

用流动余辉法研究卤素、混合卤素和多原子卤化物 对 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 和 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 的淬灭反应

张福敏

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

D. Oba, D. W. Setser

(美国堪萨斯州立大学化学系)

通过含 Hg 的载流气体 He、Ne 和 Ar 流过空心阴极放电,从而在流动余辉反应器中得到 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 和 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 亚稳态原子,由观察发射谱 $\text{HgX}(\text{B}-\text{X})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{和 I}$) 对 30 种含卤分子与 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 的相互作用进行了研究;并测定了由 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 到 $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ 的内部弛豫。

在放电之后加入 N_2 可以充分地去除 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 态,而不损及 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 的数密度,从而可对由 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 引起的反应进行研究,结果表明,由 $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ 产生 $\text{HgX}(\text{B})$ 的分支比远低于由 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 所生成的 $\text{HgX}(\text{B})$ 的分支比。

$\text{HgX}(\text{B})$ 发射谱是在足够低的气压下获得的,以致振动弛豫可以不予考虑,对发射谱进行的计算机模拟给出初始的 $\text{HgX}(\text{B})$ 振动态分布。

实验观察到卤素、混合卤素和 ICN 分别与 $\text{Hg}(^3\text{P}_2)$ 作用所生成的 $\text{HgX}(\text{B})$, 其分支比和振动分布极其类似于上述分子与 $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ 相反应而生成的 $\text{XeCl}(\text{B}, \text{C})$ 。实验还观察到 $\text{Hg}(^3\text{P}_0, 2)$ 与 CN 间发生的激发转移反应,并确定了一组氮卤化合物 ($\text{CF}_3\text{NCl}-\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{NCl}-\text{Br}$) ($\text{CF}_2\text{ClNCl}-\text{Cl}$), ($\text{CF}_2\text{ClNF}-\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{N}-\text{Cl}$) 的键能。