

超声射流冷却 CCl_2 自由基的激光 诱导荧光激发谱*

陈 旻 陆庆正 王冬青 盛六四
王鸿飞 张允武 俞书勤 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

在 497—517nm 波长范围观测超声射流冷却 CCl_2 自由基的激光诱导荧光激发谱. 得到 CCl_2 在 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁中 $(\nu_1, \nu_2, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ 振动带清晰的 K 结构. 对近 80 个子谱带作了归属. 振动分析给出较精确的 ν_1' 和 ν_2' 振动频率和非谐性常数; 从 K 结构的分析得出 $(A' - B')$ 和 $(A'' - B'')$ 的值, 文献未曾报道过.

PACC: 3350D; 3320; 3520P

一、引 言

CCl_2 是氯代烷烃在热解、光解和化学反应中经常产生并在许多过程中起重要作用的一种物质. 关于它的光谱研究, 较早的工作主要是在基质隔离的固态条件下进行的, 气相 CCl_2 的光谱只有少量报道^[1-4], 在这些工作中产生 CCl_2 的方法有 CF_2CCl_2 微波放电^[1], CCl_4 紫外光解^[2], CCl_4 与 Ba 原子的反应^[3], 以及 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ 热解^[4], 所产生的 CCl_2 通常具有较高的内能, 光谱中热带丰富, 谱带互相重迭, 不易分辨和标识. 其中文献[4]是在室温情况下用激光诱导荧光(LIF)方法得到的气相 CCl_2 光谱, 分辨虽比以前的工作有所提高, 但谱带轮廓仍不敏锐, 只能标识出振动带的位置, 不能进行转动结构的分析. CCl_2 转动光谱的工作至今尚未见报道.

用超声射流技术可以使气相分子冷却到很低的转动温度和较低的振动温度, 得到大为简化的光谱. 这种技术用于研究自由基光谱, 国际上是从 80 年代初开始的. 不久前我们成功地获得了 NH_2 在超声射流冷却下的 LIF 激发谱^[5], 达到转动温度约 20K.

本文报道用放电使 CCl_4 产生 CCl_2 , 在 497—517nm 波长范围得到的超声射流冷却 CCl_2 的 LIF 激发谱, 相应于 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁. 光谱呈现 12 个 $(\nu_1, \nu_2, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ 振动谱带, 它们的 K 结构很清晰, 共有近 80 个子谱带, 进行了标识. 振动结构分析给出 CCl_2 的 ν_1' 和 ν_2' 振动频率及非谐性常数, 与文献[4]的结果作了比较. 由 K 结构分析得到的 $(A' - B')$ 和 $(A'' - B'')$ 是新的数据, 并依此估计了 CCl_2 的构形.

* 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

超声射流的实验装置见文献[5]。简言之,以准分子抽运的染料激光作为光源,光束与射流气束相交于真空腔体内的探测点,在垂直方向用透镜收集荧光,光电倍增管接收后经放大输入 Boxcar 积分器处理,由记录仪绘出荧光光谱。一个三脉冲发生器相继触发射流喷嘴、放电电源、激光器和记录仪器。样品是 CCl_4 蒸汽与 Ar 的混合气,比例为 1:50,滞止压力为 5atm。放电初级电压为 30V,脉冲变压器的匝数比为 1:50。混合气在喷嘴出口处经放电产生 CCl_2 , 然后随气束膨胀而冷却,通过一个 Skimmer 进入探测区。适当调节喷嘴、放电与激光之间的延迟时间,可避免放电所发的光干扰。气束中其它可能的产物,例如 CCl_4 , CCl_3 , CCl 以及 CCl_2^+ 等,光谱吸收都不在我们观测的波长范围,不会干扰 CCl_2 的荧光信号。

三、实验结果与讨论

图 1(a)–(c) 是用染料激光扫描步长 10^{-3}nm/s 所得到的超声射流冷却 CCl_2 的 LIF 激发谱。从图 1 中可以看到清晰的谱带结构,比常温下 CCl_2 的 LIF 激发谱^[6]有明显的改善,分辨要好得多。

CCl_2 的价电子组态与 CF_2 是一样的,构形也相近,是弯曲分子,属 C_{2v} 群,一般来说应该是不对称陀螺。然而,通过计算 $^{35}\text{Cl}-^{12}\text{C}-^{35}\text{Cl}$ 弯曲构形的转动惯量,发现 I_c 和 I_b 是很接近的,当键角从 105° 变到 170° , I_c 与 I_b 之比从 1.086 变到 1.001,这里 b 轴是构形的对称轴, c 轴是通过分子的质心垂直于分子平面的轴。因此可以把 CCl_2 当作近对称陀螺来处理,此时它的转动谱项在略去离心畸变影响时可以用长对称陀螺公式来近似^[6]

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2. \quad (1)$$

参照 CF_2 自由基在 250nm 附近 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 吸收光谱的分析^[7],判断在图 1(a)–(c) 中呈现的是 CCl_2 的 K 结构,而且是垂直带($\perp$); J 结构仍未能分开,因为 Cl 原子相当重,相邻 J 值的能级差太小。垂直跃迁的子谱带公式为^[6]

$$\nu_0^{\text{ub}} = \nu_0 + (A' - B') \pm 2(A' - B')K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2 \quad (2)$$

或改写成

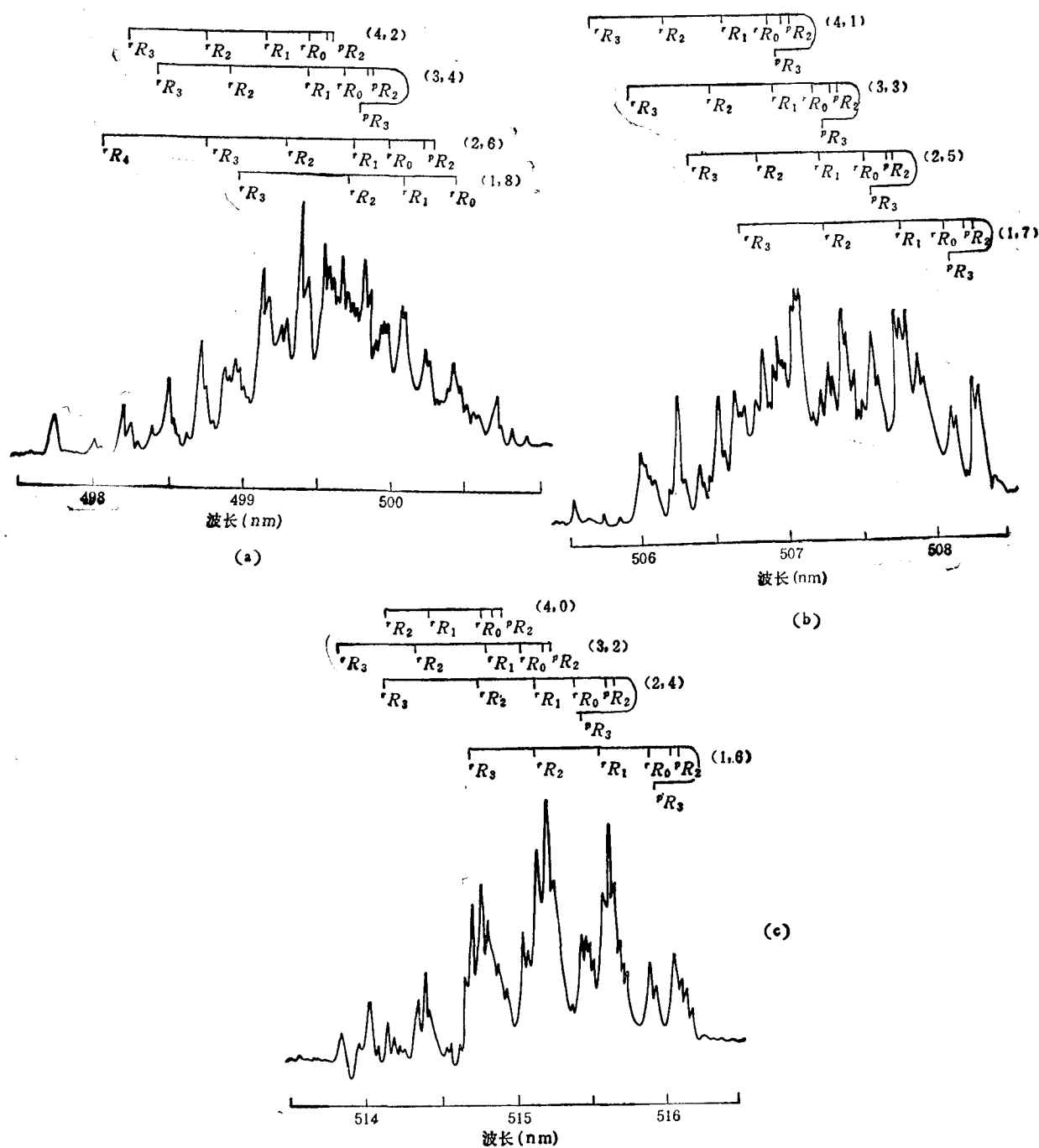
$$\nu_0^{\text{ub}} = \nu_0 + (A' - B')(K \pm 1)^2 - (A'' - B'')K^2, \quad (3)$$

式中“ $\pm$ ”号分别相应于 $\Delta K = \pm 1$; ν_0 是 $(\nu_1, \nu_2, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ 振动带的基线。另一方面,从 CF_2 的一个子谱带中 P, Q, R 支的强度分布来看^[7], R 支最强, Q 支中等, P 支最弱。因此在本实验的光谱中,以形成带头的 R 支作为这个子谱带的位置,对于

$$\Delta K = +1$$

的子谱带记为 $^{\text{r}}R_K$, $\Delta K = -1$ 的记为 $^{\text{r}}R_K$, 其中下标 K 是基态的值。

标识时先根据文献[4]给出的振动常数数值初步找出各振动带的位置 ν_0 , 然后对每个振动带找出它所属的子谱带,以达到(3)式的最佳拟合为标准。一共有 77 条子谱带,分别

图1 射流冷却 CCl_2 的 LIF 激发谱

归属于 $(4, n, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$, $(3, n + 2, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$, $(2, n + 4, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ 以及 $(1, n + 6, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ 前进带组, 其中 $n = 0, 1, 2$. 所得到的子谱带波数值列于表 1, 在光谱图的上方也标出这些子谱带的位置. 在拟合(3)式时, 重新确定各振动带的 ν_0 值,

列于表 2; 同时列出文献 [4] 给出的数据, 以示比较. 文献 [4] 在这个波长范围观测到 6 个振动带, 另外有 2 个带 $(2,5,0) \leftarrow (0,0,0)$ 和 $(1,6,0) \leftarrow (0,0,0)$ 的波数是外推得出的.

表 1 CCl_2 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁中子谱带的归属 (cm^{-1})

	(1,6,0)	(1,7,0)	(1,8,0)	(2,4,0)	(2,5,0)	(2,6,0)
1R_4	—	—	—	—	—	20083.51
1R_3	19429.08	19734.49	20042.05	19448.52	19746.96	20054.45
1R_2	19411.45	19711.35	20014.25	19427.17	19729.31	20030.73
1R_1	19392.02	19690.90	19997.40	19409.89	19711.35	20012.41
1R_0	19379.43	19678.22	19982.36	19398.12	19699.39	20001.08
3R_1	19373.37	19671.83	—	19392.02	19693.10	19994.17
3R_2	19371.81	19670.98	—	19390.78	19692.06	19993.03
3R_3	19378.46	19677.22	—	19396.35	19698.22	—

	(3,2,0)	(3,3,0)	(3,4,0)	(4,0,0)	(4,1,0)	(4,2,0)
1R_3	19460.71	19762.89	20066.49	—	19773.24	20074.07
1R_2	19440.05	19741.23	20043.17	19453.40	19752.66	20052.90
1R_1	19424.60	19725.33	20024.19	19438.35	19737.06	20036.23
1R_0	19413.59	19713.37	20014.25	19427.17	19726.55	20025.23
3R_1	19407.41	19707.37	20007.44	19422.23	19719.82	20019.14
3R_2	19406.13	19706.49	20005.96	19419.93	19719.00	20018.06
3R_3	—	—	20010.81	—	19722.78	—

表 2 CCl_2 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁振动谱带位置以及从子谱带推算的 $(A - B)$ (cm^{-1})

振动谱带	本工作	文献 [4]	$A' - B'^+$	$A'' - B''^+$
$(1,6,0) \leftarrow (0,0,0)$	19374.40	19376.7*	4.61	1.80
$(1,7,0) \leftarrow (0,0,0)$	19675.72	—	4.76	1.76
$(1,8,0) \leftarrow (0,0,0)$	19979.42	—	4.90	1.79
$(2,4,0) \leftarrow (0,0,0)$	19393.95	19390.5	4.46	1.77
$(2,5,0) \leftarrow (0,0,0)$	19694.77	19692.6*	4.58	1.73
$(2,6,0) \leftarrow (0,0,0)$	19995.08	—	4.72	1.78
$(3,2,0) \leftarrow (0,0,0)$	19409.28	19406.0	4.27	1.89
$(3,3,0) \leftarrow (0,0,0)$	19709.04	19706.0	4.37	1.72
$(3,4,0) \leftarrow (0,0,0)$	20009.24	20005.0	4.56	1.87
$(4,0,0) \leftarrow (0,0,0)$	19422.88	19420.5	4.08	1.81
$(4,1,0) \leftarrow (0,0,0)$	19722.01	—	4.21	1.84
$(4,2,0) \leftarrow (0,0,0)$	20020.93	20017.0	4.30	1.79

* 计算值;† 这两列数据是通过图 1(a)–(c) 的光谱分析得到的

在同样波长范围一共观测到 12 个振动带. 可见, 在常温下得到的 LIF 激发谱中有些谱带被掩盖. 比较表 2 中的 ν_0 值, 本工作比文献 [4] 要大 $2\text{--}3\text{cm}^{-1}$. 这是因为 CCl_2 振动带中 3R_K 形成带头, 位于 ν_0 的长波端, 成为振动带最强的谱峰, 而文献 [4] 正是由谱峰确定的 ν_0 值. 因此本工作的 ν_0 值应更准确些.

用表 2 中数据代入公式

$$\nu_0(\nu_1, \nu_2) = \nu_{00} + \nu_1^0 \nu_1 + \nu_2^0 \nu_2 + x_{11} \nu_1^2 + x_{12} \nu_1 \nu_2 + x_{22} \nu_2^2, \quad (4)$$

用拟合计算所得的带源 ν_{00} , 振动频率 ν_1^0 和 ν_2^0 , 以及非谐性常数 x_{11} , x_{12} , x_{22} , 列于表 3 中。

表 3 CCl_2 在 $\tilde{A}$ 态的振动常数 (cm^{-1})

振动常数	本工作	文献[4]
ν_{00}	16912.8 ± 1.0	16920 ± 4
ν_1^0	643.5 ± 0.8	639 ± 2
ν_2^0	308.0 ± 0.8	305.4 ± 0.8
x_{11}	-4.05 ± 0.1	-3.4 ± 0.3
x_{12}	-2.13 ± 0.1	-1.8 ± 0.3
x_{22}	-0.31 ± 0.1	0

同一振动带所属的 K 子谱带遵循组合差关系^[6], 即

$$\nu_r(K) - \nu_p(K) = F'(K+1) - F'(K-1) = 4(A' - B')K, \quad (5)$$

$$\nu_r(K-1) - \nu_p(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1) = 4(A'' - B'')K, \quad (6)$$

式中 $F(K)$ 是 (1) 式中令 $J=0$ 时的表达式。先按 (6) 式用表 1 中的数据计算得 $(A'' - B'')$, 列于表 2 第 5 列, 可以看出对于各个振动谱带这个值是相近的, 表明这些谱带都起始于基态的 $(0,0,0)$ 振动能级。取平均值

$$A'' - B'' = (1.80 \pm 0.10) \text{cm}^{-1}.$$

理论计算值^[8]是 1.545cm^{-1} 。用得到的 $(A'' - B'')$ 平均值, 以及用 (5) 式计算出的 $(A' - B')$ 代入 (3) 式, 令 ν_0^{calc} 和 ν_0 不变, 略调整 $(A' - B')$ 的值达到 (3) 式的最佳拟合。所得到的 $(A' - B')$ 列于表 2 第 4 列。

当考虑振动与转动相互作用时, 转动常数的表达式为^[6]

$$A_{[v]} = A_{[0]} - \sum \alpha_i^A \nu_i \quad B_{[v]} = B_{[0]} - \sum \alpha_i^B \nu_i. \quad (7)$$

对于 CCl_2 激发态 $\tilde{A}$ 的 $(\nu_1, \nu_2, 0)$ 振动能级, 有

$$(A' - B')_{\nu_1, \nu_2, 0} = (A' - B')_{000} - (\alpha_1^A - \alpha_1^B) \nu_1 - (\alpha_2^A - \alpha_2^B) \nu_2. \quad (8)$$

把表 2 中各振动带的 $(A' - B')$ 和 ν_1 , ν_2 值代入 (8) 式, 拟合计算得到

$$(A' - B')_{000} = 3.67 \text{cm}^{-1}, \quad \alpha_1^A - \alpha_1^B = -0.108 \text{cm}^{-1}, \quad \alpha_2^A - \alpha_2^B = -0.141 \text{cm}^{-1}.$$

理论计算^[8]得到 $(A' - B')_{000} = 2.989 \text{cm}^{-1}$ 。

从 $(A - B)$ 无法直接确定 CCl_2 的构形, 但并不妨碍对它的键长和键角作出估计。分子中的 C—Cl 键长一般在 $1.72-1.79 \text{\AA}$ 之间, 如果 CCl_2 在基态的键长取 $r'' = 1.75 \text{\AA}$, 由得到的 $(A'' - B'')$ 值 1.80cm^{-1} 可以计算出键角 θ'' 约为 116.2° 。参照 CF_2 从吸收光谱转动结构的分析结果^[7], C—F 键长在 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 激发时只增长 $0.02 \text{\AA}$, 变化很小。考虑到 CCl_2 与 CF_2 的相似性, 假定 CCl_2 的键长也只增长 $0.02 \text{\AA}$, 这样可以从 $(A' - B')$ 推算出 $\theta' = 136.2^\circ$, 比基态增大 20° ; 对比 CF_2 的键角在激发时增大 17.4° 。实际上从本实验光谱中看出, 弯曲振动量子数 ν_2' 一直激发到 8, 键角的变化应该还是比较大的, 与我们对 CCl_2 构形的粗略估算大体一致。

文献[4]曾给出 $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ 振动谱带的同位素位移。本实验光谱中, 子谱带较密集的

波段内, $^{37}\text{ClC}^{35}\text{Cl}$ 谱带与 $^{35}\text{ClC}^{35}\text{Cl}$ 子谱带相互重叠, 区分不开。在子谱带较稀的波段, 有几个较弱的谱带, 不在表 2 内, 可能是同位素谱带。由于强度弱, 未作进一步分析。

- [1] R. I. Huie, N. J. T. Long and B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.*, **51** (1979), 197.
- [2] J. J. Tice, F. B. Wampler and W. W. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **65**(1979), 425.
- [3] R. Keifer, A. Siegel and A. Schultz, *Chem. Phys. Lett.*, **59** (1978), 298.
- [4] D. A. Predmore, A. M. Murray and M. D. Harmony, *Chem. Phys. Lett.*, **110** (1984), 173.
- [5] 陈肠等, 化学物理学报, 待发表.
- [6] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, (1966).
- [7] C. W. Mathews, *Can. J. Phys.*, **45** (1967), 2355.
- [8] M. T. Nguyen, M. C. Kerins, A. F. Hegarty and N. J. Fitzpatrick, *Chem. Phys. Lett.*, **117**(1985), 295.

LASER-INDUCED FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRUM OF CCl_2 COOLED IN THE SUPERSONIC JET

CHEN YANG LU QING-ZHENG WANG DONG-QING SHEN LIU-SI

WANG HONG-FEI ZHANG YUN-WU YU SHU-QIN 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 gas-phase dichlorocarbene (CCl_2) cooled in the supersonic jet has been observed in the range of 497—517 nm. The K -structure of the $(\nu_1, \nu_2, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$ vibrational bands was resolved. About 80 subbands were assigned. $\nu_1 = 643.5\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 308.0\text{cm}^{-1}$ and the anharmonic constants, and $(A' - B') = 3.67\text{cm}^{-1}$, $(A'' - B'') = 1.80\text{cm}^{-1}$ were obtained from the analysis of spectra.

PACC: 3350D; 3320; 3520P