

草酰氯的激光诱导荧光激发谱*

陆庆正 陈 畅 唐松柏 马兴孝¹⁾

中国科学技术大学近代化学系, 合肥, 230026

1990年8月20日收到

本文报道草酰氯 $C_2O_2Cl_2$ 在 358—372.5nm 范围的激光诱导荧光 (LIF) 激发谱. 对60多条振动谱带进行了归属, 其中24条是吸收光谱中没有的. 由振动结构得到 $C_2O_2Cl_2$ 分子在 $\tilde{X}$ 基态和 $\tilde{A}$ 激发态的部分振动频率, 其中 $\nu''_2 = 84cm^{-1}$ 和 $\nu'_1 = 164cm^{-1}$ 是新的数据. 对 4_0^1 振动带的转动结构的分析给出转动常数 $A = 0.190cm^{-1}$, $B = 0.114cm^{-1}$, $C = 0.048cm^{-1}$.

PACC: 3350D; 3320; 3520P

一、引 言

草酰氯分子 $C_2O_2Cl_2$ 与乙二醛 $C_2O_2H_2$ 以及其它卤代草酰都属于同一系列, 它们通常以平面、反式构形存在, 属于 C_{2h} 群; 它们有一对共轭羰基, 氧原子上的孤对电子 $\pi^* \leftarrow n$ 跃迁形成紫外或近紫外区的吸收光谱; 在光解时 C—C 键容易断裂, 产生两个 COX ($X = H, F, Cl, Br$) 碎片. 在这一系列中, 草酰氯气相的近紫外光谱研究得较少. 最早是 Herold^[1] 观察了它在环己烷溶液中的 355nm 附近的吸收, 后来 Saksena^[2], Sideman^[3], King 等人^[4]相继研究过气相的吸收光谱, 其中 King 等人的工作较全面和详细, 确认在 400—300nm 范围的吸收光谱是 $\tilde{A}^1Au \leftarrow \tilde{X}^1Ag$ 的跃迁产生的, 他们给出这个分子在基态和激发态的部分振动频率, 而且否定了 Saksena 认为光谱中的密集结构是由 COCl 碎片产生的观点. 他们还研究了 413—380nm 的弱吸收光谱, 确认为 $\tilde{a}^3Au \leftarrow \tilde{X}^1Ag$ 跃迁. 近年来的报道则偏重研究草酰氯在基质隔离的固态中的磷光谱^[5,6]. LIF 激发谱, 以及这个分子的转动光谱, 都未见报道.

我们在 358—372.5nm 范围观测了草酰氯气相的 LIF 激发谱, 得到60多条振动带, 大多数的归属与 King 等人^[4]的工作相符, 另外得到24条新谱带. 光谱分析给出这个分子的基态和激发态的部分振动频率, 其中 ν''_2 , ν'_1 是新数据. 对 4_0^1 振动带作了细扫描, 得到部分分辨的转动结构, 得出转动常数 A , B , C 的值, 并与草酰氟 $C_2O_2F_2$ 分子相应的转动常数^[7]作了比较, 表明我们的结果是合理的.

* 国家自然科学基金和中国科学院资助的课题.

1) 通讯联系人.

二、实 验

实验装置和荧光探测处理系统见文献[8]。激发光源是准分子抽运的染料激光器(Lambda Physik FL3002)。C₂O₂Cl₂ 蒸汽用 Ar 作载气送入荧光池, 池内总压力为 0.5 Torr, Ar 与 C₂O₂Cl₂ 的比例为 50:1。实验所用的 C₂O₂Cl₂ 样品为日本东京化学工业株式会社生产, 纯度 99.99%, Ar 由南京特种气体公司提供, 纯度 99.999%, 实验中均未作进一步纯化。

三、实验结果与讨论

1. 振动结构

在 358—372.5nm 范围内得到 C₂O₂Cl₂ 的 LIF 激发谱, 图 1 给出部分激发谱。一共有 60 多条振动带, 进行了标识, 列于表 1 中。其中大多数谱带与 King 等人^[4]的吸收谱符

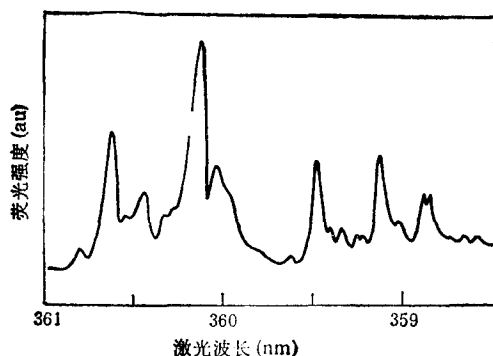


图 1 C₂O₂Cl₂ 的 LIF 激发谱(部分)

合得很好, 另外, 有 24 条谱带是新得到的(如表 1 中注*者)。把我们的 LIF 激发谱与 King 等人的吸收谱^[4]的强度相比较, 有些谱带相差较大。在吸收谱中某些弱带, 在 LIF 激发谱中却较强; 反之, 吸收谱中有的谱带在 LIF 激发谱中没出现。除了激光染料的效率、光电倍增管的响应随波长变化的因素之外, 还表明 C₂O₂Cl₂ 的荧光量子产率随波长的变化也比较大。在 LIF 激发谱中没出现的谱带中, 最主要的是 0_g 带, 它在吸收光谱中是比较强的, 位于 27188.9cm⁻¹ 处, 但在 LIF 实验中, 在这附近确实没得到明显的谱峰, 其原因有待进一步考察。虽然如此, 在标识 LIF 激发谱时, 仍以吸收谱中的 0_g 带位置为标准, 计算其它各谱带相对于它的波数差, 示于表 1 第 3 列。

以文献[4]给出的 ν'_i 为依据, 先找出单个振动模的“冷带”, 即从 $\nu''_i = 0$ 到 ν'_i 的跃迁, 它们位于 0—0 带的短波端。观测到 3₀¹, 4₀¹, 5₀¹ 和 5₀² 带, 其位置与文献[4]基本一致。文献[4]中的 8₀ 带在 LIF 激发谱中没有, 却找到 8₀ 带; 还有一个新谱带 7₀¹, 是 LIF 激发谱中发现的。由“冷带”算出的 ν'_i 值列在表 2 中, 同时将文献[4]的相应值列入以作比较。由于激光染料波长的限制, LIF 激发谱最短只到 358nm, 故看不到 ν'_i 长的

表 1 $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 的 LIF 激发谱的振动谱带

频率 (cm^{-1})	标 识	相对于 0_0^0 带的波数 (cm^{-1})
27866.1*	$4_0^1 5_0^1$	$677.2=396.7+280.5$
27844.8*	7_0^1	$655.9=4\times 164.0$
27816.3	$4_0^1 7_3^1$	$627.4=396.7+3\times 76.9$
27806.5	3_0^1	617.6
27772.6*	$3_0^1 12_3^1$	$583.7=617.6+3\times (-11.3)$
27760.9*	$3_0^1 12_4^1$	$572.0=617.6+4\times (-11.4)$
27753.4	5_0^2	$564.5=2\times 282.3$
27741.9	$4_0^1 7_2^1$	$553.0=396.7+2\times 78.2$
27726.5	$3_0^1 11_1^1$	$537.6=617.6-80.0$
27715.0*	$3_0^1 11_1^1 12_1^1$	$526.1=617.6-80.0-11.5$
27679.1*	$5_0^1 8_0^1$	$490.2=287.0+203.2$
27661.0	$4_0^1 7_1^1$	$472.1=396.7+75.4$
27643.3*	$3_0^1 11_2^1$	$454.4=617.6+2\times (-81.6)$
27634.0*	$5_0^1 7_2^1$	$445.1=287.0+2\times 79.1$
27619.3	$4_0^1 6_1^1$	$430.4=396.7+33.7$
27593.5*	8_0^2	$409.6=2\times 204.8$
27585.6	4_0^1	396.7
27574.2	$4_0^1 12_1^1$	$385.3=396.7-11.4$
27560.7	$4_0^1 12_2^1$	$371.8=396.7+2\times (-12.4)$
27554.9	$5_0^1 7_1^1$	$366.0=287.0+79.0$
27550.9*	$4_0^1 12_3^1$	$362.0=396.7+3\times (-11.6)$
27538.3*	$5_0^1 7_1^1 12_1^1$	$349.4=287.0+75.0-12.6$
27507.6	$5_0^1 6_1^1$	$318.7=287.0+31.7$
27499.3	$4_0^1 11_1^1$	$310.4=396.7-86.3$
27493.8*	$5_0^1 6_1^1 12_1^1$	$304.9=287.0+29.3-11.4$
27483.0*	$5_0^1 6_1^1 12_2^1$	$294.1=287.0+30.3+2\times (-11.6)$
27475.9	5_0^1	287.0
27460.3	$7_1^1 8_0^1$	$271.4=193.7+77.7$
27453.3*	$5_0^1 12_2^1$	$264.4=287.0+2\times (-11.3)$
27441.8	$5_0^1 12_3^1$	$252.9=287.0+3\times (-11.4)$
27425.1	7_3^1	$236.2=3\times 78.7$
27416.3*	$4_0^1 11_2^1$	$227.4=396.7+2\times (-84.7)$
27411.3*	$7_3^1 12_1^1$	$222.4=3\times 78.7-13.7$
27376.2*	$8_0^1 12_1^1$	$187.3=198.8-11.5$
27342.3	7_2^1	$153.4=2\times 76.7$
27329.0	$7_2^1 12_1^1$	$140.1=2\times 76.7-13.3$
27301.1	$6_1^1 7_1^1$	$112.2=76.7+35.5$
27264.8	7_1^1	75.9
27218.1	6_1^1	29.2
27188.9	0_0^0	0
27170.0	$7_1^1 11_1^1 12_1^1$	$-18.9=77.7-84.4-12.2$
27168.5	12_2^1	$-20.4=2\times (-10.2)$
27151.8	12_3^1	$-37.1=3\times (-12.4)$
27138.4	$6_1^1 11_1^1$	$-50.5=29.2-79.7$
27117.2*	$4_1^1 6_1^1$	$-71.7=29.2-100$

续表 1

频率 (Cm ⁻¹)	标 识	相对于 0% 带的波数 (cm ⁻¹)
27106.1	11 ₁ ¹	-82.2
27097.5	11 ₁ ¹ 12 ₁ ¹	-91.4 = -80 - 11.4
27081.2	4 ₁ ¹	-107.7
27074.4*	4 ₁ ¹ 12 ₁ ¹	-114.5 = -103.1 - 11.4
27054.6*	4 ₁ ¹ 12 ₂ ²	-134.3 = -107.7 + 2 × (-13.3)
27040.8*	4 ₁ ¹ 12 ₃ ³	-148.1 = -107.7 + 3 × (-13.5)
27022.6*	7 ₂ ²	-166.3 = 2 × (-83.2)
27012.4	11 ₂ ²	-176.5 = 2 × (-88.3)
26982.1*	8 ₁ ¹	-206.8
26972.1	4 ₁ ¹ 5 ₂ ²	-216.8 = 287.0 - 503.8
26944.2*	11 ₃ ³	-244.7 = 3 × (-81.6)
26941.9*	2 ₁ ¹	-247.0 = -1217 + 970.0
26938.1*	5 ₁ ¹ 6 ₁ ¹	-250.8 = -281.5 + 30.7
26929.6	4 ₁ ¹ 7 ₃ ³	-259.3 = -495.4 + 3 × 78.7
26907.4	5 ₁ ¹	-281.5
26849.9	4 ₁ ¹ 7 ₂ ²	-339.0 = -494.4 + 2 × 78.7

* 新标识的谱带

前进带组。文献[4]中的 ν'_1 和 ν'_2 前进带组都在我们的波长范围之外。

然后再找“热带”。单个振动模从 $\nu'_i > 1$ 至 $\nu'_i = 0$ 的跃迁位于 0% 带的红端。得到 7₂², 8₁¹ 和 5₁¹ 带。7₂² 带很弱, 在吸收光谱中没有。由这个带得到 $\nu'_1 = 84\text{cm}^{-1}$, 这与 Sponer 和 Teller^[9] 理论预言 $\nu'_1 \approx 2\nu'_2$ 较一致(我们在前面从 7₀⁴ 已得到 $\nu'_1 = 164\text{cm}^{-1}$), 但与 C₂O₂Cl₂ 的基质隔离下的红外光谱^[10]的结果 $\nu'_1 = 55\text{cm}^{-1}$ 相差较多。8₁¹ 带也很弱, 按照跃迁选择定则的对称性要求, $\nu_8(b_g)$ 振动量子数 $\Delta\nu = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ 是允许的, 而 $\Delta\nu = \pm 1$ 是禁戒的跃迁, 但由于 π^* 电子的影响, 使四极矩的跃迁矩大小可与偶极矩跃迁矩相比, 从而产生 ν_8 的 $\Delta\nu = \pm 1$ 跃迁, 这在其它 C₂O₂X₂ 分子的光谱中也被发现过^[11]。由热带得出的 ν'_i 也列在表 2 中。

表 2 C₂O₂Cl₂ 在 $\tilde{X}$ 和 $\tilde{A}$ 态的部分振动频率

振动模式	$X^1A_g(\text{cm}^{-1})$		$A^1A_u(\text{cm}^{-1})$	
	本工作	文献[4]	本工作	文献[4]
$\nu_3(a_g)$	—	612	618	619
$\nu_4(a_g)$	499	498	397	398
$\nu_5(a_g)$	282	283	287	282
$\nu_8(b_g)$	206	201	204	204
$\nu_7(a_u)$	84	—	164	—

在 LIF 激发谱中得到 4 个顺序带组, 即 ν_6 , ν_7 , ν_{11} 和 ν_{12} 的 $\Delta\nu = 0$ 谱带组, 其中 ν_6 和 ν_7 的顺序带间隔是正值, 表明 $\nu'_6 > \nu''_6$, $\nu'_7 > \nu''_7$; 而 ν_{11} 和 ν_{12} 的顺序带间隔为负值, 表明 $\nu'_{11} < \nu''_{11}$, $\nu'_{12} < \nu''_{12}$, 这些间隔和文献[4]的相应值列于表 3 中, 可以看出是相

符合的.

LIF 激发谱还有许多组频带, 其中大多数是不同振动模的冷带、热带或顺序带之间的组合, 有些谱带的波数是有出入的, 精度并不高.

表3 $C_2O_2Cl_2$ 的部分振动模的顺序带间隔

振动模式	顺 序 带 间 隔 (cm^{-1})	
	本 工 作	文 献[4]
$\nu_3(a_g)$	+31	+32
$\nu_7(a_g)$	+78	+78
$\nu_{11}(b_g)$	-83	-84
$\nu_{12}(b_g)$	-12	-12

2. 转动结构

对 4_0^+ 带用染料激光器最细的扫描步长 $10^{-4}nm/s$ 得到它的转动结构, 如图2所示.

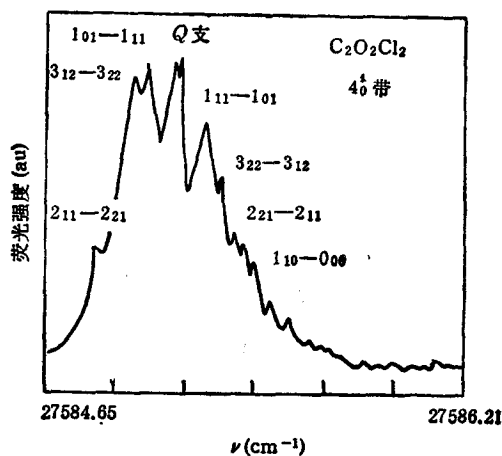


图2 $C_2O_2Cl_2$ 的 LIF 激发谱 4_0^+ 带的转动结构

从这个结构看出, 它有较强的 Q 支, 是 C 型跃迁. 根据 C 型跃迁的选择定则, 以及非对称陀螺的转动能级公式^[12]

$$F(J, \tau) = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] W_{\tau}.$$

对图2的转动谱线进行了标识, 列于表4. 表4中第3列的转动能级符号是 J_{K_a, K_c} . 从表4可以看出, 相对于 Q 支的转动谱线间隔在 Q 支两旁是对称的, 因此基态和激发态的转动常数预期是相同的或十分接近的. 由此得到 $C_2O_2Cl_2$ 的转动常数 A, B, C 的值, 列于表5中, 同时列出 $C_2O_2F_2$ 的相应值. 还算出了雷氏参数 κ , 其定义为^[12].

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C},$$

也列在表5. 从表5中看出, $C_2O_2Cl_2$ 的转动常数比 $C_2O_2F_2$ 的小一些, 这是合理的, 因为

Cl比F重。此外, κ 值更接近零, 表明 $C_2O_2Cl_2$ 更不对称。

表4 $C_2O_2Cl_2$ 的 LIF 激发谱 $4\frac{1}{2}$ 带的转动谱线

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu-\nu_0(\text{cm}^{-1})$	谱 线 标 识
27585.750	0.685	$2_{21}-1_{11}$
27585.674	0.609	$2_{20}-1_{10}$
27585.598	0.533	$2_{11}-1_{01}$
27585.370	0.304	$1_{01}-0_{00}$
27585.294	0.228	$2_{21}-2_{11}$
27585.218	0.152	$3_{22}-3_{12}$
27585.142	0.076	$1_{11}-1_{01}$
27585.065	0	Q
27584.989	-0.076	$1_{01}-1_{11}$
27584.913	-0.152	$3_{12}-3_{22}$
27584.837	-0.228	$2_{11}-2_{21}$

表5 $C_2O_2Cl_2$ 和 $C_2O_2F_2$ 在 X 和 A 态的转动常数

电子态	$C_2O_2Cl_2$		$C_2O_2F_2^{[7]}$	
	X^1A_g	A^1A_u	X^1A_g	A^1A_u
转动常数 A	0.190	0.190	0.204	0.201
(cm^{-1}) B	0.114	0.114	0.120	0.120
C	0.048	0.048	0.074	0.073
霍氏参数 κ	-0.071	-0.071	-0.292	-0.266

- [1] W. Herold, *Z. Physik. Chem.*, **B18**(1932), 265.
 [2] B. D. Saksena and R. E. Kagarise, *J. Chem. Phys.*, **19**(1051), 999.
 [3] J. W. Sideman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(1956), 1527.
 [4] W. J. Balfour and G. W. King, *J. Mol. Spectry.*, **26**(1968), 384; *ibid*, **27**(1968), 443.
 [5] U. Yoshihike, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser.*, **13**(1981), 1.
 [6] G. Moller and D. S. Tiniti, *Mol. Phys.*, **54**(1985), 54.
 [7] L. H. Spangler and D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 4789.
 [8] 唐松柏等, 应用激光, 待发表.
 [9] H. Sponer and E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, **13**(1941), 75.
 [10] J. R. Durig and S. E. Hannum, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 6089.
 [11] J. C. D. Brand, *Trans. Far. Soc.*, **50**(1954), 431.
 [12] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, (1966).

LASER-INDUCED FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRUM OF OXALYL CHLORIDE

LU QING-ZHENG CHEN YANG TANG SONG-BAI MA XING-XIAO

Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 20 August 1990)

ABSTRACT

Laser-induced fluorescence excitation spectrum of oxalyl chloride ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) in the range of 358—372.5nm has been observed. More than 60 vibrational transitions have been assigned, in which 24 bands were not found in absorption spectrum. From the vibrational structure, we obtained some of the vibrational frequencies in ground state and excited state in which $\nu_7'' = 84\text{cm}^{-1}$ and $\nu_7' = 164\text{cm}^{-1}$ are new data. The rotational analysis of high resolved 4_0^1 band leads to the rotational constants $A = 0.190\text{cm}^{-1}$, $B = 0.114\text{cm}^{-1}$, and $C = 0.048\text{cm}^{-1}$.

PACC: 3350D; 3320; 3520P