据位能面的梯度场, 得到位能面的, 从而也是分子几何构型的部分 $\{c(\lambda, i)\}$, 他还对固定的能值 A , 得到水平集 $F^{-}(A)$; 在水平集 $F^{-}(A)$ 上反应机理进行了同伦分类。我们在 Mezey 的上述工作基础上, 定义反应途径集

$$P^{(s)} = \{S(\sigma) | S \text{ 为 } \pi_1(F^{-}(A), K_0) \text{ 的子群}, \\ \sigma: [0, 1] \rightarrow F^{-}(A), \sigma(0) = K_0, \sigma(1) \in F^{-}(A)\}$$

容易证明这样的集 $P^{(s)}$ 是一个拓扑空间, 其拓扑子基为 $\{\tilde{C}_p(\lambda, i)\}$, $\tilde{C}_p(\lambda, i)$ 的定义如下

$$\tilde{C}_p(\lambda, i) = \{S(\sigma) | \sigma(1) \in C(\lambda, i)\}$$

我们证明了反应途径空间 $P^{(s)}$ 和产物映射

$$p(S(\sigma)) = \sigma(1) \in F^{-}(A)$$

一起 $(P^{(s)}, p)$ 是构型空间 $F^{-}(A)$ 的一个覆盖空间, 利用覆盖空间的性质; 我们证明了从 $F^{-}(A)$ 的任一点 a 到另一点 b 之间的转化机理个数 (我们称之为 $F^{-}(A)$ 的机理数) 是相等的。

Mezey 的工作和我们的上述工作实际上都是对化学反应过程的直观的数学描述。我们对这些数学描述物理化, 建立了反应途径的量子理论。设 $F^{-}(A)$ 上有反应机理 $\langle \sigma_1 \rangle, \langle \sigma_2 \rangle, \dots, \langle \sigma_n \rangle$, 而相应的同伦为 h_1, h_2, \dots, h_n , 则生成结构 $C(\lambda, i)$ 的概率可写成

$$P(C(\lambda, i)) = \left| \int_{\sigma(\lambda, i)} \int_{-\infty}^{\infty} dx_b k(x_b, 1; x, 0) \Psi_i \right|^2$$

这里 $K(x_b, 1; x_a, 0)$ 可以表示成各条反应途径贡献的迭加

$$K(x_b, 1, x_a, 0) = \sum_{\substack{\text{over all Paths} \\ \text{from } (x_a, 0) \text{ to } (x_b, 0)}} \Phi[\sigma] \\ = \sum_i \int_{\langle \sigma_i \rangle} \Phi[\sigma_{i_s}] ds$$

σ_{i_s} 为反应机理 $\langle \sigma_i \rangle$ 中的反应途径; $\Phi[\sigma_{i_s}]$ 可以表示成沿着反应途径 σ_{i_s} 的作用量为指数因子的函数

$$\Phi[\sigma_{i_s}] = A e^{i \int_0^1 \mathcal{L}(\dot{x}, x, t) dt / \hbar}$$

化学反应的拓扑理论

—反应途径的拓扑空间

邹鹏飞 辛厚文

(中国科技大学近代化学系)

反应体系的势能面的特征直接影响着化学反应的过程。自八十年代初, Mezey 应用拓扑学数学工具, 对势能面的特征及与反应机理的关系做了广泛的研究。他的工作, 使人们对传统的化学概念, 诸如分子结构和化学反应途径等, 有了更进一步的理解。我们在 Mezey 工作的基础上, 构造了一类称之为化学反应途径空间的拓扑空间, 在这个空间里每一点代表着一个反应机理, 即一类反应途径, 每一点通过产物投影映射, 得到该类反应途径的产物。利用产物投影映射, 我们证明了化学反应途径空间是构型空间的覆盖空间。

SiH₂ + H₂ → SiH₄ 反应的动力学、热力学理论研究

居冠之 杨玉伟 马万勇

(山东大学, 理论化学研究室, 化学系)

对插入反应 SiH₂ + H₂ → SiH₄ 进行了理论动力学、热力学计算。在 ab initio 水平上, 用 3-21 G 基组、解析梯度法优化了反应物、产物及过渡态的构型, 并进而计算了各物质的谐振动频率, 然后用过渡态理论计算了速率常数 k 以及某些热力学性质, 结果如下:

表1. HF/3-21G 优化构型下的能量 (au)、谐振动频率 (an⁻¹)

物质性质	H ₂	SiH ₂	SiH ₄ [*] (过渡态)	SiH ₄
能量	-1.1230	-288.4843	-289.5650	-289.6870
频率	4672	984.3, 2024, 2062, 2024	1745i, 857.9, 873.1, 990.7, 1118, 1563, 2110, 2281, 2308	972.2, 974.3, 974.7, 1046, 1047, 2276, 2283, 2289, 2303

表2. 反应率常数 k (l molecule⁻¹s⁻¹), 1 atm 下

温度 K	100	200	300	400	500	700	1000	1200	1500
k	1.23 × 10 ⁻⁴⁹	2.1 × 10 ⁻²¹	4.4 × 10 ⁻¹²	2.1 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁴	3.2 × 10 ⁻¹	1.4 × 10 ³	1.8 × 10 ³	2.5 × 10 ⁴
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	-3.54	-6.84	-9.91	-12.55	-14.76	-18.10	-21.06	-22.14	-22.97

由计算结果可知: 反应温度增高, 速率常数急速增大, 放热亦有所增加, 即升温有利于反应进行。另外我们计算了 298K, 2Torr 下的 k 为 8.6 × 10⁻¹² (cm³molecule⁻¹s⁻¹), 与 Suzuki^[1] 在该条件下, 用激光光解 LIF 方法测量值 (1.0 ± 0.4) × 10⁻¹³ cm³molecule⁻¹s⁻¹ 较符合。可说在目前动力学实验误差范围之内。总之, 在量化从头算的基础上, 用第一性原理预言简单的双分子反应速率常数, 似乎还是成功的。

参考文献

- [1] Suzuki, M., Inoue Gen, Chem.phys.Lett., 1985, 122, 361,

乙烷衍生物构型转化的双桥机理

黄敬安 刘 跃 赵成大 王莱顺

(东北师大 化学系)

依据大量的实验事实,我们提出了乙烷衍生物构型转化双桥机理,采用 STO-3G、4-31G 基组对其进行了量子化学研究。计算结果表明,这是一种可以发生的过程,过渡态包含了成桥转移及消去两方面的信息。它不仅概括了在亲卤试剂、酸、碱条件下的消去反应、亲核取代反应,而且解释了富马酸及马来酸加溴或氯给出内消旋主产物等高立体选择性反应。证明 L-苏式-3-苯丁醇-2 的对甲基苯磺酸酯醋解反应产物为外消旋等反应不仅是速度控制的结果,而且也是平衡控制的结果。对多种过渡态的研究表明,卤素原子序数越大,双桥机制越顺利,这与烯烃和卤素加成的实验及理论研究结果,顺-、反-2 卤环己烷的磺酸酯的亲核取代反应的实验结果相一致。并得到极性溶剂有利于本机制的发生。当分子未被活化时,理论结论给出其邻基参与仍起作用。

这一机制不但统一解释了分子内类 " S_N2 ", 分子内类 " $E2$ ", 1,2-迁移构型转化反应,某些催化及不对称合成的实验结果,而且我们找到了寻找这一机制过渡态的简单易行的方法,有可能使这一机制成为量子化学研究化学反应的重要方法之一。

硝基甲烷热解机理的量子化学研究

肖鹤鸣 江明

(华东工学院, 南京)

通过量子化学计算研究硝基甲烷的热解机理和动力学近期始见报导^[1-3]。我们用自进改编移植的 Gauss 80 ab initio Fortran 77 源程序^[4], 在本院 Eclipse MV/800 机上, 对 CH_3NO_2 沿 C—N 键断裂的热解过程和机理作了较细致的计算研究。还用半经验的 MNDO 法在 IBM PC/XT 微机上作了相应的计算。两种方法计算所得热解反应途径彼此相符, 也与 Kaufman 的 MRD-CI 和 CASSCF 计算结果一致^[2]。将从头计算法算得各单点下的正则离域分子轨道进行了定域化处理, 制作了定域 MO 能级随 C—N 键长 ($R_{\text{C-N}}$) 而变化的图形; 发现当 $R_{\text{C-N}} = 1.6 \sim 1.8 \text{ \AA}$ 时定域成键 $\sigma(\text{C-N}) - \text{MO}$ 从能级较低的第 5 个占有 MO 跃升为 HOMO (最高占有亦即第 16 个 MO), 表明当 C—N 键长达到 1.6 \AA 以上时 $\sigma(\text{C-N}) - \text{MO}$ 上的电子已较活泼、易于反应; 同时发现由 $-\text{NO}_2$ 中三个原子的 $2\text{P}_z - \text{AO}$ 组成 $\pi - \text{MO}$ 即形成大 π 键。以 3-21G 基组优化了 CH_3NO_2 的平衡几何构型, 以 3-21G 和 6-31*G 基组分别计算了该构型下的电子结构, 发现所有相邻原子间的键级以 C—N 键级最小, 表明该键相对较弱。考察了各 C—N 键长下 CH_3NO_2 的占有和未占有 MO (尤其是前沿轨道 HOMO 和 LUMO 上下几个 MO) 的位相, 发现随着 C—N 键拉长, 断开 N—O 键形成 C—O 键的可能性很小。还讨论了不同 C—N 键长下分子几何构型和电子结构参数的变化。综上所述, 认为 CH_3NO_2 在其热解引发阶段, 生成 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{NO}_2$ 双游离基的可能性较大, 异构化为 CH_3ONO (亚硝酸甲酯) 的可能性较小。

参考文献

- [1] M.J.S.Dewar, et al., J.Org. Chem., 1985, 50, 1031.
- [2] J.J.Kaufman, et al., Int. J. Quan.Chem., 1986, 19, 221.
- [3] 蒲敏, 于建国, 刘若庄, 全国第三届量子化学会议论文集, 上册, 1987, 250.
- [4] 江明, 肖鹤鸣, 冯菴雷, 于恒泰, 华东工学院学报, (将发表)。

化学反应中振动布居反转的量子力学计算

H_2Br 反应系统的数值计算上精确的 L^2 -幅强度研究

Y. C. Zhang (张恽慈)*, J. Z. H. Zhang, D. J. Kouri

(美国休斯敦大学物理系和化学系)

K. Haug, D. W. Schwenke, D. G. Truhlar

(美国明尼苏达大学化学系和超级计算机研究所)

本文对 H_2Br 体系进行了数值计算上精确的、三维量子力学反应散射计算。我们既计算了交换反应道 ($H + H'Br \rightarrow H' + HBr$), 也计算了抽取反应道 ($H + HBr \rightarrow H_2 + Br$)。1985年英国剑桥大学 Clary 教授通过解微分方程对 H_2Br 体系进行了较为精确的数值计算, 但是他忽略了抽取反应道, 仅对交换反应进行了计算。因此, 我们的计算, 同时涉及这两个反应道的精确的量子力学计算, 在世界上属首次。计算中采用了 Last 和 Baer 提出的经 Clary 修改了势表面。我们所用的方法是采用 Fock 方案的 L^2 -幅强度方法 (通过解积分方程, 最后归结为解代表方程)。最后计算的结果是总角动量 $J=0$ 的情况下态-态反应几率。

计算结果表明: (1) 作为极好的近似计算结果, 交换反应和抽取反应之间并无偶合, 然而这两个反应的几率都是很可观的; (2) 抽取反应的产物 H_2 , 因而布居反转, 对于碰撞能和 HBr 转动态是十分敏感的; (3) 虽然抽取反应有一个低势垒, 因而在低种情况下对于交换反应而言占支配地位, 但是随着碰撞能的增加, 在低能区尤其对于低初始态, 交换反应逐渐占有优势。

在计算中, 最多的用了8083个基函数, 计算在美国明尼苏达州 Cray-II 超级计算机上进行。最后一次运算 ($0.45 \leq E_{\text{总}} \leq 0.17\text{eV}$, 涉及10个碰撞能) 全过程, 中央处理机 (CPU) 用均约12小时。对于初始态转动量子数 $j < 10$ 的跃迁几率, 其收敛率对所有基矢数和其它参量均小于1%; 对于较高的 j 和最高碰撞能是5%; 在所有情况下, 归一值的偏差均小于1%。

* 山东师范大学物理系。

共轭环多烯 σ 迁移反应的对称性

吴本湘 孙宏伟 赵学庄

(南开大学化学系)

本文利用反应反演联合点对称群分析了共轭环多烯 σ 迁移反应的机理,揭示出其反应过程中受对称性制约的规律。与直链共轭多烯的 $[1, j]$ 型 σ 迁移反应进行对比。由于环多烯中环上选取的半环方式不同,同一反应的 j 值可能有两个不同的值,令其为 u 与 v 。而称之为 $[1; (u, v)]$ 型 σ 迁移反应,相应于不同的 u 与 v 值,相应的环多烯的 σ 迁移反应的对称性选律如下:

当 u 与 v 均为偶数时,此反应的对称性选律同时由二个半环确定。即若 $[1, u]$ 与 $[1, v]$ 型直链共轭多烯 σ 迁移反应对称性选律所确定的反应方式相同,则 $[1; (u, v)]$ 型共轭环多烯 σ 迁移反应亦将依此方式进行。反之,若 $[1, u]$ 与 $[1, v]$ 型直链共轭多烯 σ 迁移反应的方式相反时,则此环多烯 σ 迁移反应的方式将不是唯一的。

当 u 为奇数而 v 为偶数时,将 $[1; (u, v)]$ 型环多烯的 σ 迁移反应方式与 $[1, u]$ 型直链多烯的 σ 迁移反应相同,而称之为由奇半环确定的。

当 u 与 v 均为奇数时,若 $u \leq v$,那么 $[1; (u, v)]$ 型环多烯的 σ 迁移反应与 $[1, u]$ 型直链多烯的 σ 迁移反应相同,而称之为由较小的半环确定的。

Pearson 提出共轭环多烯的 σ 迁移反应方式由较大的半环确定,这只对于他所讨论的 $[1; (u, 2)]$ 型 σ 迁移反应是近似成立的,这可以作为我们所考虑的一种特殊情况来分析。

* 本工作得到国家自然科学基金的资助。

BEBO 法计算 OH + 卤代烷反应速率常数

施树浩 邱联雄

(中国科大研究生院)

普遍认为 OH 与卤代烷的反应是抽取氢原子的反应。BEBO 方法是计算原子转移反应速率常数的精确而又简便的方法。采用如下参数:

$$\begin{aligned}R(\text{O}-\text{H}) &= 0.971 \text{ \AA} & R(\text{C}-\text{O}) &= 1.43 \text{ \AA} \\D_0(\text{O}-\text{H}) &= 123.4 \text{ Kcal} & D_0(\text{C}-\text{O}) &= 91.1 \text{ Kcal} \\ \beta(\text{C}-\text{O}) &= 1.961 \text{ \AA} \\ \text{键指数 } P(\text{O}-\text{H}) &= 1.028, & P(\text{C}-\text{C}) &= 1.087\end{aligned}$$

对 OH 与 13 个卤代烷烃的反应的计算结果与实验比较: 活化能 E_a 之差为 $0 \sim 2 \text{ Kcal}$, 频率因子 $\log A$ 之差为 $0.5 \sim 1.0$, 速率常数 $\log k(300\text{K})$ 以及 $\log K(500\text{K})$ 与实验之差均为 $0.1 \sim 0.3$ 。

用矩阵方法实现三粒子共线系统内动能的对角线化

香雅正

(天津大学 化学系)

在三粒子共线系统的势能面上以一个代表点的运动来模拟粒子间的碰撞过程、能量转化及化学反应是可能的。但三粒子相对质心的动能(内动能)用粒子间距表示时会出现交叉项,且二平方项系数不相等。

$$T = \frac{m_A(m_B + m_C)}{2M} \left\{ \dot{r}_1^2 + \frac{2m_C}{m_B + m_C} \dot{r}_1 \dot{r}_2 + \frac{(m_A + m_B)m_C}{m_A(m_B + m_C)} \dot{r}_2^2 \right\} \\ = \frac{m_A(m_B + m_C)}{2M} \cdot f \quad (1)$$

这里的实二次型 f 可用矩阵形式表示:

$$f = r^T A r = (\dot{r}_1 \dot{r}_2) \begin{bmatrix} 1 & \frac{m_C}{m_B + m_C} \\ \frac{m_C}{m_B + m_C} & \frac{(m_A + m_B)m_C}{m_A(m_B + m_C)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{r}_1 \\ \dot{r}_2 \end{bmatrix}$$

欲消除内动能表示式中的交叉项,即进行对角线化,就是要把矩阵 A 化为对角阵。也就是要进行坐标转换,把坐标 \dot{r}_1 、 \dot{r}_2 转变为 \dot{x} 、 \dot{y} ,其关键是要找出其间的转换因子。

用矩阵的初等变换(高斯消去法)可以把实二次型化为标准型,从而实现对角线化。再进一步,通过把标准型转化为规范型,还可使得二平方项系数相等。

通过以上变换,得出坐标转换关系为

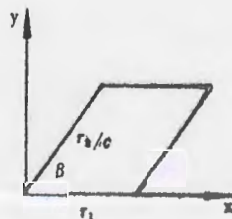
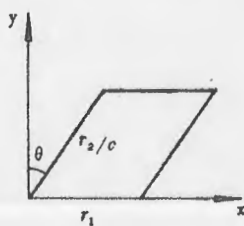
$$\dot{r}_1 = \dot{x} - \sqrt{\frac{m_A m_C}{m_B(m_A + m_B + m_C)}} \dot{y} \quad (2)$$

$$\dot{r}_2 = \sqrt{\frac{m_A(m_B + m_C)^2}{m_B m_C(m_A + m_B + m_C)}} \dot{y} \quad (3)$$

从而

$$T = \frac{m_A(m_B + m_C)}{2M} \{ \dot{x}^2 + \dot{y}^2 \} \quad (4)$$

从式(2)、(3)出发引入斜坐标,可以自然地得出斜坐标参数 θ 、 C 与粒子质量的关系。当势能面以适当的斜坐标表示时,代表面在其上的运动(受重力、无摩擦)时就能



模拟共线三粒子的相对运动以及相对运动时动能与势能的转化。

分子反应动力学中对于三粒子系统的 $t-t$ 、 $t-v$ 、 $t-r$ 相互转化的碰撞力学讨论涉及到质量因子 $\cos^2 \beta$ 。此处 β 角与上述 θ 角互为余角。而 β 角为势能面内两个核间距加权坐标的夹角。

Liouville空间中的密度算子及其在动力学中的应用

江逢霖 葛华才

(复旦大学化学系)

大多数半经典分子反应动力学理论是致力于发展一种有效的数值求解相互作用的多粒子体系的薛丁格方程。不用波函数，而用 Liouville 空间中的密度算子来进行微观动力学计算在理论和应用方面都可能具有深远的意义。

Löwdin 的迹代数量子论的一个基本要点是提出用体系算子 \hat{F} 通过下式

$$\langle F \rangle = \text{Tr} \hat{F} \hat{\rho}$$

来求物理量 F 的期望值 $\langle F \rangle$ 。上式中 \hat{F} 的物理量 F 所对应的线性厄米算子，Tr 为迹的符号。若取 $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ ，就得到定态薛丁格方程。Löwdin 预言，将 $\hat{\rho}$ 取作为 Liouville 空间中的密度算子 $\hat{\rho}$ ，就可以得到描述非平衡统计中的基本方程，从而可用以研究动力学问题。

本文从 Liouville 空间的性质出发，推导了在这种空间中的体系算子 \hat{F} 的具体表达式，并进而导出描述微观动力学的运动方程。

从所得方程，对弹性散射，非弹性散射以及简单体系的反应散射作了初步计算，将所得结果与其他方法的结果进行了比较和讨论。

CH₄ 等小分子 Morse 参数 Ab initio 计算

谭辉玲* 谢培玉

(重庆大学 应用化学系)

双原子分子的势函数 $U(r)$ 的 Morse 函数拟合精度虽不理想, 但因它简单和提出最早, 目前仍广泛采用。尤其在分子反应动力学的势能面计算中, 它是简单、基本和流行的 LEPS 法的基础, 也是 BEBO 法的基础公式之一 (反 Morse 函数)。Morse 参数是经验值, 本人试用 Ab initio 计算法计算轻原子小分子的 Morse 参数 D_e 、 r_e 、 β , 算例有 H₂、HF、CH₄ 等。使用贵州大学的 IBM PC 微机 AB2 程序作 Ab initio 计算, 涉及的其它程序自编。

本计算对 H₂ 采用 STO-4G 基组, 并采用优选 ζ 指数 (1,18)。CH₄ 采用 STO-3G 基组, ζ 值不另优选, 用程序中的标准值。结果接近文献值, 由于文献值是 CI 法的目前公认的最好结果 (指 H₂), 而本程序非 CI 法所以理应有明显差别。对于 HF 采用 6-31G* 基组, 使用了极化函数, 得到的结果和文献值很接近。

所有结果列于下表, 并列出了文献值。

表1. Ab initio 计算 Morse 参数和文献值比较

参 数	H ₂		HF		CH ₄	
	文 献 值	本 计 算 值 (STO-4G)	文 献 值	本 计 算 值 (6-31G*)	文 献 值	本 计 算 值 (STO-3G)
E _e (a.u.)	-1.12676 ^[3] -1.173704 ^[4]	-1.125517	-100.00281 ^[6]	-100.002907	-39.715281 ^[7]	-39.72686
D _e (a.u.)	0.174631 0.174494 ^[4]	0.160803	0.224135	0.239188	0.170670	0.174892
r _e (Å)	0.7416	0.740	0.9197	0.910	1.09	1.0815
β (Å ⁻¹)	1.942	2.37	2.225	2.30	1.83	2.37
R (拟合相 关系数)		0.999		0.993		0.996
ke mdynÅ ⁻¹	8.0	7.9	9.7	11.0	5.0	8.5

注: 1. E_e 是平衡核间距 r_e 处分子总能量。2. D_e、r_e、β 文献值除另有注之外的值取自 [2]

参考文献

- [1] 廖沐真等: 《量子化学从头计算方法》, 清华大学出版社, 1984年。
- [2] Arthur Gauss, J.Chem.phys., 1976, 65, 11, 4365
- [3] W.Roothaan, Rev.mod.physics, 32, 219 (1960), 6-31G基组
- [4] B.Liu, J.Chem.phys., 58, 1925 (1973), ab initio—CI 法
- [5] Herzberg, J.Mol.spectry., 33, 147 (1970)
- [6] Cade, P.E., J.Chem.phys., 47, 614 (1967), 6-31G*基组
- [7] 取自 [1], STO-3G 基组

* 化学学会会员

双氢-锂(100)面体系相互作用的 推广 LEPS 势能面

王泽新 蔡政亭 居冠之 关大任 邓从豪

(山东大学理论化学研究室 济南)

气-固催化反应是由吸附、扩散、碰撞传能、表面反应及脱附等一系列基元步骤组成的复杂过程。完整的表面反应动力学理论研究,包括构造相互作用体系的势能面 and 在该势能面上计算表面反应的动力学性质。这种研究对于理解多相催化反应的机理有很大帮助。

我们曾在H-Li₉(5,4)、H-Li₇(4,3)原子簇模型基础上,用ab initio方法计算了氢原子在锂(100)面上吸附和表面扩散的势能面^[1],描绘了氢原子沿Li(100)面由顶位到桥位及由洞位到桥位沿[100]晶列方向吸附和表面扩散的行为。本文以此为基础,用推广的LEPS公式模拟了双氢-锂(100)面体系相互作用的势能面。主要包括:(1)把双氢原子与金属锂表面的相互作用简化为H(1)-H(2), H(1)-Li(1), H(2)-Li(2)对相互作用,用文献^[1]的ab initio数据把这些对相互作用拟合为Morse型势函数 $V(x, z) = D_e(x) \{ e^{-2\sigma(x)[z-z_0(x)]} - 2e^{-\sigma(x)[z-z_0(x)]} \}$,其中, z 轴为吸附方向, x 轴为扩散方向,选取了41个拟合参数;

(2)由实验数据选择Li-H, H-H Sato参数,借助库仑积分 $J_{ij}(x, z)$ 、交换积分 $K_{ij}(x, z)$ 与Morse、反键Morse函数的关系,得到双氢-锂(100)面体系相互作用的推广LEPS势能函数;

(3)绘出了H₂以卧式和立式构型向锂(100)面顶位、桥位和中位趋近的解离吸附、H₂在不同吸附位上方旋转的势能面图;(4)对这些势能面作了静态分析,得到的主要定性结论是

(i)顶位吸附出现亚稳分子吸附态或称Precursor State,这将对体系的动力学性质产生重要影响;(ii)H₂的解离出口通道上存在势垒,预计H₂的振动激发将对表面解离反应起控制作用;(iii)比较活化能数值可见,H₂在桥位的卧式解离最有利;(iv)H₂的表面解离比双氢原子的表面复合所需的能量要少一些;(v)H₂旋转对近表面区(z 较小)的势能产生明显的影响。

参 考 文 献

[1] 王泽新、关大任等,全国第三届量子化学会议文集, P.311, (1987.5, 成都)

古典规道法和广义Langevin方程: 原子在固体基体上的运动

章兴国** Alex Boeglin*

李星文** 林圣贤*

(中国科学院上海冶金研究所)

由于技术的发展和计算机的革命,古典规道法这一由 Eyring 和 Polanyi 发展起来的方法已应用到化学的各个方面:从简单的三粒子交换反应,单分子反应到能量转移,凝聚相过程。

为了计算上的经济,本文限于二维体系的研究,从以往的经验看,维数的限制并不影响结论的定性本质。

利用古典规道法的最新程序(QCPE Program No.453),我们研究了杂质分子在固体基体上的振动弛豫。然而,作为上述工作的准备,我们也对若干反应,如: $C + CH_4$, $C + C_3H_8$ 等作了初步的研究。但是,本文侧重于对固体基体上的相变以及原子逸出的研究,以模拟近期十分活跃的高分辨电子显微镜对这些现象所作的实验观察。与电子显微镜实验观察比较,本文的计算机模拟得到了相当好的结果。但是,我们也发现了计算和观察上存在着时间标度上的差异。通过广义Langevin的方程对位移均方值的推算,我们得到这一时间标度上的差异来源于热池对系统的影响。

+ Department of Chemistry, Arizona state University, Tempe, AZ 85287 U.S.A.

* 中国科学院上海冶金研究所, 上海

** 河北大学电子系, 河北保定

气体分子在催化剂表面吸附和脱附研究

周 鲁 陈 禹 李洪菊

(成都科学技术大学化学系)

根据一种气体双原子分子——催化剂表面相互作用势,应用分子动力学方法,计算了 N_2 分子在 $W(001)$ 表面的吸附和N原子从 $W(001)$ 表面的脱附过程。运动轨迹表明: N_2 分子在与 $W(001)$ 表面的散射过程中,可以形成分子吸附态和不同的原子吸附态。表面被吸附的N原子由于碰撞作用而从表面脱附,并形成气相双原子分子和不同的气相原子。吸附几率表明:在吸附过程中,平动能量对总吸附几率影响最大,转动和振动能量的影响较小。在平动能量较小的情况下,分子形态的吸附是主要的;在平动能量较大的情况下,单原子吸附是主要的。脱附几率表明:在平动能量较小的情况下,主要是单原子脱附;当平动能量较大时,主要是双原子脱附,以分子形态从催化剂表面脱附的几率很小。

络合物的手性识别与外球电子转移 反应的立体选择性

徐志固 俞鼎琼

(厦门大学化学系)

络合物电子转移反应的机理研究近年虽有很大进展,但对反应活化络合物(过渡态)的相对取向和结构细节仍然了解不多。电子转移反应立体选择性的发现可为阐明反应机理的详情提供许多信息,并已成为研究电子转移反应的有用探针。

本文研究 Δ -或 Λ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 氧化 $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 的立体选择性。将拆分后的一定量 Δ -或 Λ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 溶液加到 $\text{Co}^{2+}:\text{en}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为 1:2:1 的溶液中,反应一定时间(一般为 20 分钟)后,将产物通过 Na^+ 型 SP-Sephadex C-25 柱用水和 HCl 为流洗剂进行分离后,发现产物含有一定量的 Δ -或 Λ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 对映体过量。另外, Δ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 与 $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 生成的难溶非对映异构体盐的晶体结构分析表明,难溶盐为同手性缔合的离子对 Δ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ - Δ - $\text{Co}(\text{edta}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]。据此我们推断电子转移的较有利的前身络合物较可能是 Δ - $\text{Co}(\text{en})_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)$ - Δ - $\text{Co}(\text{edta})^-$, 电子转移后 Δ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 保留手性度为 Δ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 。用 Λ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 为氧化剂时,产物中含有 Λ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 对映体过量,活化络合物较可能为 Λ - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ - Λ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 。

从 Δ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 、 Δ - $\text{Co}(\text{pdta})^-$ 和 Δ - $\text{Co}(\text{cdta})^-$ 氧化 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 的主体选择性 [2,3] 和 Δ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 氧化 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 、 $\text{Co}((\pm)\text{-bn})_3^{2+}$ 、 $\text{Co}((\pm)\text{-chxn})_3^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{sen})^{2+}$ 及 $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ 的立体选择性 [4] 看,也可将这种立体选择性与 Δ - $\text{Co}(\text{edta})^-$ 同相应的 $\text{Co}(\text{III})$ 络合物的离子成对选择性(即手性识别)关联起来,并可认为前身络合物的取向和结构对电子转移反应的立体选择性有决定性的作用。

参 考 文 献

- [1] T.H. Xu, D.Q. Yu, Z.C. Dong, S.Z. Hu and Z.G. Xu, XXV ICCS, Book of Abstracts, C2-547, Nanjing, China, 1987.
- [2] D.A. Geselowitz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 102, 4525 (1980); Inorg. Chem., 20, 4036 (1981).
- [3] D.A. Geselowitz, A. Hammershoi and H. Taube, Inorg. Chem., 26, 1842 (1987).
- [4] P. Osvath and A.G. Lappin, Inorg. Chem., 26, 195 (1987).

Mg₃(PO₄)₂ · 8H₂O和MgNH₄PO₄ · 6H₂O

的分解动力学

张丽丹 于淑华 王琪

(北京化工学院物化教研室)

用于阻燃剂的磷酸镁和磷酸铵镁在程序升温下,失去结晶水。本文采用日本理学热分析仪研究样品脱水过程动力学。

实验在N₂气氛中从室温程序升温至1000℃。实验结果: Mg₃(PO₄)₂ · 8H₂O在110—207℃范围内TG呈现明显失重,在该温度范围DTA曲线上有一吸热峰。MgNH₄PO₄ · 6H₂O在N₂气氛中在69—199℃TG曲线有明显失重,DTA曲线上有一吸热峰。80℃时用湿石蕊试纸检测尾气,试纸变蓝,证明有氨气产生。

结 果

一、Mg₃(PO₄)₂ · 8H₂O脱水动力学

在DTA曲线上取与温度 T 对应的脱水率 a ,利用方程 $\beta \frac{da}{dT} = \nu \text{EXP}(-E/RT)(1-a)^n$

求出其动力学参数如下:

E KJ/mol	ν	n	r	s
101.28	4.88×10^{11}	1.39	0.9918	3.13×10^{-1}

2. Mg₃(PO₄)₂ · 8H₂O的脱水热效应

失去全部结晶水所吸的热 $\Delta H = 14.34 \text{ J/mol}$ 。

3. Mg₃(PO₄)₂在665~716℃之间,DTA曲线上有一放热峰;而在此温度范围内TG为一直线,没有失重现象,此峰为晶形转变峰。根据X光分析结果:证明发生了晶形转变,计算其晶形转变热 $\Delta H_{\text{转变}} = -0.9675 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

二、MgNH₄PO₄ · 6H₂O的热分解

1. 在N₂气氛中程序升温在69—199℃之间:DTA曲线的吸热峰,应为分解热及脱水热效应的总和 $\Delta H = 20.19 \text{ J mol}^{-1}$ 。

2. MgNH₄PO₄ · 6H₂O热解动力学

从DTA曲线取温度 T 和与其对应的分解率 a ,利用上述方程求得动力学参数(包括失水)

E KJ/mol	ν	n	r	s
66.51	3.8×10^8	1.28	0.9922	1.59×10^{-1}

用热分析法研究双组分氧化物 还原反应动力学

于淑华 张丽丹 王静 王琪

(北京化工学院物化教研室)

本文采用热分析技术, 研究 CuO 、 Cr_2O_3 以不同配比组成的双组分氧化物的还原性能和还原反应动力学。研究工作是在日本理学热分析仪上进行。

样品	1	2	3	4	5	6
含Cu量 (%)	1	10	20	30	40	50

实验是在 N_2 气氛中从室温升温至 300°C 将样品用 H_2 气还原。几种样品开始还原时 TG 曲线缓慢失重; 在 200°C 左右 DTA 曲线上出现放热峰, 随温度升高还原速度增加。

结果与讨论

一、还原性能

1. 还原温度: 最佳还原温度(峰温)随含铜量的增加依次降低。

表1 几种样品的还原温度

样品	1	2	3	4	5	6
还原起始峰温	208	195	196	192	194	192
峰顶温度	254	243	238	227	225	218
还原终温	293	294	280	273	273	258

从 DTA 曲线可知: 随温度升高, 还原速度增加, 超过最佳还原温度以后, 则还原速度减小。因为随还原反应的进行, Cu^{2+} 量逐渐减小, Cu^+ 先增加后减少, Cu^0 逐渐增多。

二、最佳还原温度与铜铬比的关系:

随含铜量的增加, 最佳还原温度降低, 并呈线性。

2. 还原反应动力学

在 DTA 曲线上进行定量处理求得动力学参数

样品	1	2	3	4	5
活化能 E (KJ)	229.94	219.94	212.47	198.47	201.59
频率因子 γ	2.77×10^{22}	6.22×10^{20}	2.38×10^{21}	1.41×10^{20}	3.03×10^{20}
反应级数 n	1.37	1.45	1.40	1.16	1.33
相关系数 R	0.9641	0.9821	0.9659	0.9946	0.9924
剩余标平差 $S \times 10^{-1}$	2.95	3.44	2.83	3.34	4.08

结 论

以不同配比组成的双组分氧化物, 随含铜量增加, 其最佳还原温度依次降低, 还原活化能亦依次减少。

参 考 文 献

- [1] Nicholas W.H. et al *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 24 (2) 309 (1982)
- [2] Okamoto Yasuaki et al 8th ICC Vol. 5, 159-170 (1984)

气相色谱法研究含氢非晶硅热 释放氢的动力学

王海荣 王永发 王焕杰 承焕生 王季陶

(复旦大学材料科学系)

本文采用气相色谱法研究了等离子化学气相淀积制备的含氢非晶硅热释放氢的动力学；确定了热释放过程的反应级数，并计算了一系列动力学参数，还考察了生长温度、升温速率对热释放过程的影响。

根据实验结果得到这样一些结论：

非晶硅中氢的热释放过程，主要由生长条件决定：生长温度较低时，将会出现两个峰，分别代表 SiH_2 和 SiH 基的分解；生长温度较高时，则只出现一个高温峰，说明氢主要以 SiH 状态存在。热释放过程中的峰值温度变化，其内因是由于生长温度不同，引起活化能变化而造成的，通常活化能越大，峰值温度越高。其外因则与升温速率有关，升温速率越快，峰值温度亦越高，反之亦然。

SiH_2 和 SiH 基的分解都是一级反应，其反应活化能随生长条件不同而发生变化，且 SiH 基的活化能变化幅度较大，但活化自由能基本不变。

LPCVD多晶硅沉积的机理及薄膜分布的研究

张 伟 王永发 王季陶

(复旦大学材料科学研究所)

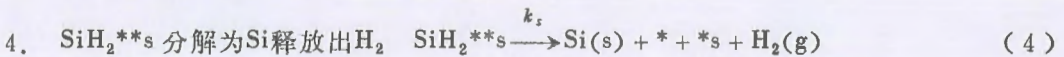
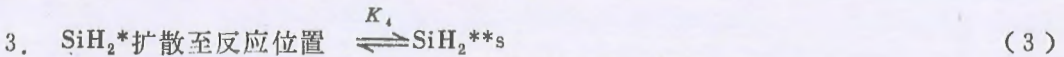
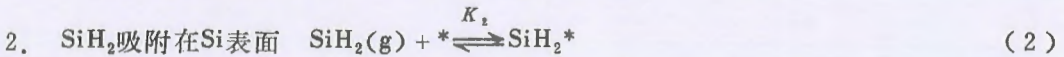
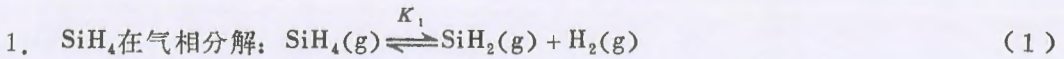
一、前 言

LPCVD 是半 导体及其它工业中沉积固态薄膜的重要方法,它具有产量高,重复性好,台阶覆盖性好等优点。先进的微电子器件结构要求所需的薄膜具有生长重复性好,稳定性高,并易控制。近年来,不少研究者不断地从理论上来探讨CVD中的化学反应机理,但都遇到很多问题。

本文是通过已有的实验规律,反应机理的分析,推导出一个可以说明现有实验结果的沉积率与实验参数关系式,使之能适用于 $\text{SiH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ (或其它惰性气体)体系,并利用这一机理,用统一的沉积率表示式,推导出片间薄膜厚度分布的理论表达式。

二、硅烷分解沉积率表达式的建立

已经知道 SiH_4 分解沉积多晶硅不是热力学限制,而是由动力学控制的。我们通过不同机理得到的结果同实验比较,认为很可能 SiH_4 气相的分解和多晶硅的沉积主要按下列步骤进行,其它步骤暂且忽略。



假定(4)是速率限制步骤,可得到沉积率

$$Q = k_s K_4 K_2 P_{\text{SiH}_2} / (1 + K_2(K_4 + 1)P_{\text{SiH}_4}) \quad (5)$$

其中

$$P_{\text{SiH}} = \left[-D + \sqrt{D^2 + 4K_1(1-\eta)P_{\text{SiH}_4}^0(1-\eta \cdot P_{\text{SiH}_4}^0/P - P_{\text{H}_2}^0/P)} \right] / 2(1-\eta P_{\text{SiH}_4}^0/P - P_{\text{H}_2}^0/P) \quad (6)$$

$$D = (2\eta + K_1/P)P_{\text{SiH}_4}^0 + P_{\text{H}_2}^0 + K_1 \quad (7)$$

η 是我们引入的 SiH_4 转化为Si的摩尔分数(简称转化率),在气体入口端 $\eta = 0$ 。这样就可得第一片上的沉积率表示式。将该式同W.A.P. Claassen实验结果比较,符合很好。

三、多晶硅厚度分布模算式

我们以反应源的逐渐消耗为指导思想，提出一种简单的厚度分布模拟公式：

$$\eta_0 = 0$$

⋮

$$\eta_{j+1} = \left(\sum_{i=0}^j s_i \cdot r_i \cdot d_{Si} / \mu_{Si} \right) / (F_{SiH_4} / \bar{V})$$

$$D_j = (2\eta_j + K_1/P) P_{SiH_4}^0 + P_{H_2}^0 + K_1$$

$$P_{SiH_2}(j) = \frac{[-D_j + \sqrt{D_j^2 + 4K_1(1-\eta_j)P_{SiH_4}^0(1-\eta_j P_{SiH_4}^0/P - P_{H_2}^0/P)}]}{2(1-\eta_j \cdot P_{SiH_4}^0/P - P_{H_2}^0/P)}$$

$$r_j = A_j P_{SiH_2}(j) / (1 + K_2(K_4 + 1)P_{SiH_4}(j)), \quad A_j = A e^{-E_a/RT}$$

将理论同实验的结果相比，能很好地解释实验结果。

光导纤维传感器在液相反应动力学中应用

郑伟杰 何阿弟 秦启宗

(复旦大学物理二系)

近年来光纤传感器提供了一种快速简便并可连续进行测量的分析方法,特别适合于液相反应动力学研究中应用。本文研制成功了两种光纤传感器研究液相反应动力学的方法:一是光纤探头式分光光度法,另一是光纤激光荧光光度法,前者是由分光光度计输出的调制单色光耦合到光纤探头的入射光纤,经待测溶液吸收后的透射光由反射镜反射后进入输出光纤后耦合到光电倍增管,信号经锁相放大器放大并解调后用自动记录仪记录,我们曾将此法用于丙酮碘化反应动力学的研究,测得的反应速度常数和表观活化能,与文献值一致。此外,还将此法用于在非水溶液中丙酮的碘化反应和溴化反应动力学的研究。

光纤激光荧光光度法是以氮分子激光器产生的波长为337nm的脉冲激光,耦合至入射光纤,使激光经待测溶液而产生诱导荧光后,由另一输出光纤将荧光传输至光栅单色仪和光电倍增管,再由取样平均器(Boxcar)对信号积分放大后输入自动记录仪,我们曾利用此法将该传感器插入恒界面搅拌池(Lewis池)内,成功地测定了在磷酸介质中二(2-乙基己基)膦酸(HDEHP)对铀的萃取动力学研究,测得在0.5M磷酸介质中,由萃取化学反应控制下,铀(VI)的萃取和反萃取速率方程以及在不同条件时萃取速率常数。实验结果表明,光纤激光荧光光度法在萃取动力学中应用具有明显的优越性。

聚乙烯链键对跃迁速率常数与玻璃化转变的构象机理

沈良骏

(安徽师大化学系)

本文在将聚合物看作处于不同异构态的键对的混合物的假定下,根据聚乙烯链构象转变的势能面,使用三态模型,计算了九个键对异构态: tt 、 tg^+ 、 tg^- 、 g^+t 、 g^-t 、 g^+g^+ 、 g^-g^- 、 g^+g^- 和 g^-g^+ 之间的跃迁速率常数,证实了在高分子构象转变反应中,单分子反应的Ering公式不适用。本文进而假定跃率势垒具有形式:

$$E_{ik} = E_{ik}^0 \left(1 + a_{ik} \frac{T_0 - T}{T} + rf(T) + \dots \right) \quad (1)$$

式中 T_0 、 a_{ik} 、 r 为待定参数。使用(1)式并结合动力学方法,求得了聚乙烯玻璃化转变过程中玻璃化温度与降温速度的关系,并求得了相应于不同降温速度的玻璃化温度。进一步计算证实,在升温与降温过程中,构象能的变化是不对称的。这相应于升温与降温过程中聚合物体积变化的不对称性。我们的结论与实验结果在定性上一致。定量比较有待更进一步研究。

主要参考文献

- [1] A.J. Kovacs, J. polym. Sci, Polym phys. Ed. 17, 1097 (1979)
- [2] 唐敖庆, 李前树“微观反应动力学”待出版。
- [3] P.J. Flory “Statistical Mechanics of Chain Molecules”, (1969)
- [4] H. 艾林等“基础化学动力学”王作新等译, 科学出版社, (1984)

流动注射法测定液相反应的活化能

马成龙 梁春余 杨建男 王忠厚 藏树良 宁军

(辽宁大学化学系)

流动注射分析法 (FIA) 是近十多年发展起来的一种测量精度较高、测定速度较快的分析技术, 它在很多领域已有相当广泛的应用, 但在液相反应速率常数测定方面的应用还刚刚开始, 而进一步用于测定液相反应的活化能尚未见报导。本实验采用 FIA 技术测定了 278.2—318.2 K 范围内九个温度下高锰酸钾—苯甲醛在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液中的反应速率常数及其表现活化能。

实验中用一台蠕动泵泵取反应溶液入进样阀, 以经过缓冲的氮气钢瓶的压力推动载流及反应溶液进入 721 型分光光度计的流通池, 在 550 nm 测量反应和未反应时的吸光度 A_r 及 A_{nr} , 这时

$$A_r = A_{nr} \exp(-Kt)$$

式中 t 为反应峰值对应的时间 (s), 而 k 则为反应速率常数, 它可由下式直接求得

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{A_r}{A_{nr}}$$

室温 (约 10°C) 情况下, 以氮气钢瓶的压力推动载流及反应溶液, 在四个不同流速时测得的 k 值为 $(1.08 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 与文献中用较贵的柱塞泵推动载流及反应溶液时测得 $K = (1.05 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 非常接近。改变温度, 在 278.2, 283.2, 288.2, 293.2, 298.2, 303.2, 308.2, 313.2 和 318.2 K 时测得的伪一级反应速率常数分别为 $(0.90 \pm 0.11) \times 10^{-2}$, $(1.15 \pm 0.06) \times 10^{-2}$, $(1.50 \pm 0.08) \times 10^{-2}$, $(1.76 \pm 0.06) \times 10^{-2}$, $(2.19 \pm 0.18) \times 10^{-2}$, $(2.63 \pm 0.15) \times 10^{-2}$, $(3.12 \pm 0.14) \times 10^{-2}$, $(3.81 \pm 0.19) \times 10^{-2}$, 和 $(4.56 \pm 0.21) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。各数值均测定七次, 由七组对应的温度和反应速率常数计算出该反应的表现活化能分别为 29.7, 29.7, 28.9, 28.5, 28.7, 31.6 和 30.8 $\text{K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其平均值为 $29.7 \pm 1.2 \text{ K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

ABS 树脂热解反应动力学的研究

朱 鹏 伟

(福建师范大学高分子所)

ABS塑料是用途十分广泛的工程材料。本文应用热分析方法研究了ABS树脂的热解反应过程,得到了有关的热解动力学参数和反应时间,同时比较了不同升温速率对热解主要阶段动力学参数的影响。研究中采用四个升温速率。

1. 用三次样条插值法求热解速率,其表达式为:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dT}(T) = & \frac{b}{h_j^2} \left[\frac{1}{h_i} (T_{j+1} - T)^2 - (T_{j+1} - T) \right] X_{j+1} \\ & + \frac{b}{h_j^2} \left[(T - T_j) - \frac{1}{h_j} (T - T_j)^2 \right] X_{j+1} + \\ & \frac{1}{h_j} \left[\frac{3}{h_j} (T_{j+1} - T)^2 - 2(T_{j+1} - T) \right] m_j - \\ & \frac{1}{h_j} \left[2(T - T_j) - \frac{3}{h_j} (T - T_j)^2 \right] m_{j+1} \end{aligned} \quad (1)$$

在解线性方程组时,所用的边界条件为 $\left. \frac{d^2X}{dT^2} \right|_{s=0} = 0$ $\left. \frac{d^2X}{dT^2} \right|_{s=1} = 0$ 。

2. 动力学参数的确定

将固体热解动力学方程取对数,得:

$$\ln \phi \frac{dX}{dT} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - X) \quad (2)$$

应用 $Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$ 。式进行二元线性回归,式中: $Y = \ln \phi \frac{dX}{dT}$; $X_1 = 1/T$; $X_2 = \ln(1 - X)$ 。得动力学参数为: $A = \exp a_0$; $E = -R a_1$; $n = a_2$ 。

为了比较,把由回归法确定的反应级数代入常用的积分和微分表达式,求得E和A。计算结果表明,回归法适合转化率较低些的范围,但转化率范围的幅度与积分和微分法大体一致。

3. 本文计算了不同 ϕ 值下的动力学参数,结果表明,对热解反应的主要阶段,升温速率对动力学参数无显著影响。

4. 为了实际应用的方便,本文对 $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的动力学曲线进行数学模拟,得到的模型经偏差检验表明,绝大多数点的偏差小于5%,可供实际应用时参考。

5. 本文计算了恒温下达一定转化率时而需要的时间,列出了部分计算结果。

甲基丙烯酸β羟乙酯—N-乙烯基吡咯烷酮—

苯乙烯三元共聚体系研究:

II. 共聚反应研究^①

刘彦 薛巍

(中国科学院广州化学研究所)

本工作以疏水性的苯乙烯(st)、亲水性的甲基丙烯酸β羟乙酯(HEMA)、N-乙烯基吡咯烷酮为共聚单体,以自由基体聚合法制备了一系列的三元共聚物。

首先根据Alfrey和Price的e—Q方程式,借助于共聚方程的稳态条件,根据三元共聚物组分方程:

$$\begin{aligned}d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [M_1] \left[\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right] \left[[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right] \\ &: [M_2] \left[\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right] \left[[M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right] \\ &: [M_3] \left[\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right] \left[[M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right]\end{aligned}$$

利用电子计算机,分别得到不同体系中三个组分随转化率的变化。另一方面用滴定和元素分析法,分析了不同投料比的三元共聚体系中,各组分随转化率的变化。然后将两组结果加以比较。发现,由实验所得不同投料比的三元共聚体系,其共聚产物中各组分随转化率变化规律基本上与模拟结果相符,但如果三元共聚物体系中加入极少量偶联剂,其结果就与计算结果偏离较远,发现材料的力学性能与共聚物组分的均一性有关。同时发现,体系中加入少量偶联剂后,共聚产物中各组分随转化率的变化向较均一的方向发展,解释了共聚体系中加入少量偶联剂后材料力学性能增加的现象。

结果表明,对HEMA-NVP-st三元本体共聚体系,可以利用Q—e模拟组合来研究其共聚体系的共聚反应和化学反应动力学。

参 考 文 献

- [1] Michel Macred and Gerand Hied, Polymer, 1982 Vol 23 (1) P. 81
- [2] Van den Hoch and K. Polzhofer, GIT Fachz Lab. 1978, 22, 197 P 778—9

① 中国科学院青年科学基金资助课题

新疆原油低温氧化动力学的研究

刘玉峰 张中良 胡日恒

(中国科学院化学所)

在原油的燃烧开采中,低温氧化对原油的性质有着不可忽略的影响^[1],并因此而影响到原油的采收率,所以已经有很多人进行了多种原油低温氧化动力学的研究工作^{[2][3]},得到了相应的动力学参数,为燃烧开采提供了一定的实验依据。但这些工作都限于测量175°C以上的氧化动力学参数,因此我们建立了用于研究温度低至100°C时原油氧化动力学的装置,并首次研究了新疆克拉玛依油田九区原油的低温氧化动力学参数,得到了二氧化碳生成反应的活化能及反应级数等动力学参数。同时,我们通过在异丙醇中进行酸碱滴定的方法,测定了原油低温氧化过程中不同的温度、氧气压力下酸生成的动力学数据,结果见表1。

表1. 不同温度、氧气压力下酸生成的动力学数据

编 号		1	2	3	4	5	6
反 应 条 件							
150°C P _{O₂} = 1.50atm	酸价 mgKOH/g油	0.42	0.94	3.93	5.87	8.59	10.88
	时间 (h)	2	4	14	24	48	69
150°C P _{O₂} = 2.50atm	酸价 mgKOH/g油	3.13	4.99	10.48	13.34	14.34	16.20
	时间 (h)	6	18	30	42	66	89
150°C P _{O₂} = 3.40atm	酸价 mgKOH/g油	4.55	8.54	10.90	14.91	17.96	18.82
	时间 (h)	6	18	28	49	72	97
130°C P _{O₂} = 3.40atm	酸价 mgKOH/g油	0.37	1.80	2.12	3.42	5.11	6.92
	时间 (h)	4.5	10	20	44	67	90
170°C P _{O₂} = 3.40atm	酸价 mgKOH/g油	6.45	12.49	20.43	24.00	31.08	41.13
	时间 (h)	4	9	15	20	31	42

注:表中的酸价数据已扣除了原油(未氧化)的空白值。

参 考 文 献

- [1] D. Severin et. al. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie Bd. 36. Heft 3. März 128 (1983)
- [2] Colin R. Philips et. al. Fuel, Vol 64, July, 985 (1985)
- [3] Karen S. Yoshiki et al. Fuel, Vol 64, November 1591 (1985)

高速气流致冷在AVLIS中的应用

严海星 夏小卫

(中国科学院力学研究所)

采用离子蒸汽激光同位素分离(AVLIS)技术来浓缩铀,有巨大的经济效益,已进入工程发展阶段,是激光科学技术的最重大应用之一。高达 2800°K 的铀金属蒸气中,激发态有显明的热集居。为使处于激发态的铀原子也能被激光选择性激发,必须至少多用一台波长不同的高性能激光器。利用高速气流技术将蒸汽至冷至 $1000, 600, 300, 200^{\circ}\text{K}$,可使基态集居数由42%分别提高至74, 84, 96, 99%,只采用一台激光器就能有效地实现第一步的选择性激发,在设备投资和运转上有明显的利益。温度的降低还将大大减小碰撞频率和由于碰撞带来的所有有害效应。

收缩—扩张喷管的超音速膨胀致冷技术已成功地用于气动激光器,并进行过广泛的理论、实验、工程性研究。AVLIS所需要的高速气流致冷技术在原理、设备上均完全类似,区别只在于处理的对象不是振动激发态的分子而是涉及原子的电子激发态的非平衡气流;目的不是利用膨胀致冷冻结振动能、产生集居数反转,而是尽量保持气流中的热平衡,将激发态的集居数“压缩”至基态。

原子的电子激发态的碰撞传能,特别是 $E-V, R, T$ 传能,是这里起核心作用的微观动力学机制。需要在已知有关组分的碰撞传能机制和速率的条件下对原子的电子非平衡流进行数值模拟,探讨气动参数和结构参数对激光作用区气流性能的影响。在分析已有的原子电子激发态碰撞传能知识的基础上,对铀体系的微观动力学过程进行了预测,并对AVLIS中气流性质进行了粗估,结果是乐观的。

提出了实现AVLIS中高速气流致冷的几种可能方案,并进行了分析、比较。利用已有的喷气流、混合流的成熟技术可以有效地实现预想的目的。还提出和讨论了采用气流致冷技术给AVLIS的过程和设备可能带来的困难和问题。

激子化学中的快电子学

王砚方 朱明华 陆伟钊

(中国科学技术大学)

激光化学的研究已深入到物质的微观世界,由激光化学实验装置中得到的信号是毫微秒数量级的快信号。因此,需要用快电子学的手段和方法处理这些信号。

在化学反应过程的研究中最常用的电子学设备是BOXCAR积分仪和瞬态分析仪。我们研制的瞬态分析仪的最高采样率为4MHz、存储量1KB、精度8位。它可用于化学反应过程的研究,也可用于化学反应产物的研究。用四极质谱分析反应产物时,信号的信噪比太小,用放大器不能解决这个问题。我们在瞬态分析仪上增加了平均器的功能,经多次采样平均,就能得外能分析的实验数据。我们正在研制精度为8-10位,最高采样率1MHz至10MHz、存储量最大为8KB的通用瞬态分析仪,它也能当作BOXCAR积分仪使用。

用飞行质谱研究反应产物时,需要更快的采样速率。为此我们在着手100MHz瞬态分析仪的研制。

此外,为了控制实验过程,我们研制了可控序列脉冲产生器。步长为0.01及0.1 μ s,共有八路,可控范围为4K步长。

为了便于数据获取,我们研制了微机控制的单机箱系统-MININ。上述所有的部件,都可作为插件放在机箱内,组成灵活的高性能价格比的数据获取系统。

相转移法合成扁桃酸的动力学研究

冯光瑛 魏天俊 张秀英

(河南师大化学系)

王淑萍

(北京师院化学系)

扁桃酸 (mandelic acid) 又叫苯乙醇酸 [$C_6H_5CH(OH)COOH$] 是存在于扁桃中的一种有机酸, 用于有机合成和医药工业。

合成扁桃酸的经典方法是苯甲醛与氰化钠反应而得。该法由于氰化钠剧毒和产率较低 (60~70%) 而无法推广应用。

自从七十年代相转移试剂问世以来, 这一新的合成方法很快在制备扁桃酸的反应中得到了应用。相转移制扁桃酸的方法是将苯甲醛与氯仿、氢氧化钠混合, 在相转移试剂三乙基苄基氯化铵的存在下反应立即进行, 并很快得到产物。相转移法优点是反应条件温和、常温 (60℃左右), 常压即可进行, 反应速度快和反应产率高 (可达80%)。

对于这一新的合成方法的动力学研究还未见报导。作者利用紫外分光光度法对反应液中扁桃酸浓度的变化进行了测定, 并获得了有关动力学参数。

作者将制得的粗扁桃酸经重结晶提纯后得到了纯品; 并以乙醚为溶剂, 在紫外分光光度计上测得了扁桃酸的紫外光谱图。从光谱图中找出了扁桃酸的B带最大吸收峰位为250nm处 (乙醚为溶剂)。测定并绘制了吸收光度—浓度曲线, 从而得到了扁桃酸的摩尔吸光系数为 0.715×10^3 ($\lambda_{\text{max}} 250$, 乙醚为溶剂)。

关于动力学测定装置, 我们选用了超级恒温槽为恒温水浴, 这样能基本满足反应在恒温条件下进行 ($61 \pm 1^\circ\text{C}$), 反应器仍用三口烧瓶; 用碱式滴定管滴加氢氧化钠溶液, 可以准确读出加入碱液的体积数 (取出滴定管中玻璃珠, 换上螺丝夹, 以调节加碱速度)。三口烧瓶中口安一电动搅拌器, 可使反应易于进行和保证取样均匀。

对样品进行了以下处理: 取得样品立即用一定量的水稀释, 然后加入乙醚萃取出来反应的苯甲醛和氯仿, 以避免它们对测定的干扰, 此时, 扁桃酸以钠盐形式溶于水, 滴入数滴50%硫酸, 使水溶液酸化, 扁桃酸钠立即变成扁桃酸析出而使溶液混浊, 再加入定量的乙醚萃取后加无水 Na_2SO_4 干燥, 上UV计测其吸光度值, 并计算出反应液中扁桃酸的浓度。再换算出反应物苯甲醛不同时刻的浓度 ($[A]_0 - x$), 作 $\frac{1}{[A]_0 - x} \sim t$ 图, 得一较好的直线, 并求得速率常数 $k = 2.15 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ 。

由此得到以下结论: 相转移法合成扁桃酸的反应是一个二级反应, 从其反应速率常数值上看, 该反应属于慢反应之列。

水环境体系中固体可变电荷表面 对磷的吸附与解吸动力学*

王建林

(中国科学院南京土壤研究所)

磷作为污染物, 主要引起水体的富营养化, 一般认为, 水体中磷的浓度大于0.02ppm, 水体即是富营养化。影响水环境中磷的形态, 迁移和转化的主要过程是其吸附——解吸, 沉淀——溶解等物理化学平衡。因此研究磷的吸附与解吸是研究磷在环境中归趋的重要手段。

研究环境中磷吸附及解吸动力学可以帮助我们了解磷在环境中可能进行的反应及其机理, 在环境地球化学过程中磷的迁移和转化, 对生活污水的处理等都具有重要意义。

本文采用环境中最常见的含可变电荷表面的胶体——土壤及其组分, 即以玄武岩为母质发育的砖红壤, 富含水铝英石和无定形物质的火山灰土, 高岭石, 人工合成的三水铝石, 无定形硅酸铝及无定形氧化铁, 研究它们对磷的吸附历程, 并初步探讨吸附与解吸的关系。

研究结果表明磷吸附与解吸动力学可以修正的Elovich方程和双常数速率方程描述:

Elovich方程: $c = a + blnt$

双常数速率公式: $c = k \cdot C_0 \cdot t^{1/m}$ 。

磷吸附过程是一个不完全可逆的物理化学反应, 可逆程度可以 $(1/m)_{\text{解吸}}/(1/m)_{\text{吸附}}$ 之比来判定。各试样的吸附反应速率常数 K_a 大小为: 三水铝石 > 无定形铁 > 火山灰土 > 砖红壤 > 无定形硅酸铝 > 高岭石。 K_d/K_a 则可作为吸附态磷解吸程度的指标。磷吸附和解吸过程均可分为快反应和缓慢反应两个阶段, 前者一般在8小时内完成, 而后者则可持续至10天以上, 样本颗粒的均匀性和组合结构的复杂程度, 将决定其吸附过程中快慢反应的完成时间。砖红壤和高岭石的解吸动力学曲线中都出现一个“谷”, 可能与它们的最大吸附量均较低(分别为68和16 $\mu\text{mole P/g}$), 而出现再吸附又较快以及扩散的影响出现较早有关, 磷吸附与解吸的不可逆本质上是磷的解吸落后于吸附, 原因可能是吸附与解吸中存在缓慢反应, 吸附与解吸速率不等, 及磷的再吸附等。试样的最大吸磷量和最大缓冲容量均可作为制订磷的环境容量的参考依据。

* 本文得到陈家坊教授的指导, 谨致谢意。

卤代甲烷与锌原子的基质隔离反应^①

王守文 古 正 刘维铭 陈 琪 马 洪

(四川大学)

白 银

(重庆大学)

低温无机制备是一项很重要的技术，它不仅可以获得常温及高温下得不到的产物，而且也是研究反应中间过程的一种很好的方法。在过去的十多年里，国外在这方面已有很大的发展，其中Pimentel, Skell, Timms, Green, Klabunde, Andrews, Ozin等著名学者都在这一领域里作出了重大贡献。我国在这方面的研究工作尚未见报导。

1986年以来，我们对此作了一些赏试，首先设计并研制成功一套用于金属原子基质隔离反应的装置。并以红外分光光度计为主要检测仪器，获得了 CHCl_3 ， CDCl_3 ， CF_2Cl_2 等卤代甲烷的氩基质隔离红外光谱和氮基质隔离红外光谱。研究了它们与锌原子在基质中的反应，根据产物的红外吸收峰的位置，初步确定所发生的反应为插入反应，如： $\text{Zn} + \text{CHCl}_3 \longrightarrow \text{HC}(\text{ZnCl})\text{Cl}_2$ ， $\text{HC}(\text{ZnCl})_2\text{Cl}$ ， $\text{HC}(\text{ZnCl})_3$ 等，这些化合物在升温后消失，在常温条件下观测不到。

① 国家自然科学基金资助项目

醋酸镍在红外激光作用下的离解*

加璐 王守文 古正 马洪 陈琪 严奕

(四川大学)

陈孝康 龚承纯

(四川教育学院)

由于激光化学反应的选择性,在红外激光化学反应的研究中,人们往往把兴趣集中在气相物质的激光诱导反应上。而对激光与固相物质的作用,则大多集中在表面处理 and 退火等方面的应用研究。然而由于脉冲激光的快速加热和快速冷却使得它在研究热解机理方面可以作为一个很好的手段。继甲酸双氧铀和草酸双氧铀的红外激光诱导反应研究之后,我们又研究了醋酸镍在TEA CO₂脉冲激光作用下的离解。由x射线衍射分析测得固体产物主要是金属镍和镍的氧化物。气体产物中有二氧化碳、一氧化碳和丙酮。由于激光的加热和随后的冷却速度都很快,所得固体产物的粒度都非常小。由扫描电镜测得其粒度小于1微米。呈很薄的鳞片状与S. T. Lin和A. M. Roon用CO₂激光作用气相SF₆所得的固态无定形硫十分相似。

我们还将激光诱导反应的装置与低温基质隔离光谱研究装置联机使用,对离解初元过程进行了研究。

* 国家自然科学基金资助项目

煤矸石自然的动力学行为与防治对策初探

李国顺 范宏珍

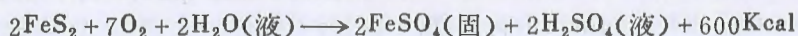
(山西大学化学系)

本化论述了煤矸石山自然的机理和动力学行为,提出了防止自然的措施。

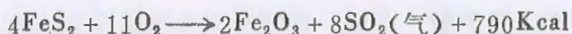
煤矸石是煤层中的夹石、顶、底板岩石等废石。我国煤矸石的目前贮量已达200亿吨,占地15万亩。据统计统配煤矿的1039座煤矸石山已有232座发生自然。自然冒出CO、SO₂、H₂S、NO_x和烟尘等物,严重污染了该地区的生态环境,还造成多起和石山塌事故。

煤矸石的成分因地而异,煤炭占5—20%, FeS₂占1—5%,另外还常夹杂一些本屑等废物。

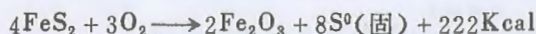
煤矸石山自燃的详细机理非常复杂,在简单处理中可概括为:自然是煤矸石中的煤炭和硫化物在大气因素、水分和细菌长期(若干年)影响下,协同作用的结果。煤矸石的发热量常有几百到三千五百Kcal/Kg,明显进行氧化(风化)放热的始温在200℃以上。阳泉阴营煤矿一矸石样(该矸石山仍在自燃),由差示扫描量热法,在静态空气、粒度过200目筛、升温速率为10℃/min的条件下,测得发热量为1600Kcal/Kg,明显放热始于230℃、终于750℃,其间出现一个放热峰。在流动氮气下,400℃开始吸热分解反应,比前样品稳定。常温下矸石中的黄铁矿(FeS₂)在氧化硫杆菌和氧化铁杆菌作用下,容易发生下列反应。



氧气供给充足时

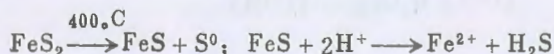


矸石山较大、孔隙率较低、氧供给不足时



煤在常温也进行风化同时放热。放热引起温度升高,从而加速反应进行,二者相互关联、相互促进、达燃点而自燃。

在高温单体硫与水作用有硫化氢生成,并且



为防止煤矸石的自燃:

1. 应尽量选出煤矸石中的黄铁矿和可燃物,再送到矸石山。有的矸石粉还可直接做燃料。

2. 根据国外经验,每平铺0.5米矸石随即压实、边坡边角用黄土或石灰浆封闭。矸石山堆毕后随即用0.5—1米厚的黄土复盖压实、进行绿化。为防止水土流失,最好采用封闭型阶梯平台堆放法堆放矸石。

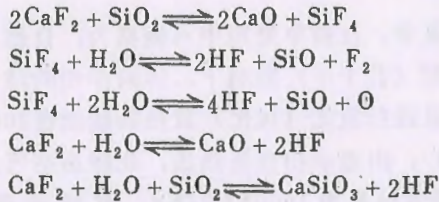
水在焊接冶金过程中的化学反应动力学研究

游爱清

(哈尔滨焊接研究所化学室)

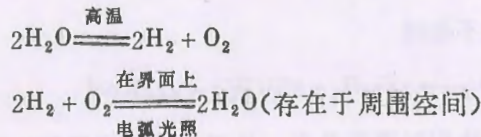
氢是焊缝中的有害杂质。它使焊缝金属塑性恶化,并导致形成气孔、白点和裂纹。因而,关于氢的焊接冶金行为的研究,在国际上一直广泛地开展着。

焊缝中氢,是水分和涂料中的有机物,污垢,铁锈,氧化皮等,在焊接高温下发生复杂化学反应,产生大量的氢,溶解于熔融金属中而来。氢的去除,在含有 CaF_2 的碱性熔渣中,过去普遍认为是按以下方式进行的:



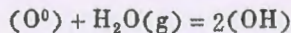
近年来,作者在研制低尘毒碱性焊条时,对 CaF_2 的焊接冶金行为作了深入地研究,得出 CaF_2 主要是起降低渣的粘度作用,而以 HF 的形式去氢的能力是很弱的。 CaF_2 既然去氢能力不强,焊接时氢的去除是怎样进行的,对此问题,又进行了探讨。从理论分析和试验证实,按以下方式进行:

1. 水分在弧柱高温区分解,氢扩散,在渣—环境界面上与氧重新化合

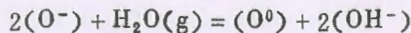


2. 水蒸气溶解在渣中的化学反应

酸性渣



碱性渣



本工作对研制焊接低氢材料,控制焊缝中的氢含量,以及确定混合气体保护焊中气体配比时,具有指导作用。

一种用于快速化学动力学 实验的数据采集和处理系统

安 琪

(中国科技大学四系)

化学动力学实验中的信号传统上具有快速、微弱的特点，尤其是在测基元化学反应过程中，往往要求在微秒乃至更快的时间内，观察到信噪比小于1的微弱电信号。这就要求必须采用能在毫微秒量级的时间内响应，并具有多次平均功能的数据获取系统以及响应的处理手段。

基于以上考虑，我们设计了一个数据采集和处理系统。该系统由一台APPLE-II微机、一台PHILIPS公司的PM3311存贮示波器、GPIB总线及总线控制器和触发电路组成。信号由存贮示波器记录并数字化，然后经GPIB总线传送到微机中进行处理。通过GPIB总线控制器和触发电路，微机对系统的触发、数据获取和传输进行管理。该系统有以下几个特点：

1. 自动化程度高，改善了实验的工作条件。
2. 测试时间短。最大取样频率为125MHz，快速数据传输和快速数据处理。
3. 通过人机交互，可方便地予置或改变系统的工作条件。
4. GPIB总线的使用，使该系统可灵活地进行扩展或重新组建，以适应不同的实验要求。
5. 实验结果可方便地进行显示和保存。该系统可在微机屏幕或存贮示波器屏幕上显示实验数据和谱形；也可用打印机打出，或存入磁盘。

我们已将该系统试用于我校激光化学专业的激光光解飞行时间质谱仪上，有效地降低了实验数据的统计偏差、大大提高了信噪比，获得了满意的结果。我们相信，该系统也完全可应用到化学动力学实验的其他方面。

激光增强催化聚合反应 (一)*

杨君慧 邱家白 苏 阳 王文华 傅克坚

(中国科学院物理研究所)

(中国科学院化学研究所)

激光增强催化的研究,是八十年代新兴的一项介于光物理与光化学之间的交叉课题。它的特点是:当激光激发某些金属有机化合物时,分子处于激发态或者解离。当它失去一个或数个配位体时,形成不饱和配位体的中间络合物,具有很高的催化活性。曾成功地用于烯烃加氢、烯烃异构化等反应中^[1]。

我们首次将激光增强催化用于聚合反应。在 $W(CO)_6-CBr_4-C_{15}H_{11}N$ 体系中,经激光照射,得到我们感兴趣的,不同分子量、不同颜色的卤代聚乙烯吡啶产物。系统地进行了单体转化率、聚合反应速率以及聚合物分子量与各种激光参数(能量、波长、重复频率)以及照射时间、环境温度等关系的各种实验。红外光谱检测证明我们得到的聚合物为溴代聚乙烯吡啶,这是一种很有用的光信息材料,其光谱响应范围由紫外区扩展到可见区。

激光增强催化聚合方法的优点是:(1)反应能在温和条件下进行(例如室温、常压);(2)可以有选择性地使分子解离成某一特定的中间体,节约能量;(3)聚合产物与激光的能量、重复频率、波长和照射时间有关。所以,可以人为地控制激光参数及条件,得到所需要的不同分子量的产物。这种可控反应不同于一般热化学聚合反应;(4)方法简便、快速;(5)单体转化率很高;(6)在脉冲激光解离过渡金属化合物的同时,可用瞬态光谱检测其中间体^[2],有利于弄清催化反应机理。进一步的研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Ke-Jian Fu, Robert L. Whetten and Edward R. Grant I&EC PRODUCT RESEARCH DEVELOPMENT 23 (1984) 33.
- [2] E. Weitz, J. Phys. Chem, 91 (1987) 3945.

LPCVD 淀积速率分布的解析表达式

王永发 张世理 张伟 周庆

王焕杰 王海荣 王季陶

(复旦大学材料科学系)

低压化学蒸气淀积 (LPCVD) 模拟计算方法很多,但一般是基于求解扩散方程,计算非常复杂,结论也不直观。我们在过去提出的计算机模拟算式基础上^[1],导得了片内和片间淀积速率分布的解析表达式,从中可以清楚地看出设备参数及各工艺参数对淀积速率分布的影响,可用来指导实验。将其用于对工艺的模拟计算,与实验结果符合非常好。由于计算简单、速度快,可用于微机控制。

对反应器中发生的淀积反应: $A^* + \sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$, (A^* 为淀积产物, A_i 为气相组合),通过引入某一关键物质 A_j 的转化率 η ^[1],可将各气相组分在反应器中的摩尔浓度表示为 η 的函数:

$$C_i(\eta) = \frac{C_i^0 - \frac{\nu_i}{\nu_j} \eta C_j^0}{1 + \frac{1}{\nu_j} \sum_i \nu_i \eta C_j^0} \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

上式中 C_i^0 为气体在入口端 ($\eta=0$) 的浓度。反应速率可表示为工艺参数的函数 $r=r(T, P, C_i(\eta))$, 对无温度梯度的 LPCVD 淀积工艺,在反应器中 T, P 为常数, r 仅是 η 的函数,

由于 $\eta < 1$, 可将 r 按 η 的幂次方展开: $r=r^0 + a_1 r^0 \eta + \frac{1}{2} a_1 a_2 r^0 \eta^2 + \frac{1}{6} a_1 a_2 a_3 r^0 \eta^3 + \dots$ 同样将

$$\frac{1}{r} \text{ 展开成: } \frac{1}{r} = \frac{1}{r^0} - \frac{a_1}{r^0} \eta + \frac{a_1(2a_1 - a_2)}{2r^0} \eta^2 + \dots$$

反应器中轴向 x 处 η 的微分为:

$$d\eta(x) = \frac{\omega}{FC_j^0} r \cdot \left[2\pi R_1 + 2\pi R_2^2 \cdot \sum_i \delta(x_i) \right] dx$$

ω 为常数^[1], F 为总流量, $2R_1$ 为反应器内径, R_2 为硅片半径, x_i 为放置硅片处的 x 值。将 $\frac{1}{r}$ 的展开式代入上式经计算后可得 $\eta(x_m)$, 再代入 r 的展开式后便可最终得到 $r(x_m)$ 的解析表达式:

$$r(x_m) = r^0 \left[1 + a_1 \left(\frac{\omega r^0}{FC_j^0} S_m \right) + \frac{a_1(a_1 + a_2)}{2} \left(\frac{\omega r^0}{FC_j^0} S_m \right)^2 + \frac{a_1(a_1^2 + 2a_1 a_2 + a_2 a_3)}{6} \left(\frac{\omega r^0}{FC_j^0} S_m \right)^3 + \dots \right]$$

上式中 $S_m = 2\pi R_1 L_0 + m \cdot (2\pi R_1 l + 2\pi R_2^2)$, L_0 为预淀积区长度, l 的片间距。同样也可得到片内淀积速率分布:

$$r_i(\rho) = r_i(R_2) \left[1 + \frac{a_1 \omega r_i(R_2) \pi R_2^2}{\zeta_i F_i C_j^0} \left(1 + \frac{\rho^2}{R_2^2} \right) + \dots \right]$$

高温高压下开放流动体系内溶解作用的 化学动力学研究

张荣华

(中国地质科学院矿床研究所)

Posey-Dowty I., Hellman R., Borcsik M., Crerar D.

(美国普林斯顿大学地质和地球物理学系)

高压高温下开放流动体系内溶解作用的化学动力学研究, 如矿物-水溶液反应: CaCO_3 、 CaF_2 和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (取自天然的纯方解石、萤石和钠长石) 与水溶液 (纯水, $\text{HCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$) 反应动力学研究获得新研究成果。实验首先涉及反应器的流动体系模型: 理想流动的有柱塞流反应器(PFR)和持续搅拌流动反应器(CSTR)两种。非理想流动体系是介入上于两种之间, 如层状流或弥散模型。在 Crerar 实验室内, 在高压釜(管状)内悬挂极细金属网样袋, 内岩方解石。用高压流体泵驱动溶液连续流过高压釜。在流出方向上安装背压控制器, 可控制流体压力。泵可控制流量。高压釜可控制温度。这是一种近似的 CSTR 模型。在 $25^\circ\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围和 1600Psi 条件下研究了 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 反应动力学机制。实验结果表明: 在流速为 13—130ml/小时条件下, 低于 200°C 时, 方解石溶解速度为零级反应, 是处于远平衡状态, 由表面反应控制溶解速度。只是当流速很小时, 反应级序不再是零级。在 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 时, 溶解速度属一级反应, 反应处于近平衡状态, 反应速度与生成物浓度有关。反应速度受到迁移速度控制。迁移速度系指在晶面上溶解产物, 通过界面层 (晶面的 Boundary layer) 进入溶液内部的速度。

作者发现: 在进行稳态操作的过程中, 非稳态过程一直偶存于全部反应过程里。反应持续总时间的延长时, 反应速度发生微弱变化, 这个改变量为 $\frac{dNi}{dt}$ 。所以方解石总反应速度写

$$\text{作: } -r = \underbrace{K_1(T)SA + K_2(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} - K_{sp})^a}_{\text{——稳态过程——}} - \frac{dNi}{dt} \quad \text{非稳态过程}$$

其中, K_1 、 K_2 为反应速度常数, SA 为晶体表面积 a 为反应级序。这里 $a = 1$ 。

作者还用迭层反应器(Packed Bed)研究了萤石和钠长石的溶解速度。这是一个轴向弥散模型。这种反应器的弥散系数和平均停留时间要用实验方法测定。实验表明: CaF_2 和 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 溶液在低 pH 时发生反应, 速度很快。当流速由低逐渐上升, 生成物浓度 (C_0 , 实测浓度), 亦随之上涨, 当流速足够大时, 生成物浓度稳定不变, 不随流速变化 (即表面浓度 $c' = C_0$); 当流速极大时 (远远大于 130ml/小时), C_b 亦开始随流速加大而下降。这种现象说明迁移对反应速度的影响, 并表现了由近平衡向远平衡的变化过程。实验还在继续, 拟建成 2.37 巴和 5.6 百度的流动反应装置。

尿素缩合反应动力学研究

杨树林 曹建新 林长青

(华东工学院)

本文在155°C—175°C, 压为550mmHg及水为催化剂条件下对尿素缩合反应动力学进行研究。给出了缩合产物缩二脲在不同温度情况下的速率常数和活化能。

关于尿素缩合缩二脲反应, 文献曾有报道,



但均不是专门对于制备缩二脲而进行的, 他们的研究都是以制备尿素时减少缩二脲量为出发点, 至今尚无见到为制备缩二脲而研究其反应动力学问题。但缩二脲是一重要化工原料, 因此对于研究尿素缩合反应物缩二脲无论在理论上或实际上都是很有意义。在反应(1)中还伴随许多副反应, 其副产物有三聚氰酸, 缩三脲等, 但在155°C—175°C条件下, 反应产物主要为缩二脲和氨气, 只有微量的副产物, 为此, 本文进行简化处理, 即认为产物仅含有缩二脲和尿素。不产生其它物质。

反应在自行设计的全封闭磁力搅拌, 电加热式反应器中进行。反应物由710紫外分光光度分析测定。分析方法为连续法。重复实验结果表明, 实验有较好的重现性。

用最小二乘法进行线性回归, 得到方程如下:

(155°C)	$100x = 0.0865t + 0.449$	相关系数	0.986
(165°C)	$100x = .0269t + 1.98$	相关系数	0.999
(175°C)	$100x = 0.464t + 3.67$	相关系数	0.998

反应速率常数分别为:

(155°C)	$k = 1.05 \times 10^{-2}$	mol/l.min
(165°C)	$k = 3.25 \times 10^{-2}$	mol/l.min
(175°C)	$k = 5.61 \times 10^{-2}$	mol/l.min

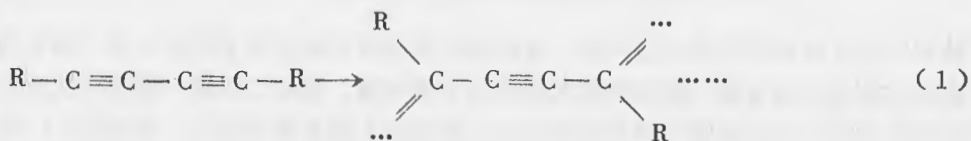
利用阿累尼多斯经验式, 其反应平均活化能为: $E = 31.8 \text{Kcal/mol}$ 。

丁二炔衍生物聚合反应研究

费逸伟 余从焯 王凡

(北京工业学院)

聚丁二炔衍生物具有独特的 π 电子共轭结构, 非线性光学性能相当优异, 在激光倍频、光信息处理等方面应用前景较大^[1,2]。在丁二炔上引入的取代基多是带有给电和受电体的苯衍生物, 如2-甲基-4-硝基苯胺, 在适当条件下与丁二炔反应制得双-(2-甲基-4-硝基苯胺基)-2,4-丁二炔单体^[3], 后者在有机溶剂中培育单晶, 经热作用合成聚丁二炔, 反应按1,4-加成方式进行:



在单体晶体中分子堆积排列, 每个分子与相邻两个单体发生作用, 反应过程中形成的聚合物分子链骨架沿晶格方向取向。

丁二炔聚合总反应可用一级反应方程式描述:

$$\frac{dX}{dt} = K(1-X)\dots\dots \quad (2)$$

式中, $1-X$ 、 X 分别是单体和聚合物含量, 在受热条件下反应速度常数 $K = n \cdot r \cdot \exp\left[-\frac{E_a^{\text{therm}}}{RT}\right]$, n 为单体分子数目, r 为单位时间能够形成反应中心的几率, E_a^{therm} 为热反应活化能。差热分析结果表明单体分子共轭体系大小的变化将影响反应中心的形成, 分子链是否带有柔性基团, 对聚合反应活化能有较大的作用。热作用时易于克服反应势垒的单体分子, 所要求的聚合反应温度较低, 然在相同条件下恒温时间较短。单体聚合后生成聚丁二炔大分子, 不再溶于有机溶剂, 因此可根据不同反应时间未溶产物的多少求得聚合反应转化率。实验结果显示反应转化率曲线呈现 S 形, 符合通常聚合物的反应状况, 也就是说二乙炔衍生物聚合过程中同样存在自加速现象。

丁二炔晶体在聚合反应过程中可拟做由两种力学性能相差较大的组分构成的复合材料体在。如果无限长棒状高模量组分(即大分子链)随机分布在柔性单体基体中, 并沿应变方向取向, 可用 Voigt 模型处理。由高模和低模两组分交替层状排列, 应力平均分布, 用 Reuss 模型研究。

参 考 文 献

- [1] A. F. Garito, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 109, 219 (1984)
- [2] A. F. Garito, D. D. Singer, Laser Focus, 80, 59 (1982)
- [3] 刘太奇, 费逸伟, 余从焯, 王凡, 《北京工业学院学报》, 2, 89 (1988)