

$C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NO , N_2O , O_2 , H_2 和 NH_3 反应的动力学研究

黄存顺^① 李宗孝^② 赵东锋^① 辛瑶^① 裴林森^① 陈从香^① 陈 旻^{①*}

(^① 中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; ^② 宝鸡文理学院化学系, 宝鸡 721007.)

* 联系人, E-mail: yangchen@ustc.edu.cn

摘要 研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NO , N_2O , O_2 , H_2 , NH_3 等分子的反应动力学. $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基是由 266 nm 光解 C_2Cl_4 产生的, 用激光诱导荧光(LIF)检测 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的相对浓度随着反应时间的变化, 得到 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 N_2O , NH_3 的双分子速率常数: $k_{N_2O} = (1.63 \pm 0.20) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{NH_3} = (5.92 \pm 1.00) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NO , O_2 , H_2 等分子反应的消耗速率常数: $k_{NO} = (5.46 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{O_2} = (1.58 \pm 0.16) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{H_2} < 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 对反应分析及理论计算的结果表明: $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NH_3 和 H_2 反应主要是抽氢过程, 且反应的入口通道都存在一个能垒.

关键词 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基 激光诱导荧光 反应速率常数

C_2 自由基是饱和及不饱和碳氢化合物高温热解和燃烧过程中重要的中间体之一. 在燃烧过程、星际大气和天体物理的研究中扮演着重要的角色^[1~11]. 有关 C_2 自由基的研究对当前所面临的能源、环境及医疗问题的研究有着重要的现实意义. 对 C_2 自由基与 O_2 , H_2 和 NH_3 等基元反应的研究, 有助于理解燃烧过程的速率和终产物的形成. 而对 C_2 自由基与 NO , N_2O 反应的研究, 对当前环境化学中快速消除氮氧化物(prompt NO_x)的研究是十分必要的. 同时, C_2 又是一个非常奇特的双原子自由基, 它的基态($X^1\Sigma_g^+$)和第一个三重激发态($a^3\Pi_u$)能级相差仅 610 cm^{-1} . 而这两个电子态在光谱上又恰好是可分辨的(如分别对应 Mulliken 带($D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$)和 Swan 带($d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$)), 这就给我们提供了一个研究不同的电子态及自旋对化学反应的影响的机会. 然而, 有关 C_2 自由基的研究却困扰了化学工作者很多年, 因为实验室中 C_2 自由基的产生不易控制. 现在, C_2 自由基可通过红外多光子解离(IRMPD)和紫外光解(UV Photolysis)的方法来制备, 人们正从理论和实验上对其能级结构和反应动力学进行广泛的研究^[11~23]. Wittig 等^[14~18] 用 IRMPD 产生 C_2 , 研究了 C_2 自由基与一系列碳氢化合物和无机小分子的反应; McDonald 等^[19~21] 用紫外光解的方法产生 C_2 自由基, 对 C_2 自由基与一些碳氢化合物反应的温度效应进行了研究; 最近, Fontijn 小

组^[22,23]用 193 nm 激光光解 C_2Cl_4 产生 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基, 通过产物的检测对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 NO 及 O_2 反应的温度效应进行了研究.

本文在流动反应体系中, 在常温, 总压约 865 Pa 的条件下, 运用激光光解-激光诱导荧光技术研究 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NO , N_2O , O_2 , H_2 及 NH_3 的反应, 通过检测 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的相对浓度随反应时间的变化关系, 获得 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与这些小分子反应的速率常数, 结合理论计算, 认为 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 H_2 及 NH_3 的反应是一个抽氢为主的过程, 且反应的入口通道都存在一个能垒.

1 实验

反应腔体是一套典型的激光光解-激光诱导荧光(LP-LIF)装置, 在前期的工作中已有详细的论述^[24,25]. $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基是由 266 nm 的激光(Nd: YAG 四倍频, New Wave 公司, 单脉冲能量约 5.0 mJ)光解 C_2Cl_4 产生, 激光束通过一个焦距为 50 cm 的石英透镜聚焦到反应腔体的中心, 另外一束 Nd: YAG (Spectra Physics, GCR-170, 10 Hz)泵浦染料激光(Sirah)作为检测光, 光解光和检测光共线、相对地通过反应腔体, 检测光固定在 516.5 nm 去激发 C_2 自由基 Swan ($d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$) 的(0, 0)带, 染料激光的能量为 2 mJ/脉冲. 为了减少激光杂散光对实验的影响, 除光解光和检测光都经过一系列的光阑外, 实验中不是通过检测

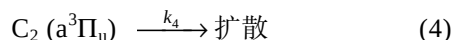
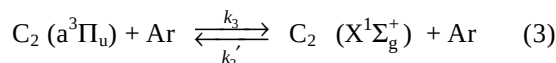
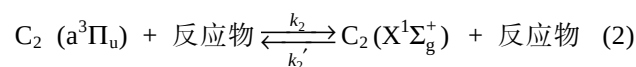
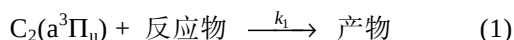
总荧光而是检测 $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)(0, 1)$ 带的发射荧光 (563.5 nm) 来确定 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的相对浓度变化. 发射荧光由一组透镜收集经过滤色片 (0.7 nm FWHM) 后被光电倍增管 (R928, Hamamatsu) 接收并输出, 输出信号通过数字存储示波器 (TDS380, Tektronix) 平均后记录下来并输入微机进行分析和处理. 光解光和检测光的延迟时间通过脉冲信号发生器 (Stanford Research DG535) 来调节, 延迟时间从 0 变化到几百微秒.

在实验过程中, 三路进气 (C_2Cl_4/Ar ; 反应物/ Ar ; 纯 Ar) 用 3 个质量流量控制器 (D07-7A/2M, 北京) 分别控制, 通过不锈钢管导入反应腔体, 混合气体缓慢通过反应腔体, 典型的母体分子 C_2Cl_4 的浓度是 $6.0 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; 反应物的浓度范围从 $1.0 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 变化到 $1.0 \times 10^{15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; 反应腔体的总压约 865 Pa, 母体分子 C_2Cl_4 的分压为 0.5 Pa, 这一比例在实验过程中是保持不变的. 由母体分子 C_2Cl_4 通过光解产生的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基转动温度很高, 用 Ar 作为载气一方面是为了弛豫反应物和 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基初生的量子态的分布; 另一方面, 它可以减缓 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基和反应物扩散出检测区的速度.

实验前, 商品试剂 C_2Cl_4 (上海, $\geq 98\%$), NO (南京特种气体厂, $\geq 99\%$), N_2O (南京特种气体厂, $\geq 99.7\%$), O_2 (南京特种气体厂, $\geq 99.999\%$), H_2 (南京特种气体厂, $\geq 99\%$), NH_3 (南京特种气体厂, $\geq 99.999\%$) 在真空架上经多次低温减压去气和蒸馏纯化, 钢瓶气 Ar (南京特种气体厂, 99.999%) 未进一步提纯.

2 结果和讨论

实验中通过 266 nm 激光光解 C_2Cl_4 产生 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基, 利用激光诱导荧光 (LIF) 检测 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的相对浓度随反应时间的变化, 确定 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与反应物的反应速率常数. 由于 C_2 自由基的基态 ($X^1\Sigma_g^+$) 和第一个三重激发态 ($a^3\Pi_u$) 能级仅相差 610 cm^{-1} , 因此 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的消耗除和反应物反应外, 反应物碰撞而导致的基态和三重态系间窜跃直接影响 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的消耗. 在二种作用同时存在的情况下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 消耗可能的动力学过程如下:



(1) 是 $C_2(a^3\Pi_u)$ 被反应物消耗的过程, (2)、(3) 分别是由于反应物和载气 (Ar) 碰撞导致的 $C_2(a^3\Pi_u) \leftrightarrow C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 系间窜跃过程. 实验过程中, 母体分子 C_2Cl_4 的浓度比反应物的浓度低得多以保证假一级近似条件的成立. 根据以上动力学模型, 在假一级反应近似条件下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的浓度随反应时间的变化关系如下:

$$[C_2(a^3\Pi_u)]_{(t)} = [C_2(a^3\Pi_u)]_{(t=t_0)} \exp(-k't) \quad (5)$$

$$k' = k[\text{反应物}] + k_0, \quad (6)$$

其中 k' 为假一级的消耗速率, t 是光解光和检测光的延迟时间, k_0 是除反应气体外其他过程对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的消耗速率, k 是 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基被反应物消耗的速率常数. 由于系间窜跃的存在, k 包含 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与反应物的反应速率常数和系间窜跃速率常数二部分. 当反应物是 N_2O , NH_3 和 NO 等由轻原子组成的分子, 由于其基态的自旋多重度与 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的不同, 根据自旋选择定则, 碰撞引起的系间窜跃非常小, Wittig 等^[17,19]通过研究发现当 C_2 与这一类分子反应, 系间窜跃的速率为 $k < 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 所以在研究 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 N_2O , NH_3 和 NO 的反应时, 系间窜跃过程将被忽略, 实验测得的速率常数实际上近似为双分子反应的速率常数; 而 O_2 的基态为三重态, 对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 猝灭非常有效, 碰撞引起的系间窜跃是 $C_2(a^3\Pi_u)$ 消耗的主要途径, 无法得到反应速率常数, 只能获得 $C_2(a^3\Pi_u) \rightarrow C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 系间窜跃的速率常数.

图 1 为在假一级近似条件下, 我们用激光诱导荧光 (LIF) 检测 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的相对浓度随反应时间的变化. 实验中观测到初生的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的浓度经过约 $8 \mu\text{s}$ 达到最大, 随后随延迟时间呈单指数衰减, 根据 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的浓度与延迟时间的关系, 假一级的消耗速率 k' 取 $8 \mu\text{s}$ 后的实验数据由公式 (5) 用最小二乘法拟合得到. 图 1 给出了典型的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 随反应时间变化的半对数图, 实线是线性拟合的结果.

随着反应物浓度的增加假一级的速率常数 k' 随之增大, k' 与所加反应物浓度关系如公式 (6). 因此, 对给定的实验条件 (如相同的温度和压力), 改变反应物的浓度来测量 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基随延迟时间的消耗, 从而得到不同反应物浓度下的假一级反应速率常数

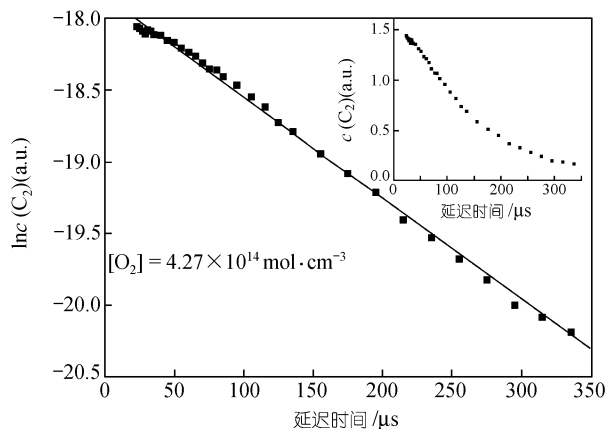


图1 总压 865 Pa, 温度 298 K 下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 荧光强度随光解光(266 nm)和检测光(516.5 nm)的延迟时间变化的半对数图

实线为线性拟合的结果, 插图为测量的原始数据

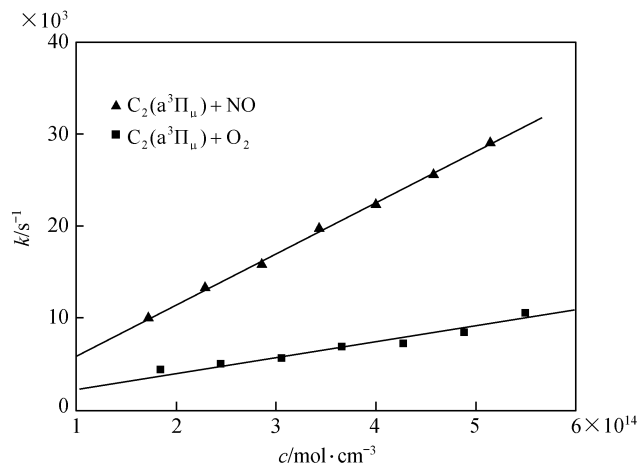


图2 总压 865 Pa, 温度 298 K 下, 由假一级近似得出的 $C_2(a^3\Pi_u) + O_2$ 的速率常数(■)和 $C_2(a^3\Pi_u) + NO$ 的速率常数(▲)对浓度的关系图

实线给出的是线性拟合的结果

k' , 图2给出了假一级反应速率常数 k' 对 O_2 和 NO 浓度的关系图。

通过公式(6)的拟合, 我们可得到 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与一系列反应物反应的速率常数。在室温, 总压 865 Pa 的条件下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与所有反应物反应的速率常数列于表 1, 所列误差均为 1σ 。

对于 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 N_2O , NH_3 和 NO 等分子的反应, 由于系间窜跃过程可以被忽略, $C_2(a^3\Pi_u)$ 的消耗速率常数实际上近似为双分子反应的速率常数, 测得的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 N_2O 和 NH_3 反应的速率常数分别为 $(1.63 \pm 0.20) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(5.92 \pm 1.00) \times 10^{-14}$

表1 室温下 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与无机小分子反应的速率常数(单位: $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

反应物	速率常数	实验方法	文献
H_2	$<10^{-3}$	LP-LIF	本文
	3×10^{-3}	IRMPD-LIF	[16]
	5×10^{-4} (300 K)	LP-LIF	[18]
O_2	1.58 ± 0.15	LP-LIF	本文
	2.7 ± 0.3	IRMPD-LIF	[16]
NH_3	$(5.92 \pm 1.00) \times 10^{-3}$	LP-LIF	本文
NO	5.46 ± 0.10	LP-LIF	本文
	7.5 ± 0.3	IRMPD-LIF	[16]
	5.43 ± 0.34 (300 K)	HTP	[22]
N_2O	$(1.63 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	LP-LIF	本文

$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 NO 反应的速率为 $(5.46 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这一结果与 Wittig 等^[14] 的 $(7.5 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 比较显得稍小, 但和 Fontijn^[23] 等的 $(5.43 \pm 0.34) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (300 K) 符合得很好。我们认为, 造成 RMW 等测量的速率常数偏大的原因可能有两个方面: 一是 RMW 等用红外多光子电离(IRMPD)的方法产生 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基可能造成反应物初生态的振转温度较高, 这将导致测得的反应速率常数偏大; 另一方面, RMW 等通过反应产物 $CN(B \rightarrow X)$ 和 $CN(A \rightarrow X)$ 发射荧光的检测来测量反应的速率常数, 这样 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的反应将对测量结果产生影响。

在 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 O_2 反应的过程中, 由于碰撞导致系间窜跃的过程很快, 光解产生的初生态的 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $C_2(a^3\Pi_u)$ 在碰撞作用下迅速达到平衡, 从而对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 消耗的速率常数的测量带来困难。Fontijn 等通过产物的检测得到 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $C_2(a^3\Pi_u)$ 经过系间窜跃达到平衡后 $C_2(X^1\Sigma_g^+, a^3\Pi_u)$ 与 O_2 反应的速率常数(约 $3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[23]。由于 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 O_2 反应的速率常数很小, 且 O_2 对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的猝灭很有效, 因此有 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 清除剂存在的情况下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 的消耗速率常数实际上近似为 O_2 碰撞引起的 $C_2(a^3\Pi_u) \rightarrow C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 系间窜跃的速率常数^[15]。在本实验中, C_2Cl_4 既是产生 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $a^3\Pi_u$ 自由基很好的源, 又是非常理想的 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的清除剂, 它与 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反应的速率大约是与 $C_2(a^3\Pi_u)$ 反应的 430 倍(速率常数分别为: $k^1(C_2) = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k^3(C_2) = (6 \pm 0.5) \times 10^{-13}$

$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{[17]}$, 在 C_2Cl_4 作为清除剂去除 $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 的情况下, 测得的 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 O_2 的速率常数为 $(1.58 \pm 0.15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比文献[22]所报道的 $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 和 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 O_2 的反应的速率大了一个数量级, 可以认为在本实验中, $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 O_2 的反应退居次要的位置, 此结果近似等于 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 系间窜跃到 $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 的速率. 在动力学误差范围内, 我们的测量值和 Wittig 等^[17]报道的 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u) \rightarrow \text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 系间窜跃的速率 $(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 比较一致.

由表 1 可知, $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 的反应非常之慢, 受系间窜跃及扩散等实验因素的影响, 无法给出此反应速率常数的精确值, 只是给出它的范围的估计, 比较文献中的报道^[17], 我们认为此估计是合理的.

3 反应机理

有关 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 NO 及 O_2 反应的研究很多, 对它们反应机理的讨论也很充分^[14,17,22,23]. 至于 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 N_2O 反应, 实验结果表明它是一个比较慢的反应, 由于 N_2O 是线型分子, 如取键轴方向为 Z 轴, 则每个分子的 $2P_y$ 电子可形成一个三中心四电子的大 π 键, $2P_x$ 电子也可形成一个大的 π 键, 对于这种具有离域 π 键的无机分子, 在与 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 自由基反应的过程中, 由于 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 是一个亲电子基团, 它的 $p\sigma$ 轨道与 N_2O 分子中的 π 轨道会产生相互作用, 但 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)p\sigma$ 轨道上的一个电子是反对称的, 可能和过渡态中的成键轨道作用比较困难, 从而导致反应的入口处存在一个能垒, 所以常温下测得的速率常数较小.

有关 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 反应的机理, Wittig 等^[17]在分子轨道理论的基础上, 认为 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 插入到 H-H 键形成弯曲的 C_2H_2 分子和 $\text{C}=\text{CH}_2$ 过渡态. 然而, 从他们构造的分子轨道相关图上可看出, 此反应存在一个非常高的能垒(约 20 eV), 所以常温下插入反应几乎是不可能的. Pasternack 等^[19]在实验的基础上, 测得此反应的活化能为 5.99 kcal/mol, 通过对产物的能量及对称性分析, 他们认为生成 $\text{C}_2\text{H}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 和 $\text{C}_2\text{H}(\text{A}^2\Pi)$ 都是可能的, 其反应放热分别为 (21.3 ± 2) kcal/mol 和 10 kcal/mol, 在此基础上, 提出抽氢反应的机理. 为了获得对反应机理的认识, 我们用 gaussian 98 在 B3LYP/6-311G(d, p)水平上对 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 和 NH_3 的反应进行了理论计算. 各物种的振动频率列于表 2, 根据计算能量绘制的势能剖面(图 3)比较直观地反映

表 2 在 B3LYP/6-311G(d, p)水平上计算的各物种的振动频率

物种	振动频率/ cm^{-1}
$\text{CC}(\text{a}^3\Pi_u)$	1692
CCH	311, 1973, 3521
H_2	4422
CCHH (TS)	915 ^(a) , 303, 703, 827, 1700, 1751
NH_3	1000, 1666, 1666, 3479, 3606, 3607
NH_2	1535, 3331, 3417
CCHNH ₂ (TS)	1376 ^(a) , 182, 214, 459, 565, 790, 1262, 1328, 1578, 1749, 3388, 3490

a) i 代表虚频

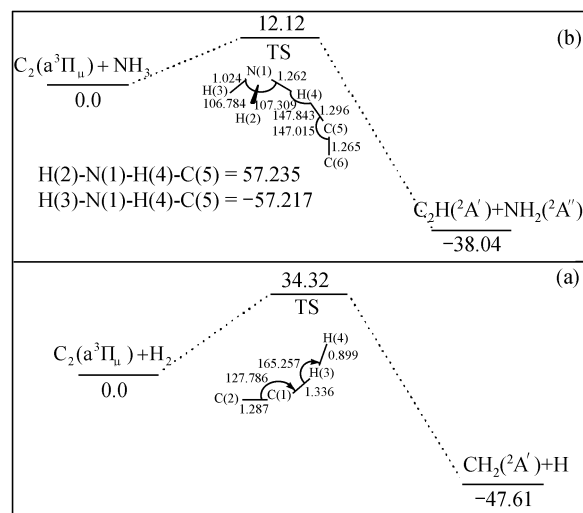


图 3 CBS-QB3//B3LYP/6-311G(d, p)水平上的势能剖面 (kJ/mol)

了各反应的机理.

计算结果表明 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 和 NH_3 的反应是抽氢为主的过程. 对于 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 的反应, 在反应的入口通道存在 34.32 kJ/mol 的能垒, 经过一个过渡态 (TS), 最终生成 $\text{C}_2\text{H}(\text{X}^2\Sigma^+)$ + H, 反应放热为 47.61 kJ/mol, 这与 Zhang 等人^[26]所计算的 32.52 kJ/mol 的反应能垒比较一致. 同样, 通过对 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 NH_3 反应的计算, 发现 C_2 连接到一个 H 原子上形成过渡态, 此过程要越过 12.12 kJ/mol 的能垒, 然后与 C_2 连接的 H 原子将被抽取下来生成终产物 $\text{C}_2\text{H}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 和 NH_2 , 并且释放出 38.04 kJ/mol 反应热. 计算表明, 对于 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 及 NH_3 的反应, 抽氢入口通道存在一个能垒, 并且 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 H_2 反应的能垒(34.32 kJ/mol)比与 NH_3 的反应能垒(12.12 kJ/mol)高得多, 这与 $\text{C}_2(\text{a}^3\Pi_u)$ 与 NH_3 反应的速率常数为 $k_{\text{NH}_3} = (5.92 \pm 1.00) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 而与 H_2 反应的速率常数几乎测不出这一实验事实是吻合的.

4 结论

我们运用 LP-LIF 方法研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与一系列无机小分子的反应, 测得它们的反应速率常数. 其中室温下 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NH_3 的双分子反应速率常数 $k_{NH_3} = (5.92 \pm 1.00) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以及与 N_2O 的反应速率常数 $k_{N_2O} = (1.63 \pm 0.20) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 同时, 测量了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基被 NO 和 O_2 消耗的速率常数, 在用 C_2Cl_4 作为清除剂除去 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 对反应体系影响的前提下, 对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 O_2 的反应进行了讨论. 为了获得对反应机理的认识, 我们在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NH_3 和 H_2 的反应进行了计算, 结果表明, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 NH_3 , H_2 的反应以抽氢为主, 在反应入口通道存在一个能垒, 这与我们的实验结果是吻合的. 进一步的实验研究及高水平的理论计算有助于我们更加深入地了解反应的过程.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20373065), 国家重点基础研究专项基金(批准号: G1999075304)和中国科学院基金(批准号: KJCX2-SW-H08)资助项目.

参 考 文 献

- Gaydon A G. The spectroscopy of flames. London: Chapman and Hall, 1957. 113~136
- Ballik E A, Ramsay D A. The $A^3\Sigma_g^- - X^3\Pi_u$ band system of the C_2 molecule. *Astrophys J*, 1963, 137: 61~83
- Ballik E A, Ramsay D A. An extension of the Phillips system of C_2 and a survey of C_2 states. *Astrophys J*, 1963, 137: 84~101
- Krause H F. A carbon reaction studied by crossed molecular beams. *J Chem Phys*, 1979, 70(8): 3871~3880
- Filseth S V, Hancock G, Fournier J, et al. Quenching of $C_2(a^3\Pi_u)$ produced in an intense infrared laser field. *Chem Phys Lett*, 1979, 61(2): 288~292
- Douay M, Nietmann R, Bernath P F. New observations of the $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ transition (Phillips system) of C_2 . *J M S*, 1988, 131: 250~260
- Chaffee F H Jr, Lutz B L, Black J H, et al. Rotational fine-structure lines of interstellar C_2 toward Zeta persei. *Astrophys J*, 1980, 236: 474~480
- Erman P, Lambert D L, Larsson M, et al. Time-resolved spectroscopy of the C_2 Phillips system and revised interstellar C_2 abundances. *Astrophys J*, 1982, 253: 983~988
- Erman P, Iwamae A. The oscillator strengths of the C_2 Phillips system. *Astrophys J*, 1995, 450: 31~34
- Bauer W, Becker K H, Hubrick C, et al. Radiative lifetime measurements of the $C_2(A^1\Pi_u)$ state. *Astrophys J*, 1985, 296: 758~764
- Bauer W, Becker K H, Bielefeld M, et al. Lifetime measurements on electronically excited $C_2(A^1\Pi_u)$ and $C_2(d^3\Pi_g)$ by laser-induced fluorescence. *Chem Phys Lett*, 1986, 123: 33~36
- Kaiser R I. Experimental investigation on the formation of carbon-bearing molecules in the interstellar medium via neutral-neutral reactions. *Chem Rev*, 2002, 102: 1309~1358
- Wang J H, Han K L, He G Z, et al. Ab initio study of reaction mechanism of $C_2 + H_2S$. *Chem Phys Lett*, 2003, 368: 139~146
- Reisler H, Mangir M, Wittig C. The kinetics of free radicals generated by IR laser photolysis. I. Reaction of $C_2(a^3\Pi_u)$ with NO , vinylcyanide, and ethylene. *J Chem Phys*, 1979, 71(5): 2109~2117
- Reisler H, Mangir M, Wittig C. The kinetics of free radicals generated by IR laser photolysis. II. Reactions of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, $C_2(a^3\Pi_u)$, $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $CN(X^2\Sigma^+)$ with O_2 . *Chem Phys*, 1980, 47: 49~58
- Mangir M, Reisler H, Wittig C. The kinetics of free radicals generated by IR laser photolysis. III. Intersystem crossing between $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $C_2(a^3\Pi_u)$ induced by collisions with oxygen. *J Chem Phys*, 1980, 73: 829~835
- Reisler H, Mangir M, Wittig C. Kinetics of free radicals generated by IR laser photolysis. IV. Intersystem crossing and reactions of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $C_2(a^3\Pi_u)$ in the gaseous phase. *J Chem Phys*, 1980, 73: 2280~2286
- Campbell J D, Yu M H, Mangir M, et al. Optical time of flight spectroscopy: A method for the direct state selective measurement of photofragment recoil energier. *J Chem Phys*, 43, 1978, 69(8): 3854~3857
- Pasternack L, Pitts W M, McDonald J R. Temperature dependence of reactions and intersystem crossing of $C_2(a^3\Pi_u)$ with hydrogen and small hydrocarbons from 300~600 K. *Chem Phys*, 1981, 57: 19~28
- Pasternack L, Baronavski A P, McDonald J R. Temperature dependence of the $C_2(a^3\Pi_u) + CH_4$ reaction from 337 K to 605 K. *J Chem Phys*, 1980, 73: 3508~3510
- Pitts W M, Pasternack L, McDonald J R. Temperature dependence of the $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ reaction with H_2 and CH_4 and $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $a^3\Pi_u$ equilibrated states) with O_2 . *Chem Phys*, 1982, 68: 417~422
- Fontijn A, Fernandez A, Ristanovic A, et al. CO chemiluminescence and kinetics of the $C_2 + O_2$ reaction. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3182~3189
- Ristanovic A, Fernandez A, Fontijn A. Wide-Temperature range kinetics and $CN(B-X)$ violet chemiluminescence of the $C_2(a^3\Pi_u) + NO$ reaction. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 8291~8295
- Geiger H, Wiesen P, Becker K H. Product study of the reaction of CH radicals with nitric oxide at 298 K. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 5601~5606
- Gao Y, Chen Y, Ma X, et al. The collision quenching of $CCl_2(A^1B_1)$ and a^3B_1 by substituted methane molecules. *Chem Phys*, 2001, 269: 389~397
- Zhang X, Ding Y, Li Z, et al. Direct dynamic study on the hydrogen abstraction reaction $C_2(a^3\Pi_u) + H_2 \rightarrow C_2H + H$. *Chem Phys Lett*, 2000, 330: 577~584

(2003-09-25 收稿, 2003-12-15 收修改稿)