

氟氯酰与正癸烷反应的瞬态光谱和机理探索研究

闫华¹, 刘兴华², 丁勇³, 赵志¹, 罗永锋¹, 武玉红¹, 颜澎¹, 董露¹, 王大喜⁴

1. 火箭军研究院, 北京 100094
2. 海南大学理学院, 海口 570228
3. 四川红华实业有限公司第二分场, 四川 峨眉山 614200
4. 中国石油大学理学院, 北京 102200

摘要 氟氯酰(ClF_3O)是一种极强的氟化剂和氧化剂, 极易与水 and 有机物发生爆炸性反应。目前关于氟氯酰与水以及有机物等物质的反应机理不多见, 氟氯酰与水以及有机物等物质由反应物变成产物的过程有待研究。采用 ICCD 瞬态光谱测量系统, 实时拍摄到无氧和有氧环境下氟氯酰和正癸烷反应的瞬态发射光谱; 采用量子化学理论方法对氟氯酰和正癸烷的反应机理进行了探索研究, 理论计算与试验结果相一致。瞬态发射光谱试验结果表明, 在无氧环境下, 氟氯酰和正癸烷反应会产生 CH 和 C_2 自由基, 证实了无氧时氟氯酰确实能与正癸烷发生反应, 显示出氟氯酰的高活性; 在有氧环境下, 则会产生 OH, CH 和 C_2 自由基。CH 自由基强度最大的发射峰位于 431.4 nm, 归属于 $A^2\Delta-X^2\Pi$ 电子态之间的跃迁; C_2 自由基强度最大的发射峰位于 516.3 nm, 归属于 $A^3\Pi_g-X^3\Pi_u$ 电子跃迁; OH 自由基强度最大的发射峰位于 309.5 nm, 归属于 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_i$ 电子跃迁。量子化学理论计算结果表明, ClF_3O 与正癸烷的反应始于 ClF_3O 中具有较多负电荷的 F 原子向正癸烷分子中间的 H 原子进攻生成 HF, 该引发反应活化能很低, 并大量放热。在无氧环境下, 氟氯酰与正癸烷可能发生氟代反应, 反应产物为 ClFO、HF 和相应的氟代烷烃等。氟代烷烃可能会发生脱氢反应生成 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}$, 接着裂解为 C_4H_9 及氟代烯烃 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}$; C_4H_9 进一步分解为 C_2H_5 和 C_2H_4 , 最终形成 CH 和 C_2 自由基等。有氧环境下反应初始步骤与无氧条件下相同, 当反应进行到一定程度, 产生烷烃自由基之后, O_2 参与反应, 形成过氧自由基, 过氧自由基继续分解, 产生 OH, CH 和 C_2 自由基。在氧气参与下, 反应过程中产生大量的 OH 自由基, 加速反应的进程, 宏观上表现为正癸烷被引发爆燃与燃烧。这些自由基和中间体对于揭示氟氯酰和正癸烷反应的微观机理具有重要的指示意义。氟氯酰和正癸烷的反应机理与试验结果均证实: 小自由基 CH、OH 和 C_2 是氟氯酰与正癸烷反应过程中的重要中间产物, 这对于认识氟氯酰与正癸烷反应的微观过程非常重要, 也为氟氯酰的武器化应用奠定了一定的理论基础。

关键词 氟氯酰; 正癸烷; 反应机理; 中间自由基; 发射光谱; ICCD 相机

中图分类号: O657.31 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1522-07

引言

氟氯酰(ClF_3O)是一种极强的氟化剂和氧化剂, 其化学活性要比已知的强氧化剂 ClF_3 、 ClF_5 还要活泼, 极易与水 and 有机物发生爆炸性反应。文献[1-4]研究了 ClF_3 与 H_2O 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 和 CH_4 的反应机理, 但是关于氟氯酰与水以及有机物等反应机理并不多见, 氟氯酰与水以及有机物等由反应物变成产物的过程有待研究。正癸烷(n-Decane, 煤油的模型化合物)是非常重要的单组分碳氢燃料, 是商用和军用煤油的重要组成部分, 也是煤油替代燃料常用的主要组分。

利用高空间分辨率和高灵敏度的各种快速响应光谱技术, 从微观角度研究物质的物性变化在国内外已经成为一种新的发展趋势^[5-9]。瞬态光谱测量技术在研究自由基方面有着独特的优势, 可以在燃料燃烧反应实验中, 一次性地记录特征谱线(即波长与光强对应关系), 获得反应中间自由基的高分辨特征发射光谱。这些中间自由基信息为从分子水平上认识氟氯酰和正癸烷反应的微观过程提供了第一手实验依据。

本研究采用瞬态光谱测试系统对氟氯酰与正癸烷反应过程进行了实时光谱测量, 拍摄到在无氧和有氧环境下, 氟氯酰和正癸烷反应中间自由基的发射光谱。采用量子化学理论

收稿日期: 2021-07-03, 修订日期: 2021-10-03

作者简介: 闫华, 女, 1974年生, 火箭军研究院硕博连读研究生, 副研究员 e-mail: hlary@163.com

方法,对氟氯酰与正癸烷的反应机理进行了探索研究,对可能发生的基元反应通道进行数值仿真,揭示氟氯酰与正癸烷反应的微观机理,理论与试验结果相一致。

1 实验部分

ICCD(增强电荷耦合器件)相机是像增强器(image intensifier)与电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)相组合的光学测试仪器。其测试原理是像增强器获得燃烧火焰的光学信号后输出 550 nm 绿光,经中继光学元件与可见光 CCD 耦合,CCD 把光敏元上的光信息转换成与光强成比例的电荷量。

ICCD 瞬态光谱仪测试系统分三个部分:第一部分是可视反应釜,可进行无氧和有氧条件下的化学反应;第二部分是同步触发系统,以 CH 自由基的出现作为反应起点^[10-11],控制 ICCD 同步触发;第三部分是光谱采集系统,由光谱仪和 ICCD 组成。

图 1 为瞬态光谱测量系统。在可视反应釜中,反应物正癸烷(3.0 g)与氟氯酰(0.5 g)发生化学反应并发出光信号。在反应区域正上方连接两条光纤,一条光纤直接与 ICCD 连接,另一条光纤与光电倍增管(PMT)相连。反应发出的光经滤光片得到 431 nm 的光信号,然后由 PMT 转变为电信号(~ -50 mV),再经反相放大器继续放大,达到触发 DG645 的电压(5 V)后,DG645 触发光谱仪和 ICCD,实现发射光谱的同步检测。光谱采集波长为 250~800 nm,光栅规格为 $1\,200\text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$,曝光时间为 100 ms。每次实验前,光谱仪均通过汞灯进行标定。

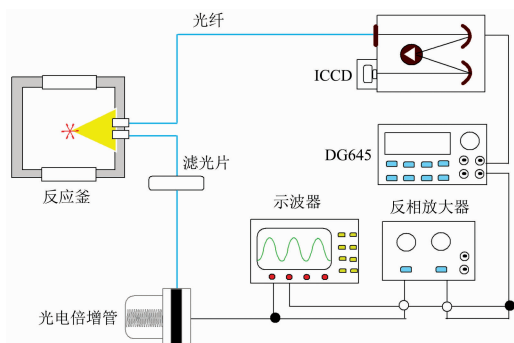


图 1 瞬态光谱测量系统

Fig. 1 Transient spectral measurement system

2 结果与讨论

2.1 无氧时氟氯酰和正癸烷反应中间自由基的发射光谱

拍摄得到氟氯酰和正癸烷反应产生的 CH 和 C_2 高分辨特征发射光谱,分别如图 2 和图 3 所示。光谱图中,横轴为波长(单位为 nm),纵轴为光强。选择 CH Swan 带系的 431.4 nm 谱线^[5-7], C_2 的 516.5 nm 谱线。

通过对各光谱带的分析和指认,确定其归属于 CH 和 C_2 自由基的特征光辐射。由此可知,在无氧环境下氟氯酰能引发正癸烷发生反应,导致正癸烷裂解,C—C 和 C—H 键发生

断裂产生 CH 和 C_2 自由基。从实验上证实了无氧时氟氯酰确实能引发正癸烷发生反应,显示出了氟氯酰的高活性。

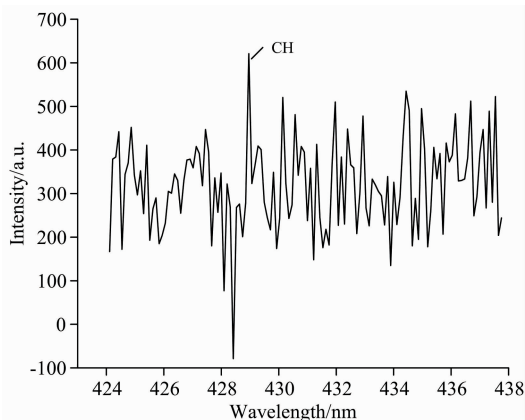


图 2 无氧时氟氯酰和正癸烷反应产生的 CH 发射光谱

Fig. 2 The CH emission spectrum produced by the reaction of ClF_3O and n-decane in the absence of oxygen

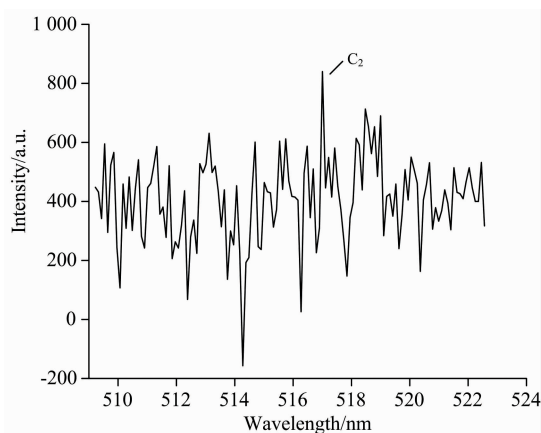


图 3 无氧时氟氯酰和正癸烷反应产生的 C_2 发射光谱

Fig. 3 The C_2 emission spectrum produced by the reaction of ClF_3O and n-decane in the absence of oxygen

2.2 有氧时氟氯酰与正癸烷反应中间自由基的发射光谱

拍摄得到了有氧时氟氯酰与正癸烷反应产生的 CH、OH 和 C_2 高分辨发射光谱,分别如图 4、图 5 和图 6 所示。

在 200~850 nm,检测到 CH、 C_2 和 OH 自由基,其中 CH(0,0)带的带头波长为 431.4 nm,OH(0,0)带的带头波长为 306.4 nm, C_2 (0,0)带的带头波长为 516.5 nm,显示有较强的 CH、OH 和 C_2 自由基发射光谱带,可知这些自由基含量比较高,表明在氧气参与下,氟氯酰与正癸烷发生剧烈反应,释放出大量的热量。

各发射峰归属及类型总结于表 1。 C_2 自由基的发射峰均归属于 $A^3\Pi_g-X^3\Pi_u$ 电子跃迁,其中强度最大的发射峰波长 516.3 nm;CH 自由基的发射峰分为三种类型,分别为 $C^2\Sigma^-X^2\Pi$, $B^2\Sigma^-X^2\Pi$ 和 $A^2\Delta-X^2\Pi$ 电子态之间的跃迁,其中强度最大的发射峰波长 431.4 nm;OH 自由基的发射峰均归属于 $A^2\Sigma^+X^2\Pi_1$ 电子跃迁,其中强度最大的发射峰波长 309.5 nm。

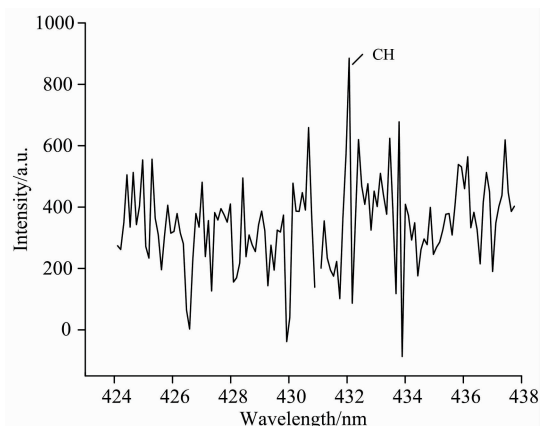


图 4 有氧时氟氯酰和正癸烷反应过程中 CH 发射光谱
Fig. 4 The CH emission spectrum produced by the reaction of ClF_3O and n-decane in the presence of oxygen

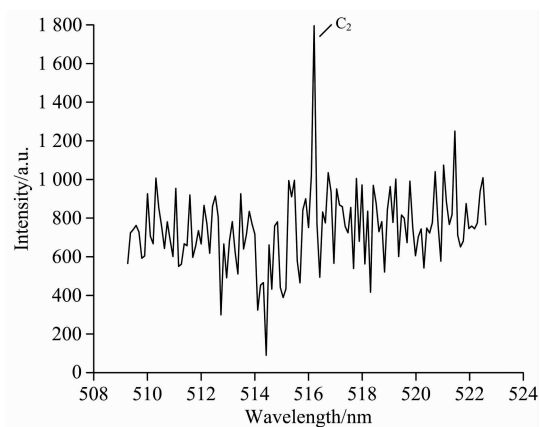


图 5 有氧时氟氯酰和正癸烷反应过程中 OH 发射光谱
Fig. 5 The OH emission spectrum produced by the reaction of ClF_3O and n-decane in the presence of oxygen

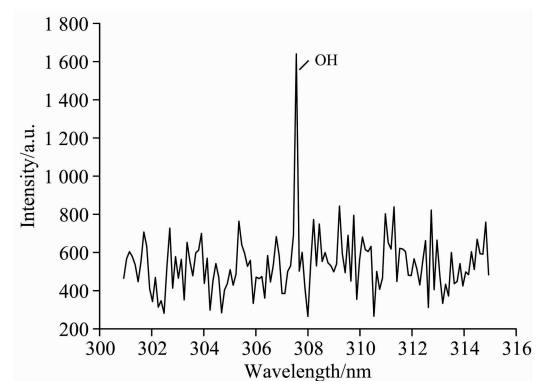


图 6 有氧时氟氯酰和正癸烷反应过程中 C_2 发射光谱
Fig. 6 The C_2 emission spectrum produced by the reaction of ClF_3O and n-decane in the aerobics

2.3 氟氯酰和正癸烷反应机理探索研究

采用密度泛函理论, 在 B3PW91/6-31++G(d) 水平上, 对氟氯酰与正癸烷的反应机理进行了探索研究, 分析了氟氯

酰与正癸烷反应的微观过程。

2.3.1 无氧时氟氯酰和正癸烷反应机理

采用密度泛函理论方法 B3PW91/6-31++G(d) 对 ClF_3O 与正癸烷在无氧条件下的反应过程进行了计算。图 7 是氟氯酰与正癸烷的初始作用模型; 图 8 是氟氯酰与正癸烷第一步引发反应的过渡态; 表 2 是无氧时氟氯酰与正癸烷反应的热效应计算结果。

表 1 氟化物和正癸烷反应的发射峰归属
Table 1 Emission peak attribution of the reaction of ClF_3O and n-decane

自由基	电子跃迁类型	波长/nm; 强度/Strong; Medium; Weak
		436.2 M; 469.5 M; 471.3 M; 473.6 M
C_2	$A^3\Pi_g-X^3\Pi_u$	516.3 S; 512.7 S 554.1 M; 555.8 M; 563.6 M
	$C^2\Sigma^- - X^2\Pi$	314.4 S
CH	$B^2\Sigma^- - X^2\Pi$	387.7 M; 389.5 M
	$A^2\Delta - X^2\Pi$	431.4 S
		281.5 W; 282.9 W
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$	302.6 W; 306.8 S; 309.5 S

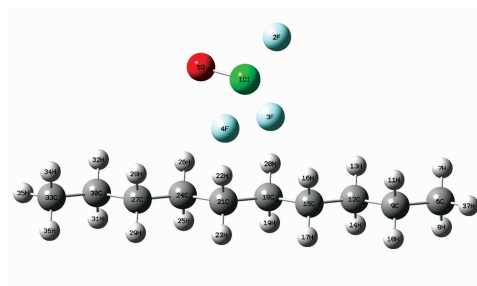


图 7 氟氯酰与正癸烷初始作用模型
Fig. 7 The initial action model of ClF_3O and n-decane

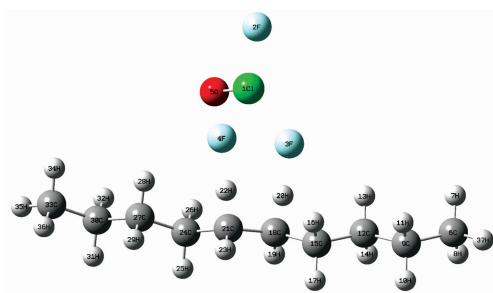


图 8 氟氯酰与正癸烷第一步反应的过渡态
Fig. 8 The transition state of the first step reaction of ClF_3O and n-decane

从图 7 和图 8 中可以看出, 过渡态结构与反应始态结构相似, 表明该类反应为强放热反应。表 2 中 ClF_3O 与正癸烷引发步放热量为 $-309.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 证实第一步反应大量放热, 表明了氟氯酰的高活性。计算结果表明: ClF_3O 与正癸烷的反应始于 ClF_3O 中具有较多负电荷的 F 原子 (3F 和 4F) 向正癸烷分子中间的 H 原子 (20H 和 22H) 进攻生成 HF,

这一步是整个反应的引发步骤活化能很低，并且大量放热，这些都预示着该反应具有强烈自发进行的趋势。

图 9 为无氧时氟氯酰引发正癸烷可能的反应机理。ClF₃O 易于 C—H 键发生取代反应，氟氯酰与正癸烷发生氟代反应，反应产物为 ClFO、HF 和相应的氟代烷烃等。氟代烷烃可能会发生脱氢反应生成 C₁₀H₂₀F，然后裂解为 C₄H₉ 及

氟代烯烃 C₆H₁₁F，C₄H₉ 进一步分解为 C₂H₅ 和 C₂H₄，C₆H₁₁F 分解为 C₂H₅ 和 C₄H₅F，C₂H₅ 会与 H 反应生成 CH₃ 和 CH 等自由基和小分子，CH 与 F 反应生成 C₂ 自由基等。

2.3.2 有氧时氟氯酰与正癸烷反应机理探索

有氧条件下氟氯酰与正癸烷的反应，初始步骤与无氧条件下相同，当反应进行到一定程度，产生烷烃自由基之后，O₂ 参与反应，进行后续步骤。

图 10 为有氧时氟氯酰引发正癸烷反应的可能反应机理，表 3 是有氧时氟氯酰与正癸烷反应的热效应计算结果。在引

表 2 无氧时氟氯酰与正癸烷反应的热效应计算
Table 2 The thermal effect of the reaction of ClF₃O and n-decane in the absence of Oxygen

反应途径	ΔH/(kJ·mol ⁻¹)
ClOF ₃ +C ₁₀ H ₂₂ →C ₁₀ H ₂₁ F+ClOF+HF	-309.24
ClOF→ClO+F	27.14
ClO→Cl+O	134.62
C ₁₀ H ₂₁ F+F→HF+C ₁₀ H ₂₀ F	-15.93
C ₁₀ H ₂₀ F→C ₆ H ₁₁ F+C ₄ H ₉	95.34
C ₄ H ₉ →C ₂ H ₅ +C ₂ H ₄	101.84
C ₆ H ₁₁ F+Cl→C ₆ H ₁₀ F+HCl	114.13
C ₆ H ₁₀ F→C ₂ H ₅ +C ₄ H ₅ F	31.72
C ₂ H ₅ +O→C ₂ H ₄ +OH	-171.51
C ₂ H ₅ →C ₂ H ₄ +H	132.99
C ₄ H ₅ F+OH→C ₄ H ₄ F+H ₂ O	97.31
C ₄ H ₄ F→C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂ F	117.47
C ₂ H ₂ F→F+C ₂ H ₂	81.66
C ₂ H ₄ +H→CH ₃ +CH	275.89
2CH+2F→2HF+C ₂	-904.26
ClOF ₃ +C ₁₀ H ₂₂ →HCl+C ₂ H ₄ +2C ₂ H ₂ +2CH ₄ +3HF+C ₂ +H ₂ O	511.56

表 3 有氧时氟氯酰与正癸烷反应的热效应计算
Table 3 The thermal effect of the reaction of ClF₃O and n-decane in the presence of Oxygen

反应途径	ΔH/(kJ·mol ⁻¹)
ClOF ₃ +C ₁₀ H ₂₂ →C ₁₀ H ₂₁ F+BF ₃ +ClOF+HF	-309.24
ClOF→ClO+F	27.14
ClO→Cl+O	134.62
C ₁₀ H ₂₁ F+F→HF+C ₁₀ H ₂₀ F	-15.93
C ₁₀ H ₂₀ F→C ₆ H ₁₁ F+C ₄ H ₉	109.94
C ₆ H ₁₁ F+Cl→C ₆ H ₁₀ F+HCl	49.39
C ₆ H ₁₀ F→C ₂ H ₅ +C ₄ H ₅ F	80.96
C ₄ H ₉ +O ₂ →C ₄ H ₉ OO	-83.72
C ₄ H ₉ OO→CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHOOH	54.36
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHOOH→C ₃ H ₇ CHO+OH	-127.30
C ₃ H ₇ CHO+HOO→C ₃ H ₇ CO+H ₂ O ₂	12.73
C ₃ H ₇ CO+O→C ₃ H ₇ COO	-319.37
C ₃ H ₇ COO→CO ₂ +C ₃ H ₇	-82.65
C ₃ H ₇ +O ₂ →C ₃ H ₆ +HOO	19.46
C ₃ H ₆ +O→C ₃ H ₅ +OH	75.04
C ₃ H ₅ +O ₂ →C ₃ H ₅ OO	-40.34
C ₃ H ₅ OO→C ₃ H ₄ +HOO	135.18
C ₃ H ₄ +O ₂ →CH ₃ +HCO+CO	-181.41
CH ₃ +O ₂ →OH+HCHO	-121.42
HOO→H+O ₂	102.82
H+O ₂ →OH+O	74.13
C ₂ H ₅ +O ₂ →C ₂ H ₄ +HOO	30.18
C ₂ H ₄ +OH→C ₂ H ₃ +H ₂ O	58.42
C ₂ H ₃ +O ₂ →HCHO+HCO	-291.54
C ₂ H ₃ →C ₂ H ₂ +H	82.24
HCO+O ₂ →HCO ₃	-101.40
HCO ₃ →CO ₂ +OH	-233.22
C ₄ H ₅ F+OH→H ₂ O+C ₄ H ₄ F	97.31
C ₄ H ₄ F→C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂ F	117.47
C ₂ H ₂ +O ₂ →HCHO+CO	-353.25
C ₂ H ₂ +OH→C ₂ H+H ₂ O	168.40
C ₂ H+O→CO+CH	-250.96
C ₂ H+O ₂ →CO ₂ +CH	-301.61
C ₂ H ₂ F→F+C ₂ H ₂	81.66
OH+HOO→H ₂ O+O ₂	-920.95
HCHO+O ₂ →CO ₂ +H ₂ O	-390.49
2CH+2F→2HF+C ₂	-904.26
CH+O ₂ →CO+OH	-610.53
C ₂ +O ₂ →2CO	-939.52
ClOF ₃ +C ₁₀ H ₂₂ +8O ₂ →3HF+HCl+4CO+2CO ₂ +5H ₂ O+2C ₂ H ₂ +2H ₂ O ₂	-1739.10

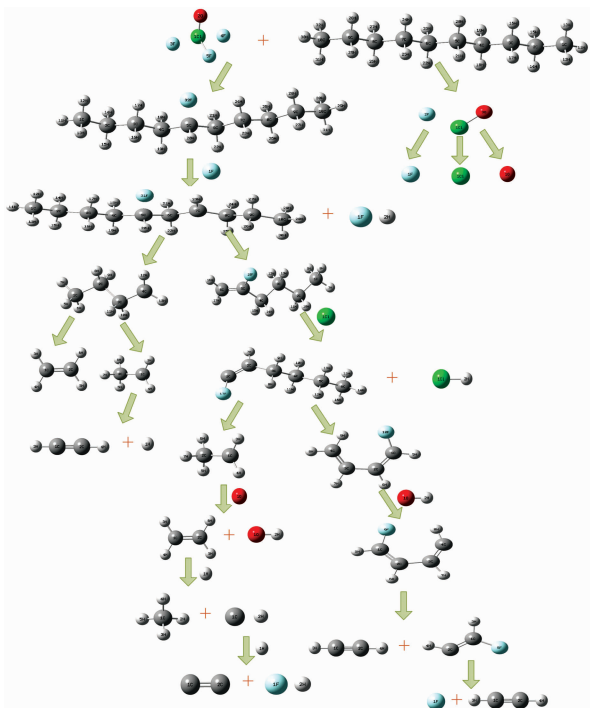


图 9 无氧时氟氯酰引发正癸烷的反应机理
Fig. 9 The reaction mechanism of ClF₃O and n-decane in the absence of oxygen

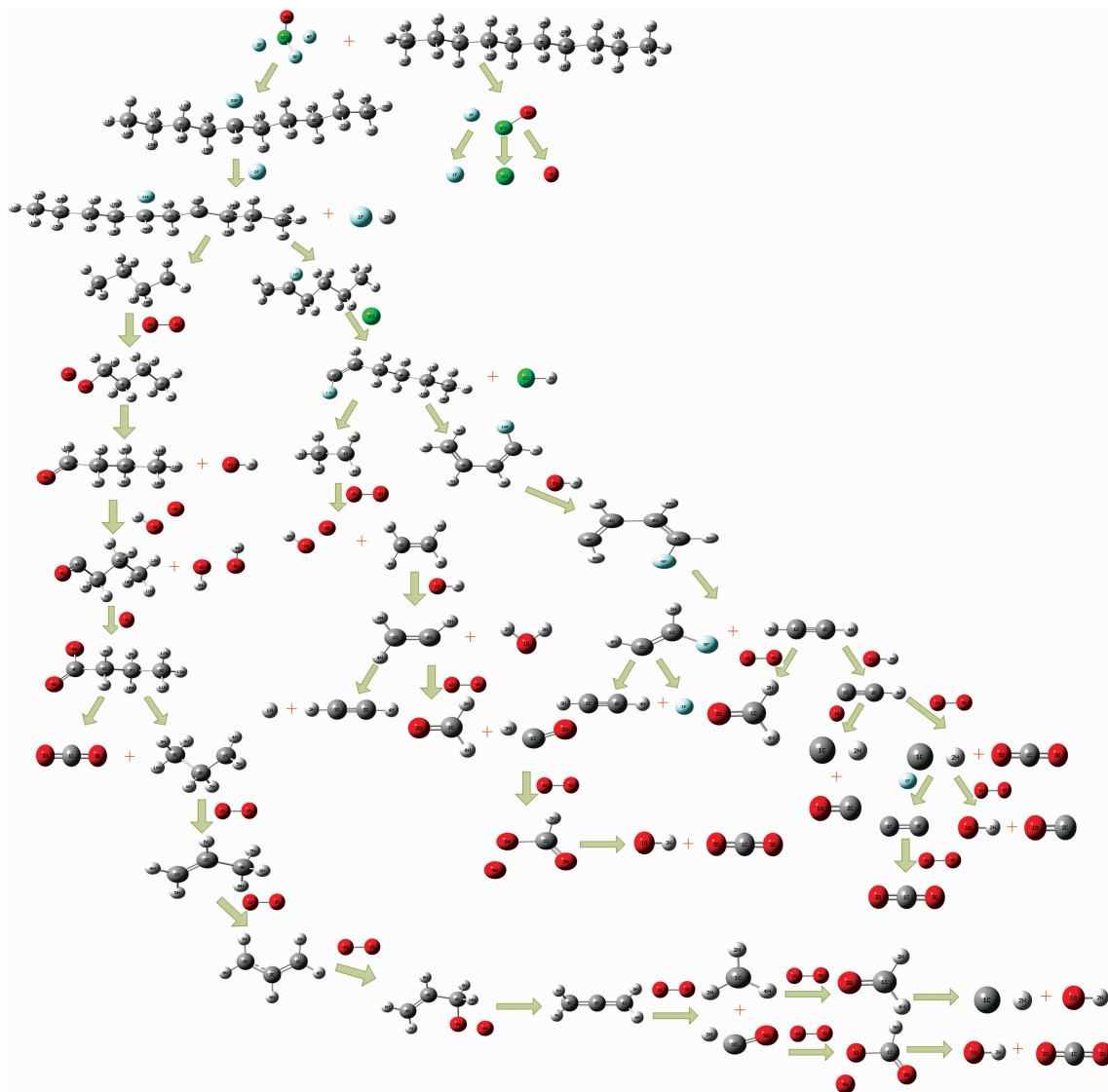


图 10 有氧时氟氯酰引发正癸烷的反应机理

Fig. 10 The reaction mechanism of ClF_3O and *n*-decane in the presence of oxygen

发阶段, 氟氯酰首先攻击正癸烷分子上的 H, 与正癸烷发生氟代反应, 氟代烷烃脱氢和裂解生成烷烃自由基等, O_2 参与反应, 形成过氧自由基, 过氧自由基分解会生成醛类、酮类、OH 和 CO_2 等, 再继续发生脱氢裂解反应生成 C_2H_3 和 C_2H_4 等小分子和 C_2H_3 , CH_3 , C_2H , CH 和 C_2 等自由基, 最后由小分子和自由基的氧化反应生成最终产物。从图 10 和表 3 可以看出, $\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}$ 和 $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}$ 这两个基元反应放热量较大, 说明这两个通道可能是 CH 的主要生成机理, 与相关研究预测的 CH 主要生成机理相一致。反应 $2\text{CH} + 2\text{F} \rightarrow 2\text{HF} + \text{C}_2$ 放热量也较大, 说明此反应可能是氟氯酰引发正癸烷反应产生 C_2 自由基的主要生成机理。OH 涉及多个基元反应, 作为反应物和产物不停地出现和消失, 与相关研究预测的 OH 可能涉及多步基元反应相一致。在氧气参与下, 反应过程中会产生大量的 OH 自由基, 加速反应的进程, 宏观上表现为正癸烷被引发爆燃与燃

烧。这些自由基对于揭示氟氯酰和正癸烷反应的微观机理具有重要的指示意义。

综上所述, 氟氯酰和正癸烷的反应始于 ClF_3O 中具有较多负电荷的 F 原子向正癸烷分子中的 H 原子进攻生成 HF, 该引发步骤活化能很低, 并且大量放热。在无氧环境下, 氟氯酰与正癸烷反应产生 CH 和 C_2 自由基, 在有氧环境下, 则产生 OH, CH 和 C_2 自由基。这些结论与拍摄到的氟氯酰和正癸烷反应过程 OH, CH 和 C_2 的高分辨特征发射光谱结果相一致, 证实了量子化学理论计算的正确性。

3 结 论

通过瞬态光谱测量试验方法, 获得了氟氯酰与正癸烷反应过程中的 CH, OH 和 C_2 高分辨特征发射光谱。采用量子化学理论方法, 研究了氟氯酰和正癸烷的反应机理, 结果表

明无氧时二者反应会产生 CH 和 C₂ 自由基, 有氧时会产生 OH, CH 和 C₂ 自由基。理论与试验结果相一致。

理论与试验结果均证实: 小自由基 CH, OH 和 C₂ 是氟氯酰与正癸烷反应过程中的重要中间产物, 对于认识氟氯酰

与正癸烷反应的微观过程非常重要, 也为氟氯酰的武器化应用奠定了一定的理论基础。

致谢: 四川大学李象远教授、李萍教授和清华大学徐胜利教授对本工作的支持和帮助!

References

- [1] LIU Hai-feng, YAN Hua, LIU Zhi-yong, et al(刘海峰, 闫 华, 刘志勇, 等). Acta Phys.-Chim. Sin. (物理化学学报), 2007, 23(7): 1099.
- [2] YAN Hua, GONG Xue-dong, LUO Yong-feng, et al(闫 华, 贡雪东, 罗永锋, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2009, 67(24): 2845.
- [3] YAN Hua, TANG Xi-sheng, GONG Xue-dong, et al(闫 华, 唐西生, 贡雪东, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(24): 2559.
- [4] Baddiel C B, Cullis C F. Symposium (International) on Combustion, 1961, 8: 1089.
- [5] Herzler J, Fikri M, Hitzbleck K, et al. Combustion and Flame, 2007, 149(1-2): 25.
- [6] Robinson J W. Handbook of Spectroscopy. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1974.
- [7] Nellis W J. J. Chem. Phys., 1984, 80(6): 2789.
- [8] Kruse T, Roth P. J. Phys. Chem., A, 1997, 101: 2138.
- [9] LI Ping, ZHANG Chang-hua, ZHENG Zu-jun, et al(李 萍, 张昌华, 郑祖俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(10): 265.
- [10] Zhang C, Tang H, Zhang C, et al. Chemical Physics Letters, 2013, 556: 13.
- [11] Zhang C, Li P, Guo J, et al. Energy & Fuels, 2012, 26: 1107.

Instantaneous Emission Spectra and Mechanism Study on the Reaction of ClF₃O and n-Decane

YAN Hua¹, LIU Xing-hua², DING Yong³, ZHAO Zhi¹, LUO Yong-feng¹, WU Yu-hong¹, YAN Peng¹, DONG Lu¹, WANG Da-xi⁴

1. Academe of the Rocket Force, Beijing 100094, China

2. School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China

3. Sichuan Honghua Industry Limited, The Second Branch, Emeishan 614200, China

4. College of Science, the Petroleum University of China, Beijing 102200, China

Abstract Chlorine trifluoride oxide (ClF₃O) has stronger corrosive and oxidizing properties than other chlorine fluorides such as ClF₃. It can react with numerous materials, e. g., water and hydrocarbons. The reaction between ClF₃O and organic hydrocarbons may occur at quite a low temperatures and cause an explosion. So far, however, no detailed information about the reactions is available. Using an intensified charge-coupled device (ICCD) system, transient emission spectra of the reaction of ClF₃O and n-decane were measured in a spectral range of 200~850 nm. Using density functional theory (DFT) method were performed to investigate the reaction mechanism of ClF₃O and n-decane. All calculated results are consistent with the experimental data, which indicates that the present results are credible. The emission spectra of CH and C₂ radical intermediates were observed in the reactions of ClF₃O and n-decane under a no-oxygen environment, and this shows that ClF₃O is a highly reactive compound. The detection of the CH, C₂ and OH radical intermediates shows clearly that a large amount of energy was released during the reaction between ClF₃O and n-decane under an oxygen environment. The primary peak was found at 431 nm corresponding to the A²Δ-X²Π electronic transition of the CH radical. The peak at 516 nm produced by the A³Π_g-X³Π_u electronic transition of the C₂ radical was also observed. The peak at 309 nm corresponds to the A²Σ⁺-X²Π_i electronic transition of the OH radical was also found. The results of the calculations showed that the F atom on ClF₃O attacks the H atom on n-decane to initialize the reactions, and a F atom on ClF₃O abstracted h atom on n-decane to produce HF. The initial reactions were considered to be barrier-less reactions and extremely exothermic. Under a no-oxygen environment, a fluorination reaction occurred between ClF₃O and n-decane, and the products were ClFO, HF and corresponding fluoroalkanes. Fluoroalkanes may undergo dehydrogenation to form C₁₀H₂₀F. Then it is cleaved into C₄H₉ and C₆H₁₁F, then C₄H₉ further decomposed into C₂H₅

and C_2H_4 , and finally formed CH and C_2 radical. The initial steps of reaction in the aerobic environment were the same as in an anaerobic condition. When the reaction proceeded to a certain degree, after producing alkane radicals, O_2 formed peroxic radicals, and peroxic radicals continue to decompose to form CH, C_2 and OH radical intermediates. In the presence of oxygen, many OH radicals were produced in the reaction process, which accelerated the process of reaction. Macroscopically, n-decane was initiated by deflagration and combustion. Results show that the main emission bands are attributed to OH, CH and C_2 radicals produced during the reaction process of ClF_3O and n-decane, which reveals that small OH, CH and C_2 radicals are important intermediate products in the reaction process of ClF_3O and n-decane. This is very important for understanding the micro-process of reaction of ClF_3O and n-decane. It also play an important theoretical foundation for the application of the weapon of ClF_3O .

Keywords ClF_3O ; n-Decane; Reaction mechanism; Intermediate radical; Emission spectrum; ICCD

(Received Jul. 3, 2021; accepted Oct. 3, 2021)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。