

具体做法是: 首先用 1 mol/L 的 NaOH 溶液冲洗毛细管 1 h, 接着用水冲洗过夜, 然后在氮气流中将柱子加热到 180 °C 保温 1 h; 把 2.5 mL γ -缩甘油醚基三甲氧基硅烷, 2.0 mL 乙酸乙酯与 0.5 mL 水充分混匀, 调节其 pH 值至 4~5, 在室温下搅拌水解 6 h 后将制得的溶液吸入预处理后的毛细管内静置约 10 min, 然后用氮气流以 ≤ 1 cm/min 的速度将溶液冲出柱子, 最后在氮气流下将柱子在 140 °C 保温 5 h. 制备的涂层柱在使用前用缓冲溶液充分清洗并平衡.

使用此种涂层柱时的电渗流远小于使用空柱时的电渗流, 在 pH= 3~11 范围内其电渗流/pH 曲线与空柱相比也相当平缓. 用细胞色素 C、溶菌酶、核糖核酸酶 A 和 α -糜蛋白酶的混合样对制备的涂层柱的性能进行评价后发现, 溶胶-凝胶法制备涂层柱能够较好屏蔽毛细管内壁硅羟基, 在 pH= 2~8 范围内能很好分离这 4 种蛋白质. 这与以前直接把 γ -缩甘油醚基三甲氧基硅烷键合在毛细管内壁上进行蛋白质分离^[2]的效果明显不同, 而且数次操作之间(12次)的迁移时间重现性很好. 另外, 涂层柱抗水解能力强, 经过 10 mmol/L 的 NaOH 溶液浸泡 60 h 后, 仍然表现出良好的迁移时间重复性. 表 1 是碱液浸泡前后于 pH= 5.0 分离蛋白质混合物时各组分迁移时间的相对标准偏差 RSD%.

表 1 碱液浸泡前后蛋白质迁移时间的重现性^{a)}

蛋白质	RSD/ %		蛋白质	RSD/ %	
	pH= 5.0 (n= 12)	pH= 5.0* (n= 15)		pH= 5.0 (n= 12)	pH= 5.0* (n= 15)
溶菌酶	1.74	3.91	核糖核酸酶 A	1.91	2.47
细胞色素 C	1.77	3.62	α -糜蛋白酶	1.92	2.42

a) n 表示重复操作次数, * 为涂层柱经 10 mmol/L 的 NaOH 溶液浸泡 60 h 后测定

致谢 本工作为北京市自然科学基金(批准号: 2952011)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Li F, Jin H, Gu J L, et al. Capillary electrochromatography using C₈ open tubular column prepared by sol-gel technique. J Beijing Insti Tech, 1996, 5(2): 122~122
- 2 Bruin G, Huisden R, Krrak J C, et al. Performance of carbohydrate-modified fused-silica capillaries for separation of proteins by zone electrophoresis. J Chromatogr, 1989, 480: 339~349

李 方 张汉邦 高 丹 卢光菊 顾峻岭 傅若农
(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

亚稳态稀有气体原子 He, Ne, Ar 与 N₂ 分子的激发传能

亚稳态稀有气体原子与双原子分子的电子激发态传能, 由于理论上还不能对其反应体系的势能面、电子云重叠、散射截面进行精确计算, 实验数据便显得尤为重要. 而亚稳态稀有气体原子与 N₂ 分子之间的能量传递是实验化学家非常关注的一个反应体系.

亚稳态稀有气体原子 He*, Ne* 其电离能(20, 16 eV) 远高于 N₂ 分子的电离能, 迄今为止人们认为反应通道只有 Penning 电离和缔合电离^[1]. 我们利用交叉分子束技术结合高灵敏度光谱测试技术, 采用束放电方式产生高浓度的 He*, Ne*, Ar* 原子束在单次碰撞条件下与

N_2 分子碰撞反应, 均探测到了 $N_2(C^3\Pi_u, B^3\Pi_u)$ 的发射光谱. 说明亚稳态原子 He^* , Ne^* , Ar^* 与 N_2 分子反应同样存在激发传能通道, 实验观察到分支比很小(1%).

实验是在我们自行设计的多功能自由基和激发态分子反应装置^[2]上进行. 在单次碰撞条件下可以排除经由电子复合或两步传能等二次过程形成 $N_2(C^3\Pi_u)$ 的可能性. 假定产物的转动布居符合 Boltzmann 分布, 通过光谱模拟得到了 N_2 与 He^* , Ne^* , Ar^* 反应生成 $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \sim 3)$ 的振转布居. 在拟合与 Ar^* 反应中, $N_2(C, v' = 0)$ 的转动布居不能用单一的转动温度来模拟. 假设由 Boltzmann 和 Gaussian 分布来代表可能存在的两种不同的反应机理所形成的转动分布, 拟合结果与实验符合得很好, Gaussian 分布最高布居对应 $J_{\max} = 25$, 半宽度 $\Delta J = 8$, 在 $v' = 0$ 中所占的比例小于 1%.

采用黄金规则(Golden Rule)^[3]并假定反应是经过一个两体解离过程, 计算 He^* , Ne^* , Ar^* 与 N_2 传能所得到的 $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \sim 3)$ 的初生态振动布居 $N_{v'}$. 黄金规则表达式:

$$N_{v'} \propto q_{v'v''}(E_{\text{avail}} - E_{v'})^{3/2},$$

$q_{v'v''}$ 为初态到终态的 F_C 因子. E_{avail} 为体系的资用能, $E_{v'}$ 为 $N_2(C, v')$ 的振动能. He^* , Ne^* , Ar^* 与 N_2 分子反应生成 $N_2(C)$ 态振动布居的理论计算值和实验结果列于表 1. 由表 1 可以看出, 利用黄金规则可以很好解释产物的振动布居. He^* , Ne^* 传能激发态产物的转动温度与 Ar^* 传能的转动温度明显不同, 这应从动量守恒来考虑, 由于 He, Ne 质量较 Ar 要小得多, 在碰撞分离的过程中对 N_2 分子的反向推动也相对减小. 这种能量守恒和动量守恒的双重作用决定了产物 $N_2(C)$ 分子的振转分布.

表 1 初生态 $N_2(C, v')$ 相对振动布居与理论计算值比较及相应的转动温度

		$v' = 0$	1	2	3
Ar^*	实验值	1.00	0.24 ± 0.01	0.03 ± 0.01	
	黄金规则	1.00	0.30	0.18	
	T_R/K	1700 ± 50	1100 ± 50	300 ± 100	
Ne^*	实验值	1.00	0.47 ± 0.10	0.19 ± 0.01	0.05 ± 0.01
	黄金规则	1.00	0.57	0.14	0.02
	T_R/K	200 ± 50	200 ± 50	180 ± 50	150 ± 70
He^*	实验值	1.00	0.54 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.07 ± 0.01
	黄金规则	1.00	0.58	0.15	0.02
	T_R/K	250 ± 50	250 ± 50	200 ± 50	180 ± 70

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 29373128)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Siska P E. Molecular beam studies of penning ionization. Rev Mod Phys, 1993, 65: 337
- 2 沈关林, 李学初, 徐大东, 等. 自由基和激发态原子分子反应装置. 化学物理学报, 1993, 6: 522
- 3 Wu K T. Dynamics of $CS(A^1\Pi)$ formation in the dissociation of CS_2 . J Phys Chem, 1985, 89: 4 617

陈 宏 沈关林 徐大东 李学初

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点开放实验室, 大连 116023)