

多原子有机自由基的光谱和化学动力学

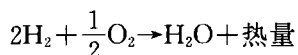
赵新生

(北京大学化学系,北京 100871)

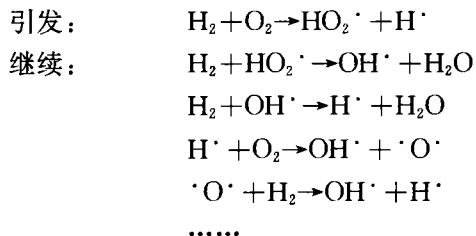
[摘要] 多原子有机自由基的光谱和化学动力学的研究,是深入了解认识化学反应规律和机制的重要环节。总的来说,我们关于这一类化学物种的认识还是初步的。这个方向上的研究工作是重要和迫切的。目前,多原子自由基的光谱和动力学的研究是分子光谱和化学动力学研究领域的一个前沿。本文主要回顾作者在这一方向上的初步的工作。

1 引言

自由基是一类电子轨道没有完全填充的化学物种,它们表现出很强的化学活性。正是自由基的这种特性,使得它们在化学反应的过程中扮演重要角色。许多看上去极普通的化学反应,它们的实际历程可以是很复杂的,其中常通过自由基作为反应的中介。例如,氢气在氧气中燃烧和爆炸的总的反应方程式可以写为:



而实际的机理,据信是以链反应的方式进行的:



反应过程中有大量的自由基产生又消失,最终导致稳定的产物 H_2O 。在有机反应中,自由基的种类就更多了。由此可见,对自由基的认识和研究是认识和研究许多化学反应的关键之一。其应用背景也很明显,如在环境、能源、生命及材料科学中都交织着自由基的性质和作用问题。

广义地说,凡电子轨道没有完全填充的物种都是自由基。在此含义下,几乎所有原子,所有处于电子激发态的分子,多数带正、负电荷的离子也都是自由基。本文中,我们狭义地使用自由基这个概念,所指的自由基都是电中性的、在电子基态下的电子轨道没有完全充满的多原子自由基,而且也将 O_2 , NO 这些常见的、在常温常压下能稳定存在的分子排除在考虑之外。

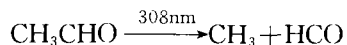
由于自由基的化学活性,它们一般都只存在于反应过程的瞬间,或超低温、超低压的环境。有趣的是,宇宙的星际空间恰好是一个超低温和高真空的环境,所以大量的星际物种是以自由

本文于1993年12月20日收到。

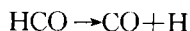
基的方式存在的。正是自由基的不稳定性,制约了人们对它们的认识。在80年代中期之前,自由基的研究多是集中于简单自由基的光谱,只是在近十年来,关于自由基的化学动力学和较复杂自由基的高分辨光谱才逐渐多了起来。但总的来说,我们关于自由基和它们所参与的化学反应动力学的知识尚甚少。这样方向上的研究是重要而迫切的,也是目前分子光谱和化学动力学研究领域的一个前沿。对于这样一个活跃和广阔的领域,本人无意作全面的评述,在此仅就个人的研究进展作一些回顾。

2 HCO 和 CH₃N 的光谱

火焰是自由基大量存在的场所之一。事实上,弄清燃烧的化学动力学是自由基研究的一个动力,这一研究的直接应用背景在于化学燃料的合理利用和环境的保护。例如,燃烧过程的监测和研究,燃烧的计算机模拟,大气化学成分监测都需要有关自由基的光谱学、热力学和动力学数据;又如,新型动力机的设计,大气污染的改善,就更是建立在对有关自由基参与的化学反应的正确认识之上。而人们最早发现自由基的场所之一也是火焰。例如,早在1934年Vaidya就试探地将碳氢化合物燃烧火焰的发射光谱中的一段谱带归结为HCO自由基的发射,这就是有名的“碳氢焰带”。后来发现大气和星际空间也存在着HCO,但利用激光光谱的现代方法研究这一谱带直到1990年才见报道^[1,2]。我们^[1]采用脉冲激光光解的方法得到浓度和纯度都比较高的自由基:

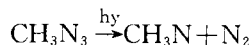


在所采用的实验条件下,HCO的寿命大约有10微秒,在此时间内用另一频率可调的脉冲激光激发HCO到电子激发的 \bar{B} 态,收集HCO自 \bar{B} 态的荧光。实验的光谱分辨率为 0.05cm^{-1} ,不仅可以分辨出转动跃迁,而且可以看到电子自旋裂分,因此可以获得有关分子性质的准确数据。我们还采用受激辐射泵浦(stimulated emission pumping, SEP)的技术,研究HCO从振动激发的电子基态上的分解动力学,发现了所谓的“连续态上的共振结构”和明显的动力学选择行为:在分解反应

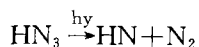


中,处于HCO弯曲振动的能量比处于CO伸缩振动的能量更能有效地促进反应发生。这些结果引起理论和实验学家们的极大兴趣,导致了一系列研究工作的进行^[3]。

RN型的自由基是一类双自由基,因为它们的电子基态有两个不成对电子,是一个三线态。有实验迹象表明,它们在含氮有机反应中是活跃的中间体,而且可能有重要而有趣的立体选择化学行为,即在加成反应中三线态没有立体选择性,而单线态有强的立体选择性。在RN家族中,最简单的有机自由基为CH₃N。人们猜测它可能也是一种星际分子。但这个自由基不仅没有在宇宙观测中看到,而且,虽然人们一直试图获得它,但在80年代之前也不曾在实验室中确切地辨认出它的存在。在这些实验中,产生自由基的方法是光解:



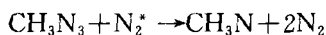
这是一个与下列反应



类似的反应,但人们发现得到的不是CH₃N,而是它的异构体——非自由基的CH₂NH。1980

年,经理论化学家计算,预言这一自由基可以存在。在理论的鼓舞下,实验学家尝试其它办法,终于在 1984 年获得了它的发射光谱。不过奇怪的是,虽然得到激光光谱的努力一直在进行,在开始我们尝试的时候仍没有看到成功的报道。

我们采用文献的方法制备 CH_3N_3 自由基:在流动体系中微波放电产生亚稳态的 N_2^* ,再用自己实验室合成的 CH_3N_3 与 N_2^* 反应:



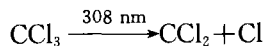
这种将放电与化学反应结合起来的方法也是产生较纯的自由基的一种有效方法。开始我们参照文献构造了反应装置, CH_3N_3 和 N_2^* 分别在内外管流动,一直未能观测到所希望的激光光谱,后来将 CH_3N_3 和 N_2^* 的混合位置换了一下,终于获得了成功^[4,5]。原来这里有一个简单而有趣的化学原理:在激光观测点,第一种装置的过量试剂是 CH_3N_3 ,所以仍有大量的 CH_3N_3 存在,而 CH_3N_3 在我们进行观测的光谱区有极强的荧光发射,足以掩盖可能存在的自由基的光谱。相反在第二种装置中激光观测点处的过量试剂为 N_2^* ,所以 CH_3N_3 的残余量大大减少,从而可以观测到自由基的荧光光谱。文献中未见成功报道的原因不得而知,但我们自己的成败就是在这小小的不同之处。

有了新的实验事实,文献报道中的一些错误推断就立即表现出来。例如,有人由发射光谱中没有观测到高振动激发的 \bar{A} 电子态的光子发射,而推断该电子态的振动激发态经历了光化学过程^[6]。这一推断也似乎与以往光解实验中得不到 CH_3N 自由基的事实一致。但我们直接测量了 \bar{A} 电子态在振动激发下的寿命,发现光化学因素并不重要,因为在可观察到的 Franck-Condon 跃迁区,直至 4800 cm^{-1} 的振动激发能量下, \bar{A} 态的寿命都是相当长的。

不能令人满意的是,我们的实验是在流动体系中进行的,为得到更精确的信息,应在超声分子束冷却的条件下进行转动分辨的光谱研究。我们下一步工作的目标就是利用超声分子束冷却高分辨光谱的手段研究 CH_3N 等自由基振动,电子激发下的结构、性质和化学动力学。

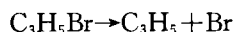
3 分子束激光交叉研究自由基反应化学动力学

有机自由基的化学动力学研究较之光谱学的研究更为困难,因而研究的深度仍然有限,到目前为止,仅见不多的应用自由基分子束作交叉分子束反应^[7]和交叉激光束光解^[8]研究的报道。我们经过了数年的尝试和失败,最终获得在反应



上的成功^[8]。

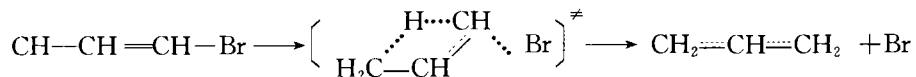
自由基的重排和由此导致的异构化,是有机反应中非常重要和普遍的现象,特别是质子的转移更是生命现象的最基本的化学过程之一。为了研究这样的化学动力学过程,我们选择了 C_3H_5 中的质子转移和异构化作为对象,探讨在振动激发下质子转移的速率和机理^[9]。这里的实验手段为分子束激光交叉的光解碎片飞行时间质谱。实验采用了两方面的技巧:首先以反应



兼作产生振动激发的 C_3H_5 源和 C_3H_5 异构化的时标;其次,以能量最低的异构体为参照将实验测量的最大平动能作为确认异构化过程是否发生的量度。结果表明,异构化反应



的速率在实验的振动激发条件下相当大,并且质子转移的反应坐标与分解的反应坐标有效地耦合在一起。由实验结果可推断,最可能的反应机理为



这一实验确切地观察到异构化的存在,但并不能在态水平上研究与自由基的质子转移和分子重排有关的基本化学物理过程,而后者是正确认识微观的化学物理规律并运用它们的必由之路。我们的近期目标之一就是要在态分辨的水平上研究上述过程。

4 结语

随着人们对自由基研究的深入,对化学运动的认识也会深入。但研究自由基有相当的难度,我们将自由基的高分辨光谱和化学动力学作为研究工作的一个方向,对自己亦是一个挑战,需要不断锐意地开拓下去。过去几年中,我们得到国家自然科学基金委员会的有力支持,愿借此机会表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] X. Zhao, G. W. Adamson and R. W. Field, Abstract MG3, 45th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1990.
- [2] A. D. Sappey and D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 7601.
- [3] G. W. Adamson, X. Zhao and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **160** (1993), 11.
- [4] 尚海蓉,余赅,应立明,高盘良,赵新生,化学物理学报, **6** (1993), 438.
- [5] 尚海蓉,余赅,应立明,高盘良,赵新生,物理化学学报, **9**(1993), 594.
- [6] E. L. Chappell and P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.* **89**(1988), 6007.
- [7] G. N. Robinson, G. M. Nathanson, R. E. Continetti and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 6744.
- [8] E. J. Hintsa, X. Zhao, W. M. Jackson, W. B. Miller, A. M. Wodtke, and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 2799.
- [9] W. Zhu, X. Zhao, D. Han, R. Li, Q. Zhong and Q. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **204** (1993), 538.

SPECTROSCOPY AND CHEMICAL DYNAMICS OF ORGANIC POLYATOMIC RADICALS

Zhao Xinsheng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

The studies on the spectroscopy and dynamics of organic polyatomic radicals are the frontiers in the fields of molecular spectroscopy and chemical dynamics. The work of the author in this direction is reviewed.