

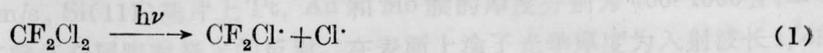
CF₂Cl₂ + NO 的激光诱导反应

李丽霞 印永嘉

(山东大学化学系)

本文研究了以 CW CO₂ 激光器辐射 F₁₂+NO 体系, F₁₂ 和 NO 不同分压比在不同功率下的激光诱导反应。从反应前后的红外光谱图及气相色谱分析确定产物为 CF₃Cl(F₁₁₃)、C₂F₄Cl₂(F₁₁₄)、Cl₂、CF₂O 和 NOCl。在 F₁₂+NO 压力一定时,其分解与入射激光的功率成正比;在 NO 压力一定时,其分解与 F₁₂ 的压力成正比。在只改变 NO 压力的情况下,当 NO 压力较低时,分解率随 NO 的增加而加大;当 NO+F₁₂ 达一最佳配比时,其分解达到极大值,随后 NO 进一步增加时,产量反而减少。但 NO 的增加并不改变吸收能量的大小。

作者认为:在含 NO 的 F₁₂ 体系中用 10.6μm 激光辐照,反应的初始过程是:



在 NO 结构中有一个三电子 π 键,由于未配对电子在整个分子轨道中运动,十分活泼,相当于一个自由基,故随后生成 NOCl 和 CF₂O 的次级反应为:



和



反应前后红外光谱图的分析证实了 NOCl 和 CF₂O 的存在。文中计算了 NOCl 和 CF₂O 的不同振动频率,并与观察的频率进行了比较。

NO 压力较低时,上述反应起主要作用,故反应速度随 NO 压力的增加而增加。达到极大值后,过量的 NO 分子和尚未到达分解能级的 F₁₂ 激发分子碰撞,使低激发态的 F₁₂ 分子去活化,降低了 F₁₂ 到达高激发态的几率,故随 NO 压力的进一步增加反应速度反而降低。

在 F₁₂ 压力较高或辐照功率密度较大时,伴随反应产生紫色-黄色荧光。估计这是激发态分子的快速驰豫的结果。