

文章编号: 1007-5461(2005)04-0592-05

活性氮与三溴甲烷反应化学发光研究

王占新, 唐晓昀, 王鸿梅, 李建权,
韩海燕, 张为俊, 储焰南, 周士康

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 在流动余辉装置上, 利用空心阴极放电产生的活性氮与 CHBr_3 分子碰撞, 在 550~750 nm 波长范围内观察到了较强的 $\text{NBr}(b \rightarrow X)$ 跃迁发射谱; 同时, 在反应管的下游, 我们探测到了 $\text{CN}(A, B)$ 的发射谱. 分析认为化学发光机理是: 亚稳态氮原子 $\text{N}(^2\text{D})$ 与 CHBr_3 之间的一步传能反应直接产生了 $\text{NBr}(b)$ 激发态, 而 $\text{CN}(A, B)$ 态则来自基态原子 $\text{N}(^4\text{S})$ 与 CBr 的反应, 其中 CBr 是 CHBr_3 经活性氮中的亚稳态 $\text{N}_2(A)$ 激发离解形成的.

关键词: 光谱学; 活性氮; 化学发光; 能量转移

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A

1 引言

活性氮是指亚稳态 $\text{N}(^2\text{D})$ 和 $\text{N}(^2\text{P})$ 原子、亚稳态 $\text{N}_2(A)$ 分子、基态 $\text{N}(^4\text{S})$ 原子的总称^[1]. 这些亚稳态成分在上层大气化学中扮演重要角色, 已经引起人们广泛的研究兴趣^[2,3].

大气中的有机溴化物主要来源于海洋中的藻类等生物体^[4], 在上层大气中具有很高的化学活性, 是大气中溴原子的主要来源^[5], 对上层大气中的臭氧具有很强的破坏作用. CHBr_3 是上层大气中有机溴的主要成分, 对它的研究与监测已经引起人们广泛的兴趣^[4,5], 但对于它与上层大气中存在的各种亚稳态氮原子相互作用的机理研究较少. 本文利用阴极放电制备活性氮, 研究了它与 CHBr_3 的发光反应, 在流动管上游和下游分别观察到了 $\text{NBr}(b \rightarrow X)$ 、以及 $\text{CN}(A, B)$ 跃迁光谱, 对两种激发态产物的形成机理给出了分析.

2 实验

实验采用的装置为流动余辉系统^[6], 如图 1 所示. 高纯氮气 (4 L/Min) 通过液氮冷冻的分子筛进一步提纯后经空心阴极放电 (400 V) 产生活性氮, CHBr_3 从放电区下游约 8 cm 处由四个径向均匀分布的小喷嘴进入主流动管与活性氮混合并发生反应. 发射光谱由一个 0.75 m 的单体分光后由光电倍增管 (RCA C31034) 接收, 光电信号送入光子计数器和计算机数据采集系统以获得发射光谱. 实验中, 流动管内的压力为 1 Torr

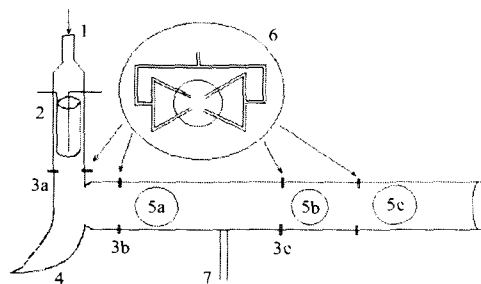


Fig.1 Schematic diagram of discharge flow reactor.

- 1 N_2 gas inlet, 2 hollow cathode discharge,
3 reagent inlet, 4 light trap, 5 optical
windows, 6 reagent inlet end view,
7 pressure measurement

基金项目: 合肥物质科学研究院院长基金 (20020602)

收稿日期: 2004-05-25

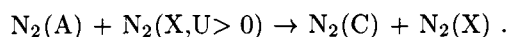
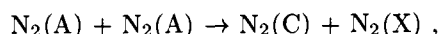
E-mail: ychu@aiofm.ac.cn

时, 管末端的罗茨泵 (150 L/s) 的排空作用使得管内的气体流速为 40 m/s 左右。用于分光的单色仪波长使用低压汞灯进行了校准。

3 结果与讨论

3.1 活性氮的产生

当 N_2 经过空心阴极放电时, 我们观察到了桔黄色余辉, 呈现典型的活性氮余辉的特征。在光学窗口 5a 处测得的活性氮余辉发光光谱中, 250~450 nm 范围内出现了较弱的 $N_2(C \rightarrow B)$ 跃迁, $N_2(C)$ 的出现是由 $N_2(A)$ 经如下的反应产生的^[7,8]



由于 $N_2(C)$ 的寿命很短 (~ 36 ns)^[9], 远小于流动管内分子平均碰撞时间 ($\sim 0.1 \mu s$), 因此, 氮分子高激发 $N_2(C)$ 将不会直接与 $CHBr_3$ 发生碰撞。此外, 在 210~300 nm 间存在较强的 $NO(A)$ 态 γ 带系光谱, 该带系的产生是由于氮气中含有微量氧气造成的: 活性氮中的亚稳态原子、分子与 O_2 的反应产生了 $NO(X)$, 然后亚稳态 $N_2(A)$ 与 $NO(X)$ 的传能反应可以形成 $NO(A)$ ^[10,11]。活性氮余辉中 NO 的 γ 带系谱的出现恰恰间接证明了亚稳态 $N_2(A)$ 的存在。同样, 由于 $NO(A)$ 寿命为 $0.2 \mu s$, 该激发态也不会直接参与反应。

3.2 发射谱研究

在反应管内压力约为 1 Torr 情况下, 从试剂入口 3b(见图 1) 加入 $CHBr_3$, 在观察窗口 5a 附近观察到强烈的深红色火焰, 其发射谱如图 2 所示, 分析表明, 该光谱来源于 NBr 分子的 $b \rightarrow X$ 的发射谱。同时, 在反应管的下游存在持续的较强的苍白色荧光。我们把光谱仪移到观察窗 5b 对其进行了观测, 得到到另一种较强的发射谱, 如图 3 所示。该发射谱我们归属为 CN 自由基的电子态发射谱 $CN(A, B \rightarrow X)$ 。

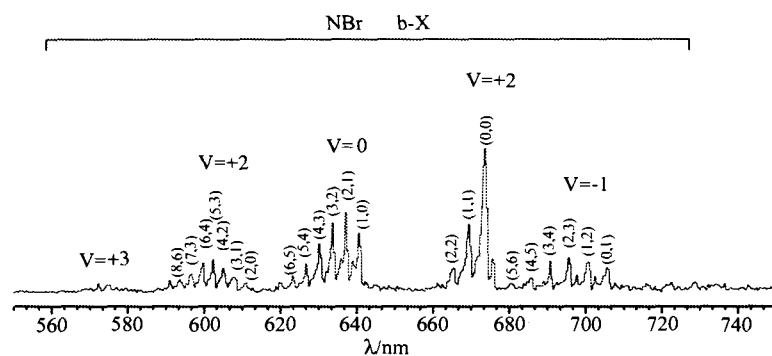


Fig.2 Emission spectrum observed in the optical window (5a) at 1.0 Torr pressure

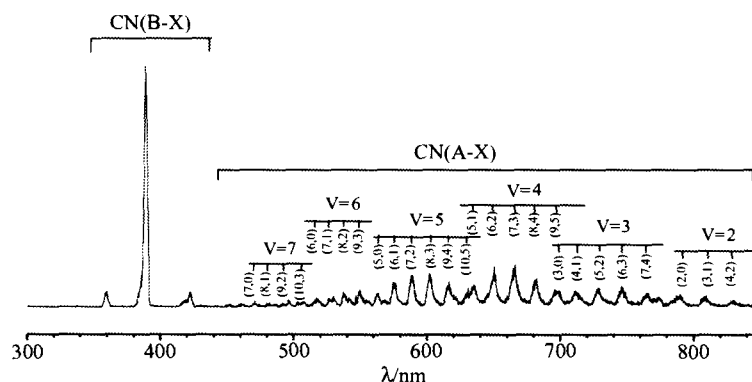
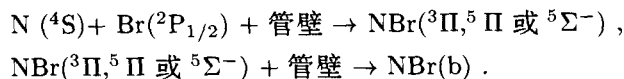


Fig.3 Emission spectrum observed in the optical window (5b) at 1.0 Torr pressure

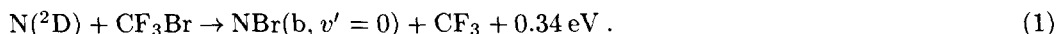
3.3 NBr($b^1\Sigma^+$) 的产生机理

Milton 和 Dunford^[12] 对活性氮与 Br₂ 的火焰进行了研究, 他们观察到了 NBr($b \rightarrow X$) 发射谱, 认为 NBr(b) 的产生机理是原子的三体复合



考虑到我们的实验条件下三体复合的几率很小, 因此, 很难观察到这种反应产物。三体复合机理也与我们观察到的在试剂入口处有强烈的 NBr 发射谱的实验现象不符。

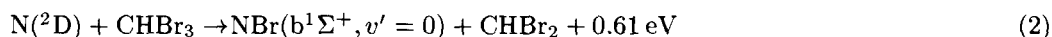
Coombe 等^[13] 进行了活性氮与 CF₃Br 的反应, 提出了如下的反应机理



我们估算的上述反应的放热为 0.34 eV, 表明形成激发态 NBr(b) 的反应的确是放能的。计算中, N(²D) 的能量为 2.38 eV, N—Br 键能为 2.86 eV, Br—CF₃ 键能为 3.06 eV^[14]。

由于 N(²D) 亚稳态的寿命很长, 约为 26 小时^[9], 而且在活性氮中, 氮气对 N(²D) 的猝灭速率常数不大 ($1.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[3], Amorim 等^[3] 测定了在 5 Torr 压力的流动管实验中, 离开放电区 20 ms 时, N(²D) 浓度约为 N(⁴S) 浓度的 6%, 因此, 在我们的试剂加入处会存在高浓度的亚稳态原子 N(²D)。

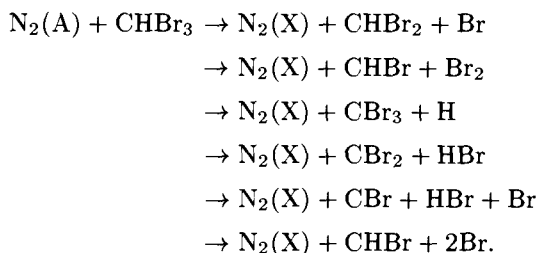
为此, 我们提出下列反应机理:



放能计算时 Br—CHBr₂ 解离能取为 2.77 eV^[15]。对比反应 (1) 和 (2) 的放能, 反应 (2) 比反应 (1) 大, 这与我们所观察到的 NBr(b) 能级的振动布居比 Coombe 等^[13] 实验中所观察到的要高也是定性一致的。

3.4 CN(A,B) 的产生机理

从热力学角度考虑, N₂(A) 对 CHBr₃ 的解离通道有^[16]



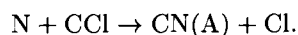
大量激光光解 CHBr₃ 的实验^[15~17] 都证实了反应 $\text{CHBr}_3 + h\nu \rightarrow \text{CHBr}_2 + \text{Br}$ 是最主要的解离通道。Sears 等^[17] 研究了 193 nm 闪光光解 CHBr₃, 观察到了 CBr 自由基的振动跃迁谱, 他们认为 CBr 自由基的产生机理为: CHBr₃ 在单光子作用下快速脱溴, 产生的大量富能 CHBr₂ 自由基, 随后自发解离产生了 CBr。North 等^[15] 用 193 nm 激光对 CHBr₃ 解离过程进行了详细研究, 结果表明, 快速去溴原子, 产生富能的 CHBr₂ 自由基是最主要的反应通道; 随后, 富能的 CHBr₂ 自由基自发脱 HBr 和 Br 产生 CBr 和 HCBBr 也有较大的产率。随后 North 等^[16] 用 248 nm 激光光解 CHBr₃, 同样也观察到了 Br + HCBBr 和 CBr + HBr 的二级通道, 与 193 nm 光解 CHBr₃ 不同, 该通道是来源于产物 CHBr₂ 的二次光解, 而不是自发解离。

由于 N₂(A) 的能量大约为 6.2 eV, 考虑到 Franck-Condon 原理, 传能反应中实际可资用能约为 5.0 eV, 大约相当于波长 248 nm 左右的光子能量。与激光光解反应类比, 我们认为, 在试剂加入区主要存在反应有



实验中反应区管壁上附有大量棕黄色的溴也说明了 CHBr_3 解离的确产生了大量的 Br 原子。在我们的实验中, 并没有观察到溴原子三体复合产生激发态 Br_2^* 的发射谱, 这说明在我们的流动管中, 三体碰撞的几率很低, 这与 $\text{NBr}(b)$ 来自非三体复合的机理是一致的。

Daugey 等^[18] 在 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CCl}$ 反应的 He 载气流动管化学发光实验中, 观察到了 $\text{CN}(A)$ 发射谱, 他们认为 $\text{CN}(A)$ 的形成机理是



探测到的 $\text{CN}(A)$ 态振动布居达到 15, 并且在 $v = 10$ 能级处振动布居存在一个凹陷, 表明由于能级间耦合, 产生了 $\text{CN}(B)$ 态。

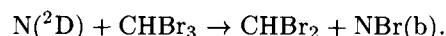
考虑到 CBr 和 CCl 自由基的相似性以及我们的反应区中存在大量的基态氮原子 $\text{N}(^4\text{S})$ 的事实, 我们认为, 本实验所观察到的 CN 发射谱主要来自于下列反应



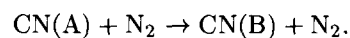
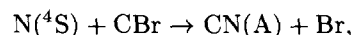
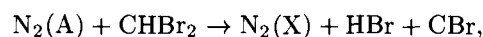
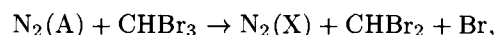
4 结 论

在流动余辉装置上进行了活性氮与 CHBr_3 的传能反应研究, 实验中观察到了 $\text{NBr}(b-X)$ 和 $\text{CN}(A, B-X)$ 跃迁发射谱。通过与激光光解 CHBr_3 的实验结果进行类比, 我们得出了两种激发态产物的产生机理:

$\text{NBr}(b^1\Sigma^+)$ 来源于



$\text{CN}(A, B)$ 来自于



参考文献:

- [1] Wright A, Winkle C A. *Active Nitrogen* [M]. New York: Academic Press, 1968.
- [2] Zhou X G, Pei L S, et al. Theoretical studies on mechanism for the reaction of the excited nitrogen atom and chloromethane [J]. *Chem. Phys.*, 2002, 279: 15
- [3] Amorim J, Kiohara V. $\text{N}(^2\text{D})$ in nitrogen afterglow [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 385: 268.
- [4] Nielsen J E, Douglass A R. Simulation of bromoform's contribution to stratospheric bromine [J]. *J. Geo. Res. Atmospheres*, 2001, 106: 8089.
- [5] Gribble G J. The natural production of organobromine compounds [J]. *Environ. Sci. & Pollution Res.*, 2000, 7: 37.
- [6] Chu Y N, Wang H M, et al. Emission observation for electronically excited state $\text{SO}(c^1\Sigma^+)$ in gas phase [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 366: 147.

- [7] Kolts J H, Setser D W. in *Reactive intermediates in the Gas Phase* [M]. New York: Academic Press, 1979.
- [8] Pintassilgo C D, Loureiro J, *et al.* Methane decomposition and active nitrogen in a N_2CH_4 glow discharge at low pressures [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1999, 8: 463.
- [9] Tochikubo F, Teich T H. Optical emission from a pulsed corona discharge and its associated reactions [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 1343.
- [10] Braunstein M, Duff J W. Theoretical study of the $N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O+NO$ reaction [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 7406.
- [11] Benedictis S D, Dilecce G. Rate constants for deactivation of $N_2(A) v = 2 \sim 7$ by O, O_2 , and NO [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107: 6219.
- [12] Milton E R, Dunford H B. Spectrum of NBr excited in active nitrogen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1961, 35: 1202.
- [13] Ongstad A P, David S J, Coombe R D. Interaction of trifluorohalomethanes with active nitrogen [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 136: 358.
- [14] Lide D R, *et al.* *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Boston, CRC Press, 1990.
- [15] Zou P, Shu J, Sears T J, *et al.* Photodissociation of bromoform at 248 nm: single and multiphoton processes [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108: 1482.
- [16] McGivern W S, Sorkhabi O, *et al.* Primary and secondary processes in the photodissociation of $CHBr_3$ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104: 10085.
- [17] Marr A J, Sears T J. High-resolution infrared diode laser spectroscopy of CBr [J]. *J. Mol. Spectro.*, 1997, 184: 413.
- [18] Daugey N, Bergeat A, *et al.* $CN(A \rightarrow X)$ chemiluminescence from the $N + C_2N$, $N + CCl$, and $N + C_2$ reactions under low-pressure fast-flow conditions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 324: 1.

Chemiluminescence of the reaction of active nitrogen with $CHBr_3$

WANG Zhan-xin, TANG Xiao-shuan, WANG Hong-mei, LI Jian-quan,
HAN Hai-yan, ZHANG Wei-jun, CHU Yan-nan, ZHOU Shi-kang

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The chemiluminescence of active nitrogen reaction with $CHBr_3$ was investigated in a flowing afterglow reactor. Strong emission spectrum was observed in the wavelength range from 550 to 750 nm, which is ascribed to $NBr(b \rightarrow X)$ transition. Meanwhile, in the downstream of the flow tube, emission spectrum exhibits different character dominantly from excited states $CN(A, B)$. The formation mechanism of these excited species has been analyzed, indicating that the generation channel of $NBr(b)$ is from direct $N(^2D)$ abstraction bromine from $CHBr_3$, and the excited $CN(A, B)$ comes from the reaction of $N(^4S)$ with CBr, which is formed due to $CHBr_3$ dissociation by metastable $N_2(A)$.

Key words: spectroscopy; active nitrogen; chemiluminescence; energy transfer

作者简介: 王占新 男, 27岁, 山东人. 1999年毕业于山东大学物理系, 2001年进入中国科学院安徽光机所攻读硕士学位, 研究方向为分子能量转移.