

# 合肥光源在反应动力学研究中的进展

张李东 王占东 杨玖重

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 230029)

反应动力学研究化学反应随时间变化的动态过程,包括化学反应速率和反应机理等。分子反应动态学(Molecular reaction dynamics)和燃烧反应动力学(Combustion reaction kinetics)是反应动力学中重要的研究领域,主要利用光谱和质谱技术探测化学反应组分随时间的演化过程,来得到化学反应速率和反应机理等信息。从学科发展历程来看,分子反应动态学和燃烧反应动力学研究的进步离不开先进光源技术的支撑,尤其是具有宽能谱、高亮度、良好偏振性、高准直性和波长连续可调等优点的同步辐射光源技术已广泛应用于这些领域的研究。

合肥光源建有原子与分子物理、燃烧和质谱三条反应动力学专用光束线,所发展的同步辐射真空紫外光电质谱(SVUV-PIMS)方法已应用于分子反应动态学和燃烧反应动力学的多个研究方向。该方法的基本原理是把光子能量可调谐的同步辐射真空紫外光作为电离源,对化学过程中的分子或自由基进行鉴别和定量检测。与传统的电子轰击电离和激光光电离相比,同步辐射光电离避免了电子轰击电离容易产生大量干扰碎片的问题,并克服了激光光电离光子能量难以调谐的缺点。由于同步辐射波长连续可调,通过测量在不同光子能量下的光电离效率谱,可以实现对同分异构体的鉴别。通过与超声分子束取样技术相结合,利用超声膨胀冷却效应可实现对包括自由基在内的大量活泼中间产物的探测。除了光电离质谱技术,原子与分子物理光束线站还可以开展吸收谱、荧光谱、阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合谱、光电子-光离

子成像、阈值光电子-光离子符合谱成像等实验,用于原子分子和反应动力学领域的研究。

## 一、分子反应动态学

分子反应动态学是从原子、分子层次上研究化学反应过程的基本规律及本质。分子反应中的过渡态是速率常数的决定因素,也是微观反应动力学的内在基本特性,对过渡态的实验观测和研究极具挑战性<sup>①</sup>。交叉分子束实验技术的发展为分子反应动力学的发展带来了重要的突破,李远哲、D. R. Herschbach 和 J. C. Polanyi 因为交叉分子束实验技术在反应动力学方面的应用,获得了1986年的诺贝尔化学奖。随着交叉分子束实验技术的发展,可以获得更多化学基元反应的微观信息。

20世纪初,Born 和 Oppenheimer 提出了世界著名的“玻恩-奥本海默(BO)近似”,BO 近似又称绝热近似,由于原子核的质量比电子质量大3~4个数量级,因而在同样的相互作用下,电子运动远快于原子核运动,可以实现原子核坐标与电子坐标的近似变量分离,由此求解整个体系波函数的复杂过程,可以分解为求解电子波函数和原子核波函数的过程,从而简化计算,用于建立简单化学和物理系统的分子反应动力学模型。杨学明等人利用交叉分子束-里德堡氢原子飞行时间谱仪,并结合合肥光源同步辐射装置和高精度的量子化学动力学计算,对 $F+H_2$ 教科书式的典型反应体系进行了全量子态分辨的反应动力学研究。研究工作发现“在低碰

撞能下玻恩-奥本海默近似在氟加氧反应中完全失效”<sup>②</sup>,是非绝热过程动力学研究中的一项重要突破,解决了反应动力学领域中长期以来难题,这一发现入选了2007年中国科学十大进展。该研究利用合肥光源光电离质谱技术,获得了氟原子束中激发态氟原子和基态氟原子的浓度比例,如图1所示。

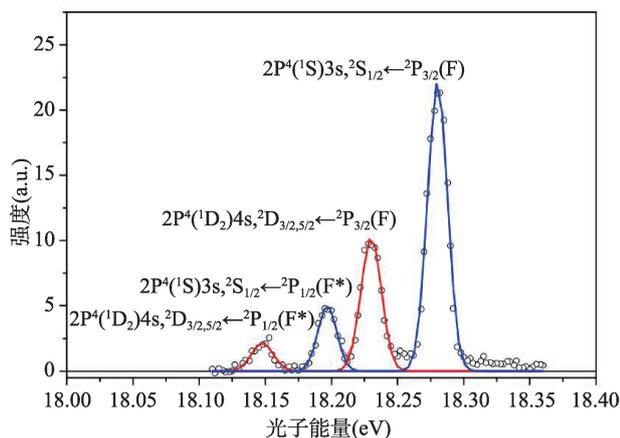


图1 基态和激发态氟原子的实验测量值  
(点为实验值,线为拟合值)<sup>②</sup>

## 二、燃烧反应动力学

化石燃料的燃烧提供了全球80%以上的一次能源供应,在能源、交通、国防、工业等核心领域发挥着不可替代的作用,同时也带来了严重的大气污染物排放问题。如何实现高效清洁的燃烧已经成为包括我国在内的世界各国所面临的重大问题。燃烧反应动力学是了解和认识燃烧本质的重要学科,其研究目标是认识燃烧中的复杂化学反应网络,即燃烧反应网络(图2)。燃烧反应动力学的主要任务是发展出兼具适用性和精确性的燃烧反应动力学模型<sup>③</sup>。燃烧反应动力学模型由动力学、热力学和输运数据库组成,既可以用于认识燃料分解氧化和污染物生成中的反应机理,也为发动机数字化设计提供关键的化学反应模型,其发展是建立在对燃烧中间产物(燃烧网络中的关键节点)的充分认识和全面实验验证的基础上,因此迫切需要燃烧诊断技术的不断进步,特别是深入到原子、分子层级对中间产物的深入探测。

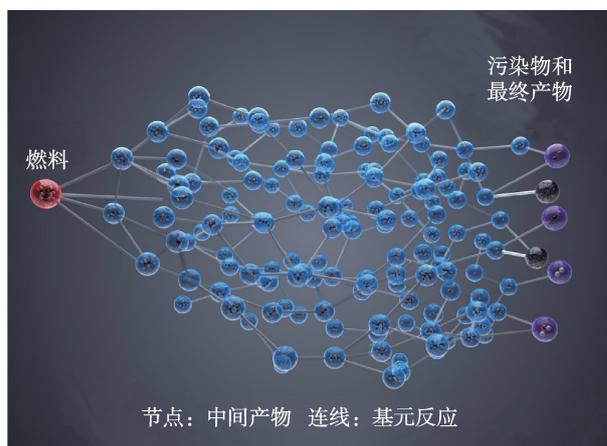


图2 燃烧反应网络示意图

自2003年起,齐飞等人在合肥光源建立了同步辐射燃烧线站,发展了同步辐射真空紫外光电离质谱方法,并应用于燃烧中间产物的探测。在合肥光源的燃烧光束线站上,国内外用户开展了流动管热解、射流搅拌反应器低温氧化、层流预混火焰等实验,研究了一系列链烷烃、环烷烃、芳香烃、含氮燃料和含氧燃料的热解、氧化和层流预混火焰等燃烧体系,获得了大量燃烧中间产物的定性和定量信息,构建了相应的燃烧反应动力学模型,揭示了燃料分子结构对燃料分解、氧化和碳烟生成的影响<sup>④⑤</sup>。

### (一) 燃烧中烯醇的发现

德国学者E. Erlenmeyer早在1880年便猜测烯醇可能是一类重要燃烧中间产物<sup>⑥</sup>。然而由于烯醇分子非常活泼,极易通过异构化反应转变为稳定的醛酮类中间产物,导致其实验检测极为困难。因此,虽然燃烧反应动力学研究已有超过150年的历史,但直到同步辐射真空紫外光电离质谱结合分子束取样技术应用于燃烧研究,才使得火焰中活泼的烯醇的探测成为现实,解开了一个多世纪以来燃烧反应动力学研究中的一大谜团。利用SVUV-PIMS燃烧诊断技术(图3),齐飞教授与美国、德国科学家合作,首次在碳氢燃料的燃烧过程中观测到了烯醇<sup>⑦</sup>。研究中不仅探测到了乙烯醇这一最简单的烯醇,同时还发现了更大的烯醇——丙烯醇和丁烯醇,证明了烯醇这类中间产物广泛存在于燃烧过

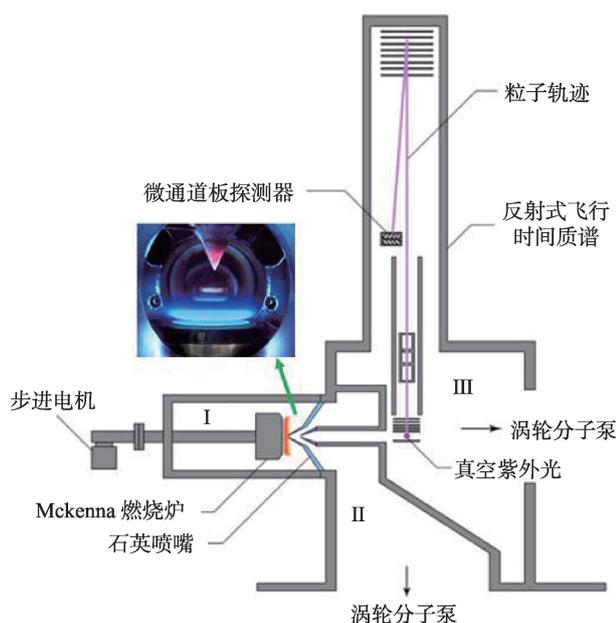


图3 合肥光源层流预混火焰装置示意图

程,在实验上证实了 E. Erlenmeyer 的猜想,并揭示了烯醇的异构化反应是燃烧中醛酮类污染物的重要来源。该研究成果于 2005 年作为封面文章发表于国际著名期刊 *Science* 上,已广泛应用于碳氢燃料的燃烧反应动力学模型的发展,为燃烧污染物的控制提供了新的策略。

## (二) 点火过程中过氧化物的发现

自燃是指可燃物在没有外部火源的作用下,因受热或积热所产生的自发燃烧现象,是一种受低温氧化机理控制的着火过程。自燃是柴油发动机和采用低温燃烧技术的新型内燃机的主要点火方式之一,同时也是威胁石化安全的罪魁祸首。认识碳氢燃料低温氧化机理,有助于扬长避短地利用自燃现象和控制火灾的发生,在内燃机设计和石化安全等工业领域都有着重要的意义。碳氢化合物低温氧化过程还会出现“冷火焰”(550 K 左右出现的温度跳动,量级在数十 K,伴随着甲醛发出的蓝光,形似火焰)和“负温度系数区”(650 K 左右出现的反应活性随温度上升而下降的区域)等奇妙特性,这些都与碳氢燃料的低温氧化机理直接有关。

图 4 展示了碳氢燃料的低温氧化机理。在低温条件下,燃料自由基 R 通过一次加氧反应生成

ROO, ROO 可以通过异构化反应生成 QOOH, QOOH 可以通过 O-O 键断裂生成 OH,也可以通过二次加氧机理经过 OOQOOH 和醛酮过氧化物生成 2 个 OH(即低温链分支机理)。同时 ROO 也可以与  $\text{HO}_2$  或燃料分子反应生成 ROOH,后者通过进一步的 O-O 键断裂反应生成 OH(图 4)。然而由于这些 ROOH 过氧化物在燃烧条件下相当不稳定,因此上述低温氧化机理长期无法获得直接的实验证据。2010 年,齐飞教授与法国科学家合作,在合肥光源将同步辐射真空紫外光电离质谱方法应用于射流搅拌反应器(图 5),研究碳氢燃料的低温氧化过程<sup>⑥</sup>。射流搅拌反应器可以模拟自燃温度前后的工况,是研究碳氢燃料低温氧化机理的理想实验平台之一。中法研究团队在丁烷的射流搅拌反应器低温氧化过程中首次探测到了一系列的过氧化物,如过氧甲烷、过氧乙烷、过氧丁烷和 C4 醛酮过氧化物等,在实验上证实了低温氧化机理,揭开了“星星之火,可以燎原”的秘密。此外还获得了上述过氧化物随温度的变化趋势,为碳氢燃料低温氧化动力学模型的验证提供了重要的实验数据。研究成果被《*Nature China*》作为研究亮点进行了专题报道,并在标题中以“*No smoke without fire, and no fire without hydroperoxides*”形象地评价了过氧化物探测的重要意义。

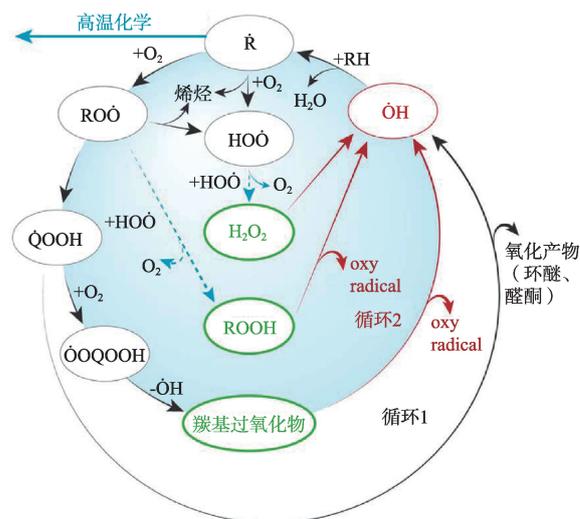


图 4 碳氢燃料的低温氧化机理<sup>⑥</sup>

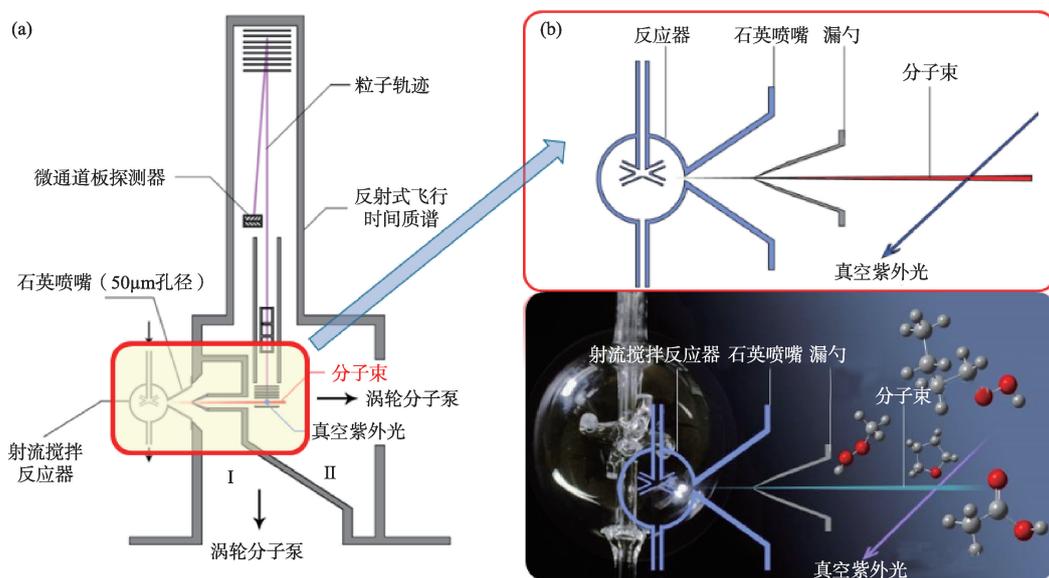


图5 合肥光源射流搅拌反应器低温氧化实验

除了探测到烯醇和过氧化物活泼中间产物外,研究人员在合肥光源燃烧线站还利用同步辐射真空紫外光电离质谱方法和不同的燃烧实验装置,探测到了一系列的自由基(如  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5$ 、 $\text{C}_7\text{H}_7$ 、 $\text{C}_9\text{H}_7$  等)、活泼分子(乙烯酮、富烯基丙二烯等)、同分异构体和多环芳烃等,推动了燃烧反应动力学研究的进步,为工程燃烧研究提供了重要的理论指导。

### 三、结论和展望

在合肥光源原子与分子物理、燃烧和质谱线站,研究人员基于同步辐射光源的优势,开展了分子反应动力学和燃烧反应动力学的研究,尤其是在氟原子基态和激发态、燃烧活泼中间产物的探测方面取得了重要突破,推动了国际反应动力学研究的进步。未来需要进一步提高同步辐射光源在真空紫外波段的光通量,例如采用第四代的衍射极限环,从而实现对更加活泼、浓度更低的大分子自由基、高氧产物等新颖燃烧中间产物的探测,以提高燃烧反应动力学模型的准确性和全面性,增强对于燃烧反应本质的认识,从而满足我国国防、能源、交通、工业等核心领域的战略需求。同时,高的光通

量对于分子反应动力学研究也大有裨益,有望在原子分子科学前沿研究方面取得进一步的突破。

### 参考文献

- ① 戴东旭, 杨学明, 化学反应过渡态的结构和动力学[J], 中国科学: B辑, 2009, 39: 1089-1101
- ② Che L.; Ren Z. F.; Wang X. A. *et al.* Breakdown of the Born-Oppenheimer Approximation in the  $\text{F} + \text{o-D}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{D}$  Reaction [J] *Science*, 2007, 317: 1061-1064
- ③ 齐飞, 李玉阳, 曾美容, 张凤, 燃烧反应动力学研究进展与展望[J], 中国科学技术大学学报, 2013, 43: 948-958
- ④ Li, Y. Y.; Qi, F. Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry [J] *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 68-78
- ⑤ Qi, F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry [J], *Proc. Combust. Inst.* 2013, 34: 33-63
- ⑥ Erlenmeyer, E. Emil Erlenmeyer: Ueber Phenylbrommilchsäure [J], *Chem. Ber.* 1880, 13: 305-310.
- ⑦ Taatjes, C.A.; Hansen, N.; McIlroy, A. *et al.* Enols Are Common Intermediates in Hydrocarbon Oxidation[J], *Science*, 2005, 308: 1887-1889
- ⑧ Wang, Z.D.; Herbinet, O.; Hansen, N.; Battin-Leclerc, F. Exploring hydroperoxides in combustion: History, recent advances and perspectives[J], *Prog. Energ. Combust. Sci.* 2019, 73: 132-181.
- ⑨ Battin-Leclerc, F.; Herbinet, O.; Glaude, P. A. *et al.* Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes [J], *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49: 3169-3172