

NCN自由基與NO₂分子反應速率之壓力及溫度效應

學生：楊宗儒

指導教授：王念夏教授

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本實驗利用雷射光解 (laser photolysis) / 雷射誘發螢光 (laser-induced fluorescence) 技術在不同壓力(100 - 500 torr N₂或He) 和溫度 (296, 283, 260 K) 下測量NCN自由基與NO₂之反應速率常數。我們發現此反應為一具有負溫度效應之三分子 (termolecular) 反應，其在He 和N₂中之Arrhenius 表示式分別為：

在He中(k之單位為cm³ molecule⁻¹ s⁻¹):

$$k(100 \text{ torr}) = (2.20 \pm 0.64) \times 10^{-15} \exp[(1519.06 \pm 80.83)/T]$$

$$k(200 \text{ torr}) = (2.18 \pm 0.21) \times 10^{-15} \exp[(1674.94 \pm 26.74)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (1.45 \pm 0.20) \times 10^{-15} \exp[(1864.72 \pm 38.81)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (8.68 \pm 0.25) \times 10^{-16} \exp[(2053.96 \pm 8.13)/T]$$

$$k(500 \text{ torr}) = (6.97 \pm 2.85) \times 10^{-16} \exp[(2143.33 \pm 113.90)/T]$$

在N₂中(k之單位為cm³ molecule⁻¹ s⁻¹):

$$k(100 \text{ torr}) = (2.07 \pm 1.31) \times 10^{-15} \exp[(1562.01 \pm 175.60)/T]$$

$$k(200 \text{ torr}) = (3.03 \pm 0.79) \times 10^{-15} \exp[(1617.92 \pm 72.88)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (2.58 \pm 0.01) \times 10^{-15} \exp[(1725.02 \pm 1.27)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (2.07 \pm 0.87) \times 10^{-15} \exp[(1877.11 \pm 117.20)/T]$$

$$k(500 \text{ torr}) = (1.40 \pm 0.39) \times 10^{-15} \exp[(2047.96 \pm 76.92)/T]$$

以上所列之誤差範圍為 1σ 。

本研究所得之結果，除提供模擬燃燒系統之重要數據外，更可進一步地配合理論計算的結果，來驗證此一反應各個可能路徑及其中之中間物 (intermediates) 及過渡態 (transition states)。

The Pressure and Temperature Effects of the Reaction Rates of
NCN + NO₂

Student : Tsung Ju Yang

Advisor : Dr. Niann S Wang

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We have determined the absolute rate constants for the reaction of NCN radicals with NO₂ at 296 , 283 and 260 K in 100 - 500 torr of He and N₂ by means of laser photolysis / laser induced fluorescence technique . The rate constants (in units cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) of the title reaction show a termolecular character with negative temperature dependence and can be represented by :

I. in He :

$$k(100 \text{ torr}) = (2.20 \pm 0.64) \times 10^{-15} \exp[(1519.06 \pm 80.83)/T]$$

$$k(200 \text{ torr}) = (2.18 \pm 0.21) \times 10^{-15} \exp[(1674.94 \pm 26.74)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (1.45 \pm 0.20) \times 10^{-15} \exp[(1864.72 \pm 38.81)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (8.68 \pm 0.25) \times 10^{-16} \exp[(2053.96 \pm 8.13)/T]$$

$$k(500 \text{ torr}) = (6.97 \pm 2.85) \times 10^{-16} \exp[(2143.33 \pm 113.90)/T]$$

II. in N₂ :

$$k(100 \text{ torr}) = (2.07 \pm 1.31) \times 10^{-15} \exp[(1562.01 \pm 175.60)/T]$$

$$k(200 \text{ torr}) = (3.03 \pm 0.79) \times 10^{-15} \exp[(1617.92 \pm 72.88)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (2.58 \pm 0.01) \times 10^{-15} \exp[(1725.02 \pm 1.27)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (2.07 \pm 0.87) \times 10^{-15} \exp[(1877.11 \pm 117.20)/T]$$

$$k(500 \text{ torr}) = (1.40 \pm 0.39) \times 10^{-15} \exp[(2047.96 \pm 76.92)/T]$$

The quoted error limits are 1 σ .

Our results offer important kinetic data for the simulation of combustion chemistry and can be further compared to the results of theoretical calculations of the title reaction on the possible paths and the intermediates and transition states .

誌謝

在交大求學的這段期間，能順利完成我的碩士論文，受到許多人的幫忙：首先感謝我的父母在我的求學生涯中，對我的支持和鼓勵，使我能無後顧之憂的專心唸書。更感謝我的指導教授王念夏博士在實驗系統和學術方面的指導。也要感謝曾翔暘學長、鍾昭宇學長、周勝隆學長、王嘉瑜同學在各方面的協助與照顧。就是因為有這麼多人的幫助，我才能完成研究所的學業與碩士論文。

謝謝，陪我走過這三年半求學的每個人，謝謝你們。

目 錄

中文提要	i
英文提要	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖目錄	viii
表目錄	ix
一、	緒論.....	1
二、	實驗原理.....	3
2.1	自由基的產生及反應速率的量測.....	3
2.1.1	自由基的生成.....	3
2.1.2	自由基的偵測.....	5
2.2	三分子反應和擬一級反應.....	8
三、	實驗系統.....	12
3.0	前言.....	12
3.1	雷射光源.....	13
3.1.1	光解雷射系統.....	13
3.1.2	偵測雷射系統.....	14
3.1.3	倍頻器.....	17
3.2	反應系統.....	19
3.2.1	反應槽.....	20
3.2.2	壓力控制及測量.....	21
3.3	流量與濃度.....	21
3.3.1	流量校正.....	21
3.3.2	產物及反應物的流量.....	22
3.3.3	反應物與自由基濃度的估算.....	23
3.4	偵測與控制系統.....	24
3.4.1	控制系統.....	24
3.4.2	光電倍增管.....	25
3.4.3	閘式積分器.....	27
3.4.4	示波器.....	28
3.4.5	DG535 脈衝/延遲產生器.....	29
3.5	氣體樣品配製.....	30
3.6	實驗步驟和條件.....	31

四、	結果與討論	44
4.0	前言	44
4.1	NCN 激發光譜	44
4.2	NCN 自由基的產生	44
4.3	反應速率的量測	45
4.4	NCN與NO ₂ 的反應	46
4.5	反應活化能的估計	47
4.6	NCN + NO ₂ 反應可能產物之探討	48
4.7	可能干擾因素之探討	49
五、	結論	81
參考文獻		82

圖目錄

圖 2-1：(A)激發光譜 (B)螢光光譜.....	11
圖 3-1：雷射光解/雷射誘發螢光系統的儀器配製圖.....	33
圖 3-2：準分子雷射高、低能態位能圖.....	34
圖 3-3：Nd-YAG 雷射受激發射(stimulation emission)能階圖.....	35
圖 3-4：Q-switch 裝置簡圖.....	36
圖 3-5：SurliteIII-10 雷射構造圖.....	38
圖 3-6：Continuum ND-60 染料雷射構造圖	39
圖 3-7：UVX-1 倍頻器構造圖.....	40
圖 3-8：追蹤原理 (Tracking theory).....	41
圖 3-9：收集雷射螢光的光學元件配置圖.....	42
圖 3-10：本實驗各儀器間的時間相關圖.....	43
圖 4-1：NCN 自由基的激發光譜.....	53
圖 4-2：本實驗所得 NCN 激發光譜，螢光是以(330±5 nm)干涉式濾光片 收集.....	54
圖 4-3：NCN在不同NO ₂ 濃度下的衰減圖。T = 283 K，P =100torr (He).....	55
圖 4-4：在 296 K及不同He壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	56
圖 4-5：在 296 K及不同N ₂ 壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	57
圖 4-6：在 283 K及不同He 壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	58
圖 4-7：在 283 K及不同N ₂ 壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	59
圖 4-8：在 260 K及不同He 壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	60
圖 4-9：在 260 K及不同N ₂ 壓力下，NCN自由基的一級衰變常數與NO ₂ 濃度的關係，由斜率可得二級反應速率常數(k)值.....	61
圖 4-10：在 296 K及不同載流氣體(He , N ₂)下，NCN + NO ₂ 的反應速率 常數和系統總壓力的關係圖.....	63
圖 4-11：在 283 K及不同載流氣體(He , N ₂)下，NCN + NO ₂ 的反應速率 常數和系統總壓力的關係圖.....	64
圖 4-12：在 260 K及不同載流氣體(He , N ₂)下，NCN + NO ₂ 的反應速率 常數和系統總壓力的關係圖.....	65
圖 4-13：Arrhenius plot of NCN + NO ₂ in He.....	66
圖 4-14：Arrhenius plot of NCN + NO ₂ in N ₂	67
圖 4-15：本實驗合成之NO ₂ 之IR光譜。*為NO分子之吸收位置 1900 cm ⁻¹	68

表目錄

表 3-1：稀有氣體鹵素雷射的振盪波長.....	37
表 3-2：SurliteIII-10 雷射相關參數表.....	37
表 3-3：DCM 雷射染料相關參數表.....	37
表 4-1：NCN A-X 和其他觀察到的波峰.....	53
表 4-2：NCN + NO ₂ in He 和 N ₂ 中反應在 100, 200, 300, 400, 500 torr 下之反應速率常數，其中誤差值為 1 σ	62
表 4-3：296K 下 NCN + NO ₂ in He 的實驗數據(100-500 torr).....	69
表 4-4：296K 下 NCN + NO ₂ in N ₂ 的實驗數據(100-500 torr).....	71
表 4-5：283K 下 NCN + NO ₂ in He 的實驗數據(100-500 torr).....	73
表 4-6：283K 下 NCN + NO ₂ in N ₂ 的實驗數據(100-500 torr).....	75
表 4-7：260K 下 NCN + NO ₂ in He 的實驗數據(100-500 torr).....	77
表 4-8：260K 下 NCN + NO ₂ in N ₂ 的實驗數據(100-500 torr).....	79