

266nm 脉冲激光光解基质隔离的 cis-(NO)₂*

王雪峰 余 敏 秦启宗

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

关键词: 基质隔离, 激光光解, cis-(NO)₂

NO 的氧化是大气化学研究的重要课题. cis-(NO)₂ 是一氧化氮氧化过程的中间体, 对其在低温基质条件下的形成和氧化过程研究前文^[1]已作了报导. Hawkins 等^[2]曾用中压汞灯作为光解光源 (220 — 320nm), 研究了 cis-(NO)₂ 在 Ar 低温基质中的光解, 产物为 N₂O 和 N₂O₃. cis-(NO)₂ 经光解后产生的氧原子处于基态 (*X*³*P*), 它进一步和 cis-(NO)₂ 反应生成三氧化二氮. 本文采用脉冲紫外激光 (266nm) 在低温 N₂ 和 Ar 基质中光解 cis-(NO)₂, 通过比较在两种不同基质条件下测得的红外光谱, 发现在基质中的 cis-(NO)₂ 发生了光解, 主要产物为 N₂O, 未观察到 N₂O₃ 的生成.

1 实验

用于 cis-(NO)₂ 低温基质隔离及光解的实验装置见前文^[3]. 该装置主要包括低温致冷和温度控制装置, 付里叶变换红外光谱仪, Nd-YAG 脉冲激光光源及用于纯化和配气的真空系统.

低温致冷设备由美国 Air Products 公司生产, 最低温度可达 10K. 低温基片为厚 1mm, 直径 25mm 的 CsI 单晶. 基片连同辐射屏蔽罩可以旋转 360 度, 以便样品的红外光谱测定和光解. 付里叶变换红外光谱仪为 Bruker 公司 IFS-113V 型, 选用分辨率 0.5cm⁻¹. Nd-YAG 激光器为美国 Spectra-Physics 公司生产的 GCR-150 型, 将其产生的基频 (1064nm) 经四倍频后得 266nm 脉冲激光, 重复频率 10Hz. 激光束未经聚集垂直照射在低温样品室的基片上, 光斑面积约为 1.5cm².

NO 为大连光明化工厂生产, 纯度 99%. 使用前用液氮 (77K)-液氮/乙醇混合液 (159K), 在不同温度下经冷冻-升华-冷冻反复纯化多次, 直到红外光谱中杂质的谱峰基本消失. 氮气和氧气由上海比欧西气体工业有限公司提供, 纯度均大于 99.99%, 使用前未经进一步纯化.

2 结果和讨论

考虑到既能使 cis-(NO)₂ 被基质有较好的隔离效果, 又能通过红外吸收光谱的变化来观察光化学反应现象, 在研究在 N₂ 基质条件下 cis-(NO)₂ 的光解时, 我们选用混合气体中 NO 和 N₂ 的摩尔比为 1:1500. 制备样品时, 先在 10K CsI 基片上沉积 1.5mmol 的 NO, 然后将样品在 25K 退火 30 分钟, 再冷却到 10K 进行光解. 这样处理的目的是为了 NO 扩散生成更多的 cis-(NO)₂. 图 1A 为经退火处理后样品的红外吸收光谱图. 可以看出, 除 NO 单体吸收峰 (1874.9cm⁻¹) 外, 能明显地观察到属于 cis-(NO)₂ 的反对称伸缩振动 (1866.4cm⁻¹) 和对称伸

缩振动 (1772.2cm^{-1}), 以及属于 $\text{cis}(\text{NO})_2$ 处于不同多重吸附位置的振动吸收 ($\text{cis}(\text{NO})_2$ 周边的吸收峰). 此外还观察到 $\text{trans}(\text{NO})_2$ 的吸收峰 (1764cm^{-1}), 这是 NO 在低温基质下沉积和扩散时形成的另一种 NO 二聚体 [4]. 除此之外, 体系中还有极微量的 N_2O (2235.5cm^{-1}), 这是由于样品纯化时无法彻底除去而带入的. 图 1B—D 为 266nm 脉冲激光经不同的时间辐照于样品后测得的红外吸收光谱图. 随着激光辐照时间的增加, NO 的吸收强度不变, 而属于 $\text{cis}(\text{NO})_2$ 的吸收峰下降很快, 并伴有 N_2O 吸收峰持续增加. 同时 $\text{trans}(\text{NO})_2$ 的吸收峰也略有增加. 图中各组分的红外吸收随着激光辐照时间的变化表明, $\text{cis}(\text{NO})_2$ 发生了解离, 而生成的产物为 N_2O 和 $\text{trans}(\text{NO})_2$, 但未观测到有 N_2O_3 的生成.

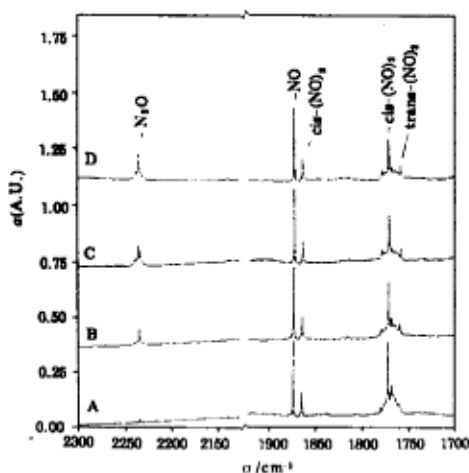


图 1 $\text{cis}(\text{NO})_2/\text{N}_2$ 经 266nm 脉冲激光作用不同时间的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of $\text{cis}(\text{NO})_2/\text{N}_2$ after 266nm pulsed laser irradiation

A) deposited at 10K, measured after annealing to 25K and recooling to 10K; B) after 20 min irradiation; C) after 40min irradiation; D) after 60min irradiation; Laser fluence, $3\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

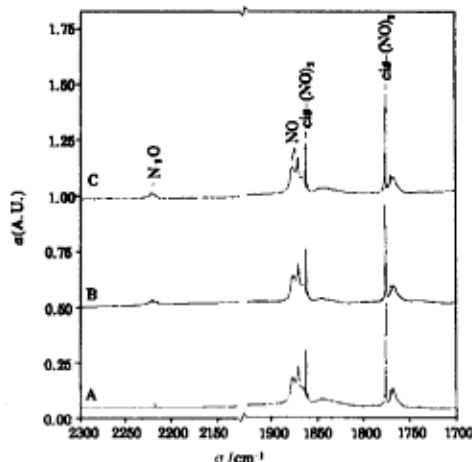


图 2 $\text{cis}(\text{NO})_2/\text{Ar}$ 经 266nm 脉冲激光作用不同时间的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of $\text{cis}(\text{NO})_2/\text{Ar}$ after 266nm pulsed laser irradiation

A) deposited at 10K, measured after annealing to 25K and recooling to 10K; B) after 30 min irradiation; C) after 60min irradiation; Laser fluence, $3\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

为了比较, 改用 Ar 作为基质, 用同样比例的 Ar 和 NO 混合气体 ($\text{NO}:\text{Ar}=1:1500$), 在 10K 温度下沉积相同量的 NO, 然后经同样的退火处理. 图 2A 为经退火处理后的红外光谱图. 与图 1A 比较可以看出, 由于基质效应, 在 Ar 基质中 NO, $\text{cis}(\text{NO})_2$ 和 N_2O 的吸收峰位置与 N_2 基质中相比略有位移. 其中 NO 单体的吸收峰为 1871.8cm^{-1} , $\text{cis}(\text{NO})_2$ 的反对称和对称伸缩振动分别为 1863.4cm^{-1} 和 1776.4cm^{-1} . 除此之外, N_2O 的吸收峰位移到 2230cm^{-1} . 图 2B—C 为 266nm 脉冲激光辐照样品后产物的红外吸收光谱图. 可以看到, 采用与上述 N_2 基质条件下相同的激光能量和相同的辐照时间, 在红外光谱中 $\text{cis}(\text{NO})_2$ 下降很慢, 并有少量的 N_2O 生成. 但仍未观察到 N_2O_3 的生成.

在气相和凝聚相中 $\text{cis}(\text{NO})_2$ 在 266nm 附近有中等强度的吸收 [5]. 我们认为当激光作用于

基质中的 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 时, 发生了光解离,



上述反应产生的 O 原子可能属于 1D 态. 因为前人^[6-8]在光解 N_2 基质中臭氧的实验表明, 初级产物 $\text{O}(^1D)$ 非常容易和 N_2 发生反应产生 N_2O . 而 1D 态的氧原子一旦猝灭到 3P 态, 它与 N_2 反应的势垒高于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在低温下有如此高的反应势垒将使反应很难发生. 由此可见, 在 N_2 基质中 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 的解离和 N_2O 的生成都非常明显. 有理由认为在低温下 266nm 激光光解 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 产生氧原子的初生态为 $\text{O}(^1D)$. $\text{O}(^1D)$ 具有较高的反应活性, 可以和周围的 N_2 发生反应, 即



同时, 处于 1D 态的 O 原子可以和邻边的 N_2O 反应. 一部分生成 $\text{cis}-(\text{NO})_2$, 而另一部分生成 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 的异构体 $\text{trans}-(\text{NO})_2$, 即



上述假设是与前人^[9]认为 O 原子和 N_2O 的反应是多通道的相一致.

我们用激光作为光解光源时, 在 Ar 基质中的 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 光解产生的 N_2O 量远比在 N_2 基质中要少. 前人^[10]对 Ar 基质中臭氧的光解研究表明, $\text{O}(^1D)$ 原子在 Ar 晶格中运动时很快会猝灭到 3P 态. 当激光辐照在 Ar 基质中的 $\text{cis}-(\text{NO})_2$ 时, 我们认为同样会发生 (1) 式反应, 但是处于 Ar 晶格中的 $\text{O}(^1D)$ 由于周围没有合适的反应物, 很快被猝灭到 $\text{O}(^3P)$, 部分氧原子可以和 N_2O 复合, 而一部分由于 Ar 的隔离作用而处于由 Ar 所形成的“笼子”内. 这样可以解释图 2 中 N_2O 的生成非常缓慢和产率很低的原因.

参 考 文 献

- 1 王雪峰, 许颜正, 余 敏, 郑企克. 化学学报, 印刷中.
- 2 Hawkins M, Downs A J. *J. Chem. Phys.*, 1984, 88:1527
- 3 胡嘉敏, 余 敏, 周 平, 郑企克. 化学物理学报, 1989, 2:401
- 4 Guillory W A, Hunter C E. *J. Chem. Phys.*, 1969, 50:3516
- 5 Billingsley J, Callear A B. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67:589
- 6 Benderskii A V, Wight C A. *Chem. Phys.*, 1994, 189:307
- 7 Turnipseed A A, Vaghjiani G L, Gierczak T, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95:3244
- 8 Steinfeld J I, Adler-Golden S M, Gallagher J W. *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 1987, 16:911
- 9 Ryan E T, Weitz E. *Chem. Phys.*, 1994, 189:293
- 10 Benderskii A V, Wight C A. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101:292

266nm Pulsed Laser Photolysis of cis-(NO)₂ in Cryogenic Solid Matrix

Wang Xuefeng Yu Min Qin Qizong

(Institute of Laser Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The photodissociation of cis-(NO)₂ in N₂ and Ar matrices under 266 nm pulsed laser irradiation is reported. Results show the electronically excited O(¹D) atom may be formed in the primary photolysis step. In the N₂ matrix, the highly active O(¹D) atoms could either react with N₂ lattice molecules forming N₂O or recombine with nearby N₂O forming cis-(NO)₂ and trans-(NO)₂. However, in the Ar matrix the nascent state O(¹D) atom, due to the lack of reactant, quenches to O(³P) as moving through the lattice site and the yield of N₂O is less than that in N₂ matrix.

Keywords: Matrix isolation, Laser photodissociation, cis-(NO)₂

欢迎订阅 1997 年《大学化学》

1997 年的《大学化学》即将开始订阅, 请读者注意各地邮局征订通知。邮发代号 82-314。

《大学化学》是国家教委和国家科委批准的化学教育研究的学术性刊物, 是国内外公开发行的双月刊。主要内容有: 化学教育中重要课题的研讨, 交流教学改革经验, 报导化学科学及其相关学科研究的新进展, 介绍与化学有关的新知识、新技术, 以促进教师知识更新, 扩大学生知识面, 为提高教学水平服务。

主要栏目有: 今日化学、教学研究与改革、知识介绍、计算机与化学、化学实验、师生笔谈、自学之友、国外化学教育、化学史、新书评介等。

读者可在全国各地邮局订阅, 也可向本刊编辑部订阅。杂志定价作了相应变动。1997 年每期定价 4.50 元 (含平寄邮费), 全年出版 6 期, 共 27 元。

订费请邮汇至: 100871 北京市 北京大学化学楼编辑部, 或由银行信汇至: 中国工商银行海淀区分理处 帐号 891546-15。