CH₂BrCl在265 nm光解产生的氯甲基自由基的振动内能

张 秀¹ 吴 东² 唐碧峰^{1,*}⁽¹⁾湖北工程学院物理系, 湖北 孝感 432000; ⁽²⁾华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079

摘要: 利用离子速度影像技术研究了CH₂BrCl在265 nm附近的激光光解. 利用2+1共振增强多光子电离分别获得光解产物Br (²P_{1/2})和Br (²P_{3/2})的离子速度图像, 从而得出Br (²P_{1/2})和Br (²P_{3/2})的速度分布, 以及光解碎片的总平动能分布. 据此, 运用角动量守恒碰撞模型获得了解离氯甲基自由基(·CH₂Cl)的振动内能分布. 研究结果表明: CH₂BrCl+hν→Br (²P_{1/2})+CH₂Cl通道产生的氯甲基自由基中被激发的振动模主要是ν₄、ν₃+ν₄、ν₂+ν₄和ν₂+ν₆; CH₂BrCl+hν→Br (²P_{3/2})+CH₂Cl通道产生的氯甲基自由基中被激发的振动模主要是ν₂+ν₆、ν₁+ν₃、ν₂+ν₅、ν₂+ν₃+ν₅和ν₁+ν₅; 母体分子CH₂BrCl在吸收光解光子后除有ν₅ (CBr stretch)振动模被激发外, 还有ν₇ (CH₂ a-stretch)等其它振动模也被激发.

关键词: CH₂BrCl; 光解; 离子速度影像; 角动量守恒碰撞模型; 振动内能分布
中图分类号: O643

Vibrational Internal Energy of Chloromethyl Radical Formed by the Photodissociation of CH₂BrCl at 265 nm

ZHANG Xiu¹ WU Dong² TANG Bi-Feng^{1,*}⁽¹⁾Department of Physics, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, Hubei Province, P. R. China;⁽²⁾School of Physical Science and Technology, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: Photodissociation of CH₂BrCl was investigated around 265 nm using resonance-enhanced multiphoton ionization technique combined with velocity map ion-imaging detection. The ion images of Br (²P_{1/2}) and Br (²P_{3/2}) were analyzed to obtain the corresponding velocity distributions and total translational energy distributions. Using an impulsive model invoking angular momentum conservation, the vibrational internal energy distributions of chloromethyl radical (·CH₂Cl) formed by the photodissociation of CH₂BrCl, were derived from the total translational energy distributions. In the CH₂BrCl+hν→Br (²P_{1/2})+CH₂Cl channel, ν₄, ν₃+ν₄, ν₂+ν₄ and ν₂+ν₆ vibrational modes were found to be excited in the radical; while in the CH₂BrCl+hν→Br (²P_{3/2})+CH₂Cl channel, the excited vibrational modes were ν₂+ν₆, ν₁+ν₃, ν₂+ν₅, ν₂+ν₃+ν₅, and ν₁+ν₅. The results further implied that, following absorption of one photon by the parent molecule CH₂BrCl, other vibrational modes besides ν₅ (CBr stretch) mode, such as ν₇ (CH₂ a-stretch) mode, are excited in the parent molecule.

Key Words: CH₂BrCl; Photodissociation; Velocity map ion-imaging; Impulsive model invoking angular momentum conservation; Vibrational internal energy distribution

1 引言

溴烷烃是一类具有特殊气味并对人体有害的

物质, 许多水源受到化工、医药等废水污染会产生溴烷烃. 溴烷烃及其它含溴化合物的光解受到广泛

Received: December 21, 2011; Revised: March 5, 2012; Published on Web: March 6, 2012.

*Corresponding author. Email: tangbf@wipm.ac.cn. Tel: +86-13986465587.

The project was supported by the Science Foundation of the Education Department of Hubei Province, China (Z20082601).

湖北省教育厅科学技术研究项目(Z20082601)

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

关注, 这一方面是因为我们已经了解到溴原子对地球大气臭氧层有很大的破坏力.¹⁻³ 另一方面是因为溴烷烃的光解对光解动力学研究具有重要的理论意义.⁴⁻¹³

近年来随着各种实验技术的发展, 光解动力学的研究越来越关注态-态层面上的细节. 1997年 Parker等¹⁴发展了离子速度影像(ion velocity map imaging)技术, 不仅使速度分辨率得到极大的提高, 而且提高了离子通过率. Liu¹⁵和 Suits¹⁶等发展了时间切片离子速度成像技术(time-sliced velocity-mapped ion imaging), 使得在振动态层面上研究分子光解动力学成为可能. 应用这些新技术所进行的研究¹⁷⁻¹⁹表明, 解离自由基的振动激发及振动内能的分布反映着解离机理的细节. 所以, 解离自由基的振动激发和振动内能分布研究对深入研究光解动力学有重要意义.

Butler研究小组²⁰利用离子速度影像方法研究了2-溴乙醇($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)在193 nm的光解. 2-溴乙醇在193 nm的光解通道为 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{Br}$ ($^2P_{3/2}$)或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{Br}$ ($^2P_{1/2}$), 而初生的2-羟乙基自由基($\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)可能进一步发生分解反应 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$, 产生乙烯(C_2H_4)和羟自由基($\cdot\text{OH}$). 因此, 2-溴乙醇光解产生的2-羟乙基自由基是不稳定的, 只有振动内能较小、不能克服分解反应势垒的2-羟乙基自由基才能最后形成稳定的产物. Butler研究小组²⁰⁻²³提出了一个精确的碰撞模型, 该碰撞模型应用了角动量守恒、动量守恒和能量守恒定律, 我们称之为角动量守恒碰撞模型(impulsive model invoking angular momentum conservation). Butler研究小组²⁰利用角动量守恒碰撞模型得出了稳定2-羟乙基自由基的平动能分布, 与实验测量的结果一致. 能得到正确结果的关键因素是角动量守恒碰撞模型准确计算出了2-羟乙基自由基的振动内能分布. 由此可见, 如果光解产生的自由基是中间体, 则其振动内能分布决定着其下一步发生化学反应的方向和限度.

CH_2BrCl 拥有两个不同的卤素原子. 相比只有单个卤素原子的卤代甲烷, 它有更加复杂的紫外(UV)吸收谱和更多的光解通道. 其光解通道 $\text{CH}_2\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Br}$ ($^2P_{3/2, 1/2}$) (下面以 Br 代表 Br ($^2P_{3/2}$), 以 Br^* 代表 Br ($^2P_{1/2}$)) 产生的氯甲基自由基($\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$)进一步解离的势垒较高, 相对稳定, 是研究自由基碎片振动内能的较好范例, 从而引起人们的兴趣. Tzeng

等²⁴利用平动能光谱学(PTS)研究了氯溴甲烷(CH_2BrCl)分子在248和193 nm的光解. 发现在这两波长下有四个可能的的光解通道起作用:

他们发现在193 nm波长下 C—Br 键解离和 C—Cl 键解离的分支比是4.5:1; 在248 nm波长下, 只有 C—Br 键的解离. 通过与 CH_3Br 分子的吸收谱比较, CH_2BrCl 分子的 A 吸收带中心位于203 nm处, 范围大约为 $3.0 \times 10^4 - 5.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (333–192 nm), 被归属到 $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{Br})$ 跃迁. CH_2BrCl 分子的 $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{Cl})$ 跃迁对应的 B 吸收带其中心预期在164 nm,²⁵ 因为 CF_2BrCl 分子的 $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{Cl})$ 跃迁对应的吸收带中心就在这一波长.²⁶ B 吸收带带头能量大约为 $5.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (196 nm),²⁵ 所以, 在论文描述的实验中不太可能发生反应式(3)和(4)所示的反应产生氯原子.

North等^{27,28}利用共振增强多光子电离(REMPI)和飞行时间质谱仪研究了 CH_2BrCl 从193到268 nm的光解, 这一波段覆盖了 $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{Br})$ 跃迁对应的整个UV吸收谱. 他们发现与 CH_3Br 的光解相比, 非绝热效应在 CH_2BrCl 的光解过程中起很小的作用. 他们认为引起这个差别的原因可能是因为 CH_2BrCl 属于 C_s 对称性, 且 CH_2BrCl 解离后产生的氯甲基自由基的速度较低. 他们得到的 Br^* 和 Br 通道的总平动能分布都可用单高斯函数拟合. Jung等²⁹利用分辨率较高的离子成像技术研究了 CH_2BrCl 在234 nm的光解. 他们发现 Br 通道的总平动能分布出现双峰, 反映该通道的氯甲基自由基碎片的内能有两个值, 并认为是由 $\sigma^*(\text{C}-\text{Br})$ 势能面和 $\sigma^*(\text{C}-\text{Cl})$ 势能面相互作用产生的. 他们认为快速成分对应无振动激发的硬碰撞模型, 慢速成分对应有振动激发的软碰撞模型, 两部分的能量差对应 CH_2Cl 的伞形振动模. Ng等³⁰利用时间切片离子速度影像技术研究了 CH_2BrCl 在193.3–266.6 nm的光解, 他们同样发现 Br^* 通道的总平动能分布都可用单高斯函数拟合, 而 Br 通道的总平动能分布都需用两个高斯函数拟合. 他们认为不同的高斯成分来源于不同的解离态势能面, 而没有讨论对应的氯甲基自由基的振动激发.

我们利用离子速度影像技术, 研究了 CH_2BrCl

在 265 nm 的光解. 通过分析 Br^* 和 Br 的离子速度影像, 我们得到 Br^* 和 Br 通道对应的总平动能分布以及各向异性化参数(anisotropy parameter). 然后, 运用角动量守恒碰撞模型分别推测出 Br^* 和 Br 通道对应的氯甲基自由基的振动内能分布. 并探究两通道对应的氯甲基自由基振动模的激发, 分析引起不同振动模激发的机理.

2 实验

实验是在一个经过改装的自制的飞行时间质谱仪(TOF)上完成的. 具体改装情况我们以前报道过,^{4,7,8} 主要是加装一个静电离子透镜.

使用的氯溴甲烷(CH_2BrCl)样品是从上海试剂公司购买, 纯度为 99.9%, 未经进一步提纯. 以 1.0×10^5 Pa 的氦(He)作为种子气体与氯溴甲烷(CH_2BrCl)液体样品蒸汽混合, 通过喷嘴直径为 0.6 mm 的脉冲阀(park, general valve)喷入真空室形成超声分子束, 脉冲阀温度保持在 30 °C, 由脉冲阀驱动器(general valve, IOTA-1)驱动. 超声分子束运动大约 6 cm 后经孔径为 1.0 mm 的漏勺(skimmer)准直后进入反应作用区. 在实验过程中, 进样前束源室真空保持为 4.0×10^{-6} Pa, 电离室真空保持在 5.0×10^{-6} Pa 以上; 开脉冲阀进样后束源室真空介于 1.0×10^{-4} 到 3.1×10^{-4} Pa 之间, 电离室的真空度高于 1.0×10^{-4} Pa. 为了减少团簇生成, 我们对脉冲阀的脉宽、载气压强、样品浓度以及激光与超声分子束作用的位置等实验条件进行了优化. 最后在质谱中没发现团簇, 实验就在此优化条件下进行.

实验中使用的离子透镜是在用 SIMION 3D 软件³¹模拟优化的基础上设计的, 其构造有利于离子速度影像的生成.

激光是由 Nd:YAG (Quantel, YG980)激光器的三倍频激光(355 nm)泵浦染料激光器(Lambda Physik, ScanMate 2E OG)产生. 染料激光器输出的基频光再经 BBO 晶体倍频后输出 UV 光. 得到的 UV 激光强度大约为每脉冲 400 μJ , 脉宽为 10 ns, 倍频前线宽为 0.03 cm^{-1} . 染料激光输出波长经由 Ne 光电池的电流(Optogalvanic, OG)信号校准, 也就是经由已知波长校准, 因为 OG 信号反映的是氖的吸收谱, 而这些谱线的波长是准确已知的. 在离子速度影像实验中要求有非常好的线偏振激光, 且要求线偏振方向平行于探测器平面, 实验中通过使用可变波片(Soleil-Bebubat)来实现. UV 光通过焦距 $f=20$ cm

的聚焦透镜聚焦后与分子束垂直交叉. 我们的实验是单色光实验, 就是用同一束激光解离分子, 并通过(2+1)共振增强多光子电离(REMPI)来电离碎片, $\text{CH}_2\text{BrCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Br}^*$ 通道对应的波长为 264.86 nm, $\text{CH}_2\text{BrCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Br}$ 通道对应的波长为 264.77 nm. 我们通过降低光强尽量压制高阶多光子过程、饱和效应和空间电荷效应.

电离后的光解碎片被排斥场(排斥极与拉出极之间的电场)和拉出场(拉出极和地之间的电场)加速, 并通过极板中心的圆孔拉出光解作用区, 然后, 经 50 cm 的自由飞行后到达一个直径为 40 mm 的二维位置敏感探测器. 位置敏感探测器由一个双层的微通导板(MCP)和一个反应速度很快的荧光屏(PS)组成. 带电碎片的质量大小可以由其飞行到探测器的时间来确定. 为了只对选定的光解碎片成像, 我们在该光解碎片到达 MCP 的同时在 MCP 上加一脉冲电压——质量门. 脉冲电压加上前, MCP 上的直流电压低于其工作电压; 脉冲电压加上后, MCP 上的瞬间电压达到工作电压, 对信号进行倍增放大, 产生电子流轰击荧光屏, 形成所选离子的速度影像. 我们利用光电倍增管(PMT)接收来自荧光屏上的光信号, 将其送到数字化示波器(Tektronix, TDS 2012)显示离子的飞行时间质谱. 荧光屏上离子速度影像的形状和大小可以通过调节排斥极和拉出极上的电压(V_R , V_E)来优化. 实验中的优化条件是 $V_E/V_R=0.71$ ($V_R \sim 2200$ V). 我们使用一个市售的 CCD (MS-2821E, Mintron)摄像机采集荧光屏上图像, 将图像信号通过同轴电缆线输入到一个配置了图像采集卡的计算机上, 并用图像采集软件(CODA32)进行累加平均, 累加平均次数对应 30000 个激光脉冲. 考虑到多普勒(Doppler)效应, 在累加的过程中激光波长在 ± 0.8 cm^{-1} 范围内扫描, 以覆盖离子碎片的所有速度分量. 激光脉冲、分子束和探测系统的工作频率为 10 Hz, 整个时序控制由一个多通道的时序控制器(DG535)来实现.

由于离子透镜形成的电场不是平行电场, 离子在探测器上形成弧形的半径 r 不再是简单的由碎片速度 v 和飞行时间 t 决定, 即 $r=vt$, 而是存在一个放大系数 N , 即 $r=Nvt$. 在实验过程中, 需要对 N 值进行校准. 我们是用 Br_2 在 265 nm³²光解的碎片 Br 的速度影像对 N 进行校准的, 得到 $N=1.306$. 为了保证放大系数 N 一定, 在实验中保持装置条件不变.

3 实验结果

图1是氯溴甲烷(CH_2BrCl)在265 nm附近光解后生成的 Br^* 和Br的原始二维离子速度影像及其反Abel变换图,每个原始二维离子速度影像都是对应光解碎片的三维速度分布在二维平面的投影.光解碎片的速度分布是圆柱对称的,激光的偏振方向就是对称轴,如图1中箭头所示.图像的形状由碎片的速度分布和角度分布决定.

对二维离子速度影像进行反Abel变换可重构光解碎片的三维速度分布.对重构的三维分布在一定的角度进行速率积分,可得到光解碎片的角度分布 $P(\theta)$,用如下公式(5)去拟合光解碎片的角度分布 $P(\theta)$,可得到各向异性参数 β 的值.

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (5)$$

其中 θ 表示光解碎片反冲速度和光解激光偏振方向的夹角. $P(\theta)$ 和 $P_2(\cos \theta)$ 分别表示离子信号强度和二阶勒让德多项式. β 在2(平行跃迁)到-1(垂直跃迁)之间取值.在265 nm附近光解时 β 的取值是 $\beta(\text{Br}^*) = 1.67 \pm 0.16$ 和 $\beta(\text{Br}) = 0.94 \pm 0.09$.先前实验^{27,28,30}得到的结果为: $\beta(\text{Br}^*)$ 在 (1.4 ± 0.2) 与 (1.51 ± 0.05) 之间, $\beta(\text{Br})$ 在 (0.7 ± 0.1) 与 (0.8 ± 0.1) 之间,与我们的结果在实验误差范围内是一致的.从氯溴甲烷的吸引光谱²⁸可以看出,在265 nm附近 $^3Q_1[1A'', 2A']$ 、 $^3Q_0[3A']$ 和 1Q_1

图1 CH_2BrCl 在265 nm附近光解产生的 Br^* 和Br碎片的原始离子影像(a, b)及其反Abel变换图(c, d)

Fig.1 Raw ion images (a, b) and inverse Abel images (c, d) of Br^* and Br fragments from the photolysis of CH_2BrCl at near 265 nm

The arrow indicates the laser polarization direction.
Br represents $\text{Br}(^2P_{3/2})$, Br^* represents $\text{Br}(^2P_{1/2})$.

图2 在265 nm附近光解碎片 Br^* (a)和Br (b)的速度分布
Fig.2 Velocity distributions for the Br^* (a) and Br (b) fragments at near 265 nm

[$2A''$, $4A'$]态的吸收截面在同一数量级.可见,Br通道源于这三个态,其中, $^3Q_1[1A'', 2A']$ 和 $^1Q_1[2A'', 4A']$ 态(都是垂直跃迁)是绝热解离, $^3Q_0[3A']$ 态(平行跃迁)经非绝热解离产生大部分的Br. Br^* 通道主要源于 $^3Q_0[3A']$ 态, $^1Q_1[2A'', 4A']$ 态中的 $4A'$ 态也通过非绝热交叉产生 Br^* .这与文献^{27,28,30}报道的实验结果一致.

对重构的三维分布在一定的速度下进行角度积分,可以得到光解碎片的速度分布 $P(v)$.图2给出 CH_2BrCl 在265 nm附近光解时产生的碎片 Br^* 和Br的速度分布.用双光子共振增强电离扫描了对应HBr的 $X^+\Sigma^+ \rightarrow g^3\Sigma^-(v=0)$ 跃迁的吸收带(双光子能量: $74000\text{--}85000\text{ cm}^{-1}$),³³发现有少量的HBr存在.我们推测:样品中可能存在杂质HBr,经光解 $\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Br}$ 后产生速度较低的 Br^* 和Br.图2中的高斯背景可能主要源于此.我们在速度分布 $P(v)$ 中减去高斯背景,然后利用公式(6)和(7)可将 Br^* 和Br的速度分布转换成总的质心平动能分布 $P(E_T)$,

$$P(E_T) = P(v) \frac{dv}{dE_T} \quad (6)$$

$$E_T = \frac{1}{2} (m_{\text{Br}} + m_{\text{CH}_2\text{Cl}}) \times \frac{m_{\text{Br}}}{m_{\text{CH}_2\text{Cl}}} v_{\text{Br}}^2 \quad (7)$$

Br^* 和Br通道的总平动能分布 $P(E_T)$ 如图3所示.

4 分析与讨论

氯溴甲烷(CH_2BrCl)在265 nm附近光解时满足的能量关系为:

$$E_{h\nu} + E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{BrCl}) = D_0(\text{C}-\text{Br}) + E_T + E_{\text{int}}(\text{Br}[^2P_J]) + E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{Cl}) \quad (8)$$

图3 在 265 nm 附近 Br* (a) 和 Br (b) 通道的总平动能分布
Fig.3 Total translational energy distributions for Br* (a) and Br (b) channels near 265 nm

The arrows indicate the available energies, E_{avl} .

上式中光解光子能 E_{hv} 为 451.8519 (Br*) 或 452.0189 kJ·mol⁻¹ (Br), C—Br 键的解离能 D_0 (C—Br) 为 (266.40±0.80) kJ·mol⁻¹.³⁴ $E_{int}(\text{Br}[^2P_J])$ 是 Br 原子的电子能级, 基态 Br 的能量值定为 0, 激发态 Br* 的能量为 44.12 kJ·mol⁻¹.³⁵ $E_{int}(\text{CH}_2\text{BrCl})$ 是母体分子 CH₂BrCl 的转动内能和振动内能之和. 在超声分子束中, 可以认为母体分子的转动温度接近绝对零度, 而振动温度与脉冲阀的温度相同, 为 30 °C. 传统上认为超声分子束中母体分子的转动温度和振动温度都接近绝对零度, 但未给出直接的实验证据. Butler 等^{20,21} 研究表明母体分子振动温度与脉冲阀的温度相同. 后面我们将进一步讨论这个问题. 用 Gaussian 03 软件³⁶ 在 B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 水平上计算母体分子 CH₂BrCl 的振动频率, 并用修正因子 0.9854 修正后计算得到母体分子 CH₂BrCl 的平均振动内能, 即 $E_{int}(\text{CH}_2\text{BrCl})=2.507$ kJ·mol⁻¹. $E_{int}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 是解离氯甲基自由基的内能, 等于转动内能 $E_{rot}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 与振动内能 $E_{vib}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 之和.

对于每个测得的光解碎片的总平动能 E_T , 由角动量守恒碰撞模型可得到对应的氯甲基自由基的转动动能. 光子的角动量可忽略不计, 因为这部分角动量一般耦合到光电子的角动量中去了. 由角动量守恒定律可知: 反射碎片 Br 的经典轨道角动量与氯甲基自由基的转动角动量大小相等、方向相

反. 用公式表示为:

$$\mu|\mathbf{v}_{rel}|b = I\omega \quad (9)$$

其中 μ 是 CH₂Cl+Br 体系的约合质量, $|\mathbf{v}_{rel}|$ 是 Br 和 CH₂Cl 的相对速度 $\mathbf{v}_{rel}$ 的大小, b 是碰撞参数, ω 是氯甲基自由基的转动角速度, I 是氯甲基自由基的转动惯量. 假定解离过程中 Br 和 CH₂Cl 之间的相互作用力沿 C—Br 键, 则氯甲基自由基的转轴通过 CH₂Cl 的质心, 且垂直于 CH₂Cl 的质心和 C—Br 键构成的平面. 由公式(9)可得到解离氯甲基自由基的转动内能 $E_{rot}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 与光解碎片的总平动能 E_T 的关系:

$$E_{rot} = \frac{\mu b^2}{I} E_T \quad (10)$$

将(10)式代入(8)式, 整理后可得:

$$E_{vib}(\text{CH}_2\text{Cl}) = E_{hv} + E_{int}(\text{CH}_2\text{BrCl}) - D_0(\text{C—Br}) - E_{int}(\text{Br}[^2P_J]) - (1 + \frac{\mu b^2}{I}) E_T \quad (11)$$

在应用公式(11)计算解离氯甲基自由基的振动内能 $E_{vib}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 时, 需要考虑解离氯甲基自由基的几何构型与 CH₂BrCl 分子内 CH₂Cl 部分的几何构型可能有差异. 由于 CH₂BrCl 分子的 A 态解离是在 Franck-Condon 区域完成的, 这种差异很小, 可以忽略. 另外, 解离氯甲基自由基的振动会改变碰撞参数 b 和转动惯量 I , 这样在角动量不变的情况下会改变解离氯甲基自由基的转动内能. 我们先利用 Gaussian 03 软件在 B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 水平上计算 CH₂BrCl 分子的振动模, 然后沿各个振动模的振动方向(由 Gaussian 03 软件的输出文件给出)位移至振幅处, 计算各坐标点的 $\mu b^2/I$ 因数. 发现 Cl—C—Br 剪刀振动模(CBrCl scissors, $\nu_6=229$ cm⁻¹)对 $\mu b^2/I$ 因数变化的影响最显著, 而只和 H 原子运动相关的振动模对 $\mu b^2/I$ 因数的影响很小. 在后面的计算中, 我们计算沿 ν_6 振动模位移矢量方向各坐标点的 $\mu b^2/I$ 因数, 并以振动模的简正振动波函数的平方作为对应的概率密度. 得到每个测得的光解碎片的总平动能 E_T 对应的解离氯甲基自由基振动内能的子分布. 最后用这个振动内能子分布卷积光解碎片的总平动能分布 $P(E_T)$, 得到解离氯甲基自由基的振动内能分布 $P(E_{vib})$.^{20,21}

由下列公式(12)可得到两个通道的可资用能 E_{avl} ,

$$E_{avl} = E_T + E_{int}(\text{CH}_2\text{Cl}) = E_{hv} + E_{int}(\text{CH}_2\text{BrCl}) - D_0(\text{C—Br}) - E_{int}(\text{Br}[^2P_J]) \quad (12)$$

由两个通道的总平动能分布和下列公式(13)可得到

两个通道产生的氯甲基自由基的内能分布,

$$E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{Cl}) = E_{\text{avl}} - E_{\text{T}} \quad (13)$$

图4和图5分别是得到的源于Br*和Br通道的氯甲基自由基的内能分布和振动内能分布.

由图4和图5可见, 氯甲基自由基的内能较低时, 振动内能接近零, 内能主要是转动动能, 与硬碰撞模型假设基本相符. 当内能增加时, 振动内能所占比重增加, 直到内能较高时, 转动内能接近零, 内能主要是振动能. 所以, 硬碰撞模型和软碰撞模型都不能很好地模拟分子的光解过程.

由图4(b)和图5(b)还可以看到, 氯甲基自由基的振动内能出现负值. 这是由于母体分子CH₂BrCl的振动内能转化成碎片的平动能和转动能造成的. 在公式(11)中 $E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{BrCl})$ 用的是平均振动内能, 当高于平均振动内能的振动能转化成碎片的平动能和转动能时, 碎片的平动能和转动能之和就大于可资用能, 计算得到的氯甲基自由基的振动内能就为负. 这部分的振动内能分布反映了吸收光解光子前母体分子CH₂BrCl的振动内能分布. 我们用它们来分析超声分子束中母体分子CH₂BrCl的振动温度, 图6是Br*通道的数据分析示意图.

如果采用 Boltamann 分布拟合, 由Br*通道的数据得到母体分子CH₂BrCl的振动温度为1425 K, 由Br通道的数据得到振动温度为1277 K. 如果采用

图4 源于CH₂Cl+Br*通道的氯甲基自由基的内能分布(a)和振动内能分布(b)

Fig.4 Internal energy distributions (a) and vibrational internal energy distributions (b) of the chloromethyl radical from CH₂Cl+Br* channel

图5 源于CH₂Cl+Br通道的氯甲基自由基的内能分布(a)和振动内能分布(b)

Fig.5 Internal energy distributions (a) and vibrational internal energy distributions (b) of the chloromethyl radical from CH₂Cl+Br channel

Bose分布拟合, 振动温度也都在1000 K以上. 这个温度显然过高, 可能是母体分子CH₂BrCl高振动能级的弛豫几率较高所致. 这也能说明超声分子束中母体分子CH₂BrCl的振动温度不是绝对零度. Butler等²⁰⁻²³设定母体分子振动温度与脉冲阀的温度相同, 得出的稳定自由基的平动能分布计算结果与实验测量结果一致, 可以说这个认定是合理的.

由图4(b)可见, Br*通道的氯甲基自由基的振动内能分布呈现4个峰值. 由图5(b)可见, Br通道的氯甲基自由基的振动内能分布呈现5个峰值. 我们在表1中给出了各个峰值对应的振动能, 表1中的误差是各峰的半宽度. 对比氯甲基自由基振动模的振

图6 超声分子束中母体分子(CH₂BrCl)的振动温度分析示意图

Fig.6 Schematic of vibrational temperature analysis of parent molecules (CH₂BrCl) in the supersonic molecular beam

表 1 氯甲基自由基的振动模与振动内能分布各峰值能量的比较

Table 1 Comparison between the vibrational modes and the peak energies of the vibrational internal energy distributions of the chloromethyl radical

Mode	Normal vibrational modes of chloromethyl radical				$P(E_{\text{vib}})$ peak			
	Approximate description	Frequency/cm ⁻¹		Frequency/(kJ·mol ⁻¹)	Br* channel		Br channel	
		expt.	cal. ^c		$E_{\text{vib}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Assignment	$E_{\text{vib}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Assignment
$\nu_1(a_1)$	CH ₂ s-stretch	3055.08 ^a	3057	36.56383 ^a	4.6±2.9	ν_1 (4.726)	29.7±3.8	$\nu_2+\nu_6$ (28.432)
$\nu_2(a_1)$	CH ₂ scissors	1391 ^b	1383	16.648 ^b	13.4±2.0	$\nu_3+\nu_4$ (14.622)	46.0±3.8	$\nu_1+\nu_3$ (46.4598)
$\nu_3(a_1)$	CCl stretch	827 ^b	833	9.896 ^b	21.3±2.0	$\nu_2+\nu_4$ (21.374)	58.2±3.8	$\nu_2+\nu_3$ (55.862)
$\nu_4(b_1)$	CH ₂ wag	395 ^b	386	4.726 ^b	29.3±2.0	$\nu_2+\nu_6$ (28.432)	65.7±3.3	$\nu_2+\nu_3+\nu_3$ (65.758)
$\nu_5(b_2)$	CH ₂ a-stretch		3276	39.214 ^c			73.7±3.3	$\nu_1+\nu_3$ (75.778)
$\nu_6(b_2)$	CH ₂ rock		984	11.784 ^c				

^a reference³⁷, ^b reference³⁸, ^c calculated using Gaussian 03 at B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) level,³⁶ scaled by 0.9854

动频率,^{37,38} 对各个振动内能分布峰进行了标识, 如表 1 所示.

从表 1 可以看到, 两个通道的氯甲基自由基的振动峰多数为和频的激发. Jung 等²⁹研究 CH₂BrCl 在 234 nm 的光解时, 发现 Br 通道的总平动能分布出现双峰, 能量间隔为 25 kJ·mol⁻¹. 他们把它归结为氯甲基自由基的 ν_2 (CH₂ scissors) 振动模的激发. 但是, CH₂Cl 的 ν_2 (CH₂ scissors) 振动模的能量约为 17 kJ·mol⁻¹, 这样标识不十分合理. 由于内能分布中包含有振动能和转动能, 且峰宽过宽(约 10 kJ·mol⁻¹), 确实给标识带来困难. 角动量守恒碰撞模型则可以解决这些困难.

由图 4(b)和图 5(b)可见, 两个通道的氯甲基自由基的振动内能分布都不是热平衡分布. Br 通道的氯甲基自由基的振动内能分布几率最大的峰出现在振动内能较大的位置, 与 Br* 通道的氯甲基自由基的振动内能分布有明显的不同. 其原因可能不仅是 Br 通道的可资用能多出 44.12 kJ·mol⁻¹. 比较图 4(b)、图 5(b)和表 1 中的数据后, 我们发现 Br* 通道中氯甲基自由基的 ν_4 (CH₂ wag) 振动模的激发几率最大, 而 Br 通道中氯甲基自由基的 ν_5 (CH₂ a-stretch) 振

动模的激发几率最大. 对比 CH₂BrCl 的 ν_5 (CBr stretch) 振动模³⁹和氯甲基自由基的 ν_4 (CH₂ wag) 振动模, 如图 7 所示, 我们发现这两个振动模的 CH₂ 摇摆 (CH₂ wag) 振动位移部分是基本一致的. 可见 CH₂Cl—Br 的解离振动 (CBr stretch) 可以激发氯甲基自由基的 ν_4 (CH₂ wag) 振动. CH₂BrCl 的 ν_5 (CBr stretch) 振动模中没有与氯甲基自由基的 ν_3 (CH₂ a-stretch) 振动模相近的位移, 但是 CH₂BrCl 的 ν_7 (CH₂ a-stretch) 振动模³⁹和氯甲基自由基的 ν_3 (CH₂ a-stretch) 振动模的位移基本相同, 见图 8. 可见氯甲基自由基的 ν_3 (CH₂ a-stretch) 振动模的激发可能是由 CH₂BrCl 的 ν_7 (CH₂ a-stretch) 振动模弛豫产生的. 这意味着在吸收光解光子后母体分子 CH₂BrCl 的 ν_7 (CH₂ a-stretch) 振动模被激发了. 氯甲基自由基的其它振动模的激发也可作相似的分析. 用 Gaussian 03 软件,³⁶ 在 B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 水平上优化了 CH₂BrCl 基态的结构, 在 UCIS/6-311++G(3df, 3pd) 水平上优化了 ³Q₁、³Q₀ 和 ¹Q₁ 态的结构. 发现相对于基态, 三个激发态的 C—Br 键长显著增长, C—H 键、C—Cl 键的键长变短, ∠H—C—H、∠H—C—Cl 等键角变大. 这可能就是 CH₂BrCl 母体分子 $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*$

图 7 CH₂Cl 自由基的 ν_4 振动模(a)和 CH₂BrCl 的 ν_5 振动模(b)的比较

Fig.7 Comparison between the vibrational mode ν_4 of CH₂Cl radical (a) and the vibrational mode ν_5 of CH₂BrCl (b)

图 8 CH₂Cl 自由基的 ν_5 振动模(a)和 CH₂BrCl 的 ν_7 振动模(b)的比较

Fig.8 Comparison between the vibrational mode ν_5 of CH₂Cl radical (a) and the vibrational mode ν_7 of CH₂BrCl (b)

(C—Br)跃迁后剩余能量向除 ν_5 (CBr stretch)振动模外的其它振动模弛豫的原因. Br*通道中氯甲基自由基的 ν_4 (CH₂ wag)振动模激发几率最大, 可能是因为母体分子CH₂BrCl中 ν_5 (CBr stretch)振动模的激发几率最大. Br通道中氯甲基自由基的 ν_5 (CH₂ a-stretch)振动模激发几率最大. 我们分析可能的原因是: 由于Br主要源于 3Q_0 态与 1Q_1 态的非绝热交叉, 而结构优化的结果表明这两个态的C—H键长、H—C—Cl键角都有不同, 所以这两个态的相互作用增加了母体分子CH₂BrCl的 ν_7 (CH₂ a-stretch)振动模被激发的几率. 总之, 在吸收光解光子后母体分子CH₂BrCl除 ν_5 (CBr stretch)振动模被激发外, 还存在其它振动模被激发. 当然我们的结论还需要更加精细的实验和解离氯甲基自由基振动激发的直接测量加以进一步验证, 这是我们今后准备做的工作.

5 结 论

依据CH₂BrCl在265 nm附近光解的实验结果, 和角动量守恒碰撞模型的分析, 得出以下结论:

(1) CH₂BrCl+ $h\nu$ →Br*+CH₂Cl通道产生的氯甲基自由基中被激发的振动能级主要是 ν_4 、 ν_3 + ν_4 、 ν_2 + ν_4 和 ν_2 + ν_6 振动模.

(2) CH₂BrCl+ $h\nu$ →Br+CH₂Cl通道产生的氯甲基自由基中被激发的振动能级主要是 ν_2 + ν_6 、 ν_1 + ν_3 、 ν_2 + ν_5 、 ν_2 + ν_3 + ν_5 和 ν_1 + ν_5 振动模.

(3) 母体分子CH₂BrCl在吸收光解光子后除有 ν_5 (CBr stretch)振动模激发外, 还有其它振动模的激发, 如 ν_7 (CH₂ a-stretch)振动模被激发了.

致谢: 感谢美国University of Chicago的BUTLER J. Laurie教授和WOMACK C. Caroline博士为我们提供了用于角动量守恒碰撞模型计算的基本C语言程序源代码Rotprog2.c Version 1.0!

References

- (1) Barrie, L. A.; Bottenheim, J. W.; Schnell, R. C.; Crutzen, P. J.; Rasamussen, R. A. *Nature* **1988**, *334*, 138.
- (2) Anderson, J. G.; Toohey, D. W.; Brune, W. H. *Science* **1991**, *251*, 39.
- (3) Foster, K. L.; Plastringe, R. A.; Bottenheim, J. W.; Sheps, P. B.; Finlayson-Pitts, B. J.; Spicer, C. W. *Science* **2001**, *291*, 471.
- (4) Zhu, R.; Tang, B.; Zhang, X.; Zhang, B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (21), 6188.
- (5) Niu, M. L.; Song, L.; Tang, X. F.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Liu, F. Y.; Shan, X. B.; Sheng, L. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1797. [牛铭理, 宋 磊, 唐小峰, 周晓国, 刘世林, 刘付铁, 单晓斌, 盛六四. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1797.]
- (6) Gougousi, T.; Samartzis, P. C.; Kitsopoulos, T. N. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5742.
- (7) Liu, Y. Z.; Qin, C. C.; Zhang, S.; Wang, Y. M.; Zhang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 965. [刘玉柱, 秦朝朝, 张 嵩, 王艳梅, 张 冰. 物理化学学报, **2011**, *27*, 965.]
- (8) Zhang, F.; Wang, Y. M.; Zhang, B.; Feng, W. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1903. [张 锋, 王艳梅, 张 冰, 冯文林. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1903.]
- (9) Zhang, C. H.; Zhang, Y.; Zhang, S.; Zhang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1708. [张昌华, 张 延, 张 嵩, 张 冰. 物理化学学报, **2009**, *25*, 1708.]
- (10) Cao, Z. Z.; Zhang, C. H.; Wang, Y. M.; Zhang, F.; Hua, L. Q.; Zhang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 423. [曹振洲, 张昌华, 王艳梅, 张 锋, 华林强, 张 冰. 物理化学学报, **2009**, *25*, 423.]
- (11) Rubio-Lago, L.; Rodríguez, J. D.; García-Vela, A.; González, M. G.; Amaral, G. A.; Bañares, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8186.
- (12) Sage, A. G.; Oliver, T. A. A.; Murdock, D.; Crow, M. B.; Ritchie, G. A. D.; Harvey, J. N.; Ashfold, M. N. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8075.
- (13) Song, L.; Yu, F.; Wu, L. X.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 801. [宋 磊, 于 锋, 吴珞霞, 周晓国, 刘世林. 物理化学学报, **2011**, *27*, 801.]
- (14) Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68* (9), 3477.
- (15) Lin, J. J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74* (4), 2495.
- (16) Townsend, D.; Minitti, M. P.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74* (4), 2530.
- (17) Chen, Z.; Liu, F.; Jiang, B.; Yang, X.; Parker, D. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1861.
- (18) Li, J.; Zhang, C.; Zhang, Q.; Chen, Y.; Huang, C.; Yang, X. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 116102.
- (19) Tang, X.; Zhou, X.; Wu, M.; Liu, S.; Liu, F.; Shan, X.; Sheng, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 034304.
- (20) Ratliff, B. J.; Womack, C. C.; Tang, X. N.; Landau, W. L.; Butler, L. J.; Szpunar, D. E. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4934.
- (21) Womack, C. C.; Fang, W. H.; Straus, D. B.; Butler, L. J. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13005.
- (22) Ratliff, B. J.; Alligood, B. W.; Butler, L. J.; Lee, S. H.; Lin, J. J. *M. J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9097.
- (23) Womack, C. C.; Booth, R. S.; Brynteson, M. D.; Butler, L. J.; Szpunar, D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14559.
- (24) Tzeng, W. B.; Lee, Y. R.; Lin, S. M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 467.
- (25) Cadman, P.; Simsons, J. P. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 631.

- (26) Doucet, J.; Gilbert, R.; Sauvageau, P.; Sandorfy, C. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 366.
- (27) McGivern, W. S.; Li, T.; Zou, P.; North, S. W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5771.
- (28) Zou, P.; McGivern, W. S.; North, S. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3785.
- (29) Lee, S. H.; Jung, Y. J.; Jung, K. H. *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 143.
- (30) Zhou, J. G.; Lau, K. C.; Hassanein, E.; Xu, H. F.; Tian, S. X.; Jones, B.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 34309.
- (31) Dahl, D. A.; Appelhans, A. D. *SIMION 3D*, Version 7.0; Scientific Instrument Services, Inc.: Ringoes, USA, 2004.
- (32) Jee, Y. J.; Jung, Y. J.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *115*, 9739.
- (33) Callaghan, R.; Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4624.
- (34) Li, J.; Yang, J.; Mo, Y.; Lau, K. C.; Qian, X. M.; Song, Y.; Liu, J.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 184304.
- (35) Arepalli, S.; Presser, N.; Robie, D.; Gordon, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 64.
- (36) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* *Gaussian 03*, Revision A.01; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (37) Whitney, E. S.; Haeber, T.; Schuder, M. D.; Blair, A. C.; Nesbitt, D. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054303.
- (38) Fridgen, T. D.; Zhang, X. K.; Parnis, J. M.; March, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3487.
- (39) Shimanouchi, T. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated*; National Bureau of Standards: Gaithersburg, MD, 1972; Vol. I, pp 1–160.