

气相 CCl_2 自由基的发射光谱*

陈 畅 陆庆正 马兴孝¹⁾

中国科学技术大学近代化学系, 合肥 230026

崔执凤 赵献章 陆同兴

安徽师范大学物理系, 芜湖 241000

1991年10月4日收到

在 CCl_4 蒸汽的直流放电中, 观测了从 520 到 630nm 波长范围的荧光发射并确认为 CCl_2 自由基 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 跃迁. 近 400 条谱带归属为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$ 和 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$ 的 $(\nu_1', \nu_2', 0) \rightarrow (\nu_1'', \nu_2'', 0)$ 一系列前进带组, 并排列成 Deslandres 表. 光谱分析给出 CCl_2 在激发态和基态的 ν_1 和 ν_2 振动频率及同位素位移, 其中气相 CCl_2 在基态的数据尚未见文献报道.

PACC: 3300; 3350D; 3520P

一、引 言

CCl_2 自由基光谱的研究, 较早是在基质隔离 (matrix) 的固相条件下进行的, 尔后, 气相中的工作逐渐有所报道, 一般的吸收光谱或激光诱导荧光 (LIF) 激发谱分辨都较差^[1-4]. 近年来, 超声射流及 LIF 技术用于这个自由基的光谱^[5-7], 使分辨大为提高, 不仅能识别出振动带, 而且得到谱带的 K 结构^[5,7], 甚至可以达到完全的转动分辨^[6]. 现在气相 CCl_2 在激发态 ($\tilde{A}^1B_1$) 的振动和转动常数已基本确定, 在基态 ($\tilde{X}^1A_1$) 的转动常数也由微波谱的精细测量给出^[8], 但振动常数还未见报道.

CCl_2 的产生方法有若干种, 例如微波放电产生 O 原子与 CF_2CCl_2 反应^[9], 193nm 激光光解^[2], Ba 原子与 CCl_4 反应^[3], $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ 分子的热解^[4-6], 还有 ArI 灯或 H 的 Lyman- α 线辐照 CCl_4 ^[9], 等等. 我们在不久前报道了用直流放电使 CCl_4 产生 CCl_2 , 获得超声射流冷却的 CCl_2 自由基的 LIF 光谱^[7], 本文则是放电产生 CCl_2 在 520—630nm 的荧光发射光谱. 文献[9]测过气相 CCl_2 的发射, 只得到在 410—750nm 波长范围内的连续谱. 在基质隔离条件下得到的 CCl_2 发射谱是有振动结构的^[10]. 我们记录到的气相 CCl_2 发射光谱也是有结构的, 虽然由于自由基产生时内能较高而使谱带相互有些重迭, 但仍识别出近 400 条谱带, 分别作了归属, 排列成 Deslandres 表, 并由光谱分析导出了 CCl_2 在激发态和基态的振动频率及同位素位移.

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 通讯联系人.

二、实 验

实验装置主要由放电系统和探测系统组成。放电在两根钨针之间进行, 由可控硅直流电压和脉冲高压变压器供给电源, 该变压器的初级与次级的匝数比约为 1:100, 初级电压可调。两根钨针的间距约为 1mm; 针尖为圆形。

信号探测系统包括一组透镜, 2m 双光栅单色仪(法国 RI 公司提供), 其光谱分辨率为 $0.01 \text{ \AA}$ 。荧光经过分光后, 由 RCA 3140 光电倍增管接收, 信号输入 Boxcar (EG&G 162/165) 处理。单色仪进行波长扫描时, 用 X-Y 记录仪记录发射光谱。

实验中, 先把腔体抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$, 然后用 Ar 气把 CCl_4 蒸汽带入腔体内, 压力为 0.1—0.5 Torr, 自制双脉冲发生器一方面输出一脉冲信号触发放电电源, 调节放电电压, 使钨针之间处于辉光放电状态(即不产生弧光), 另一方面输出一脉冲触发 Boxcar 和示波器。放电针与单色仪的入光口在同一水平面上。单色仪的波长曾用 Hg 灯和 Na 灯进行过标定。

实验所用的 CCl_4 为分析纯(上海试剂三厂提供), 高纯氩纯度为 99.999%(合肥钢铁公司提供), 在实验中未经进一步纯化。

三、结果与讨论

实验条件为: 单色仪入射狭缝为 $300 \mu\text{m}$, 出射狭缝为 $500 \mu\text{m}$, 扫描速度为 $0.05 \text{ \AA/s}$; 放电的初级电压约为 430V, 放电重复频率为 12 Hz。在波长范围 520—630 nm 记录了荧光发射光谱, 图 1 为其中的一部分。

1. CCl_2 自由基发射的初步确认

我们分别观测了 4 种分子在相同实验条件下的放电发射光谱, 有 CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CH_4 。结果发现前 3 种分子在放电时的发射光谱在 520—630 nm 范围内有基本相同的轮廓, 我们在不同的放电电压和不同的低压力样品条件下观测这段发射强度, 发现其变化不大, 故可认为荧光来自放电的初级产物。然而, Cl^+ 放电时在此波长范围几乎没有任何发射, 因此可以推测以上氯代甲烷的这段发射光谱应来自含有一个 C 和一、两个 Cl 原子的自由基, 即 CCl , CCl^+ , CCl_2 或 CCl_2^+ 。 CCl 的 $A \rightarrow X$ 发射位于短于 280 nm 的范围, CCl^+ 的 $A \rightarrow X$ 发射位于短于 $249 \text{ nm}^{[1]}$ 。

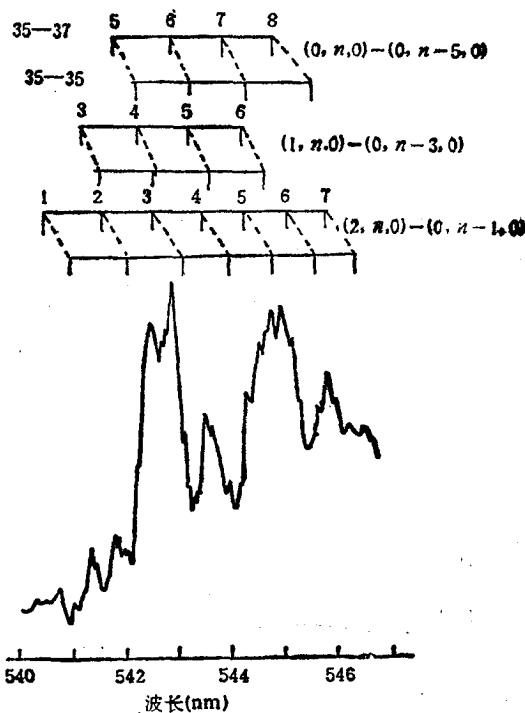


图 1 CCl_4 放电产生 CCl_2 的发射光谱(部分)
每组标识的下面一行数据为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$, 上面
一行数据为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$

CCl_2^+ 的发射数据未知,至少前二者可排除。 CCl_2 自由基 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 吸收光谱的范围是已知的,在 400—800 nm^[12]。因此,在我们的条件下, CCl_2 放电产生的 520—630 nm 发射光谱应归于 CCl_2 的 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 跃迁。下面的光谱分析表明,所得到的 CCl_2 激发态振动间隔与文献值一致,证明我们的判断是正确的。

2. 荧光发射光谱的标识

CCl_2 产生时由于放电的激励,在 $\tilde{A}$ 态各振动能级的布居相当宽,向 $\tilde{X}$ 态衰变时上下态之间振动量子数的组合是很多的,因此 520—630 nm 范围的谱带较密集;另一方面, C^{35}Cl_2 和 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 同位素种类更增加了谱带的数目。

与一般非线性分子一样, CCl_2 有 3 个振动模,即 ν_1 (全对称键长伸缩), ν_2 (弯曲振动) 和 ν_3 (反对称键长伸缩)。基电子态 ($\tilde{X}$) 的振动能级 (ν'_1, ν'_2, ν'_3) 与激发态 ($\tilde{A}$) 的任何一个振动能级 ($\nu''_1, \nu''_2, \nu''_3$) 之间发生跃迁时,其谱带频率为

$$\nu_0 = \nu_{00} + \sum_{i=1}^3 \nu'_i \nu'_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{k>i}^3 \nu'_i \nu'_k x'_{ik} - \sum_{i=1}^3 \nu''_i \nu''_i - \sum_{i=1}^3 \sum_{k>i}^3 \nu''_i \nu''_k x''_{ik}, \quad (1)$$

式中 x'_{ik} 为激发态第 i 与第 k 个模之间的非谐性常数, x''_{ik} 为基态的相应常数, ν_{00} 为整个发射谱系的带源,即 (0,0,0)→(0,0,0) 带的位置。在基质隔离的 CCl_2 发射谱中^[10],给出 ν_{00} 的值为 17092 cm^{-1} 。射流冷却气相 CCl_2 的 LIF 激发谱^[5,7]得到的 ν_{00} 值则为 16912.8 cm^{-1} 。在我们标识 CCl_2 发射谱中,把 ν_{00} 确定在 16915.3 cm^{-1} 处,这与文献 [5,7] 相当一致,因为都是气相,基质隔离下谱带位置有些移动是正常的。

CCl_2 的 ν_3 模 Franck-Condon 因子很小,一般都不激发,所以 $\nu'_3 = \nu''_3 = 0$ 。若跃迁在基态(0,0,0)能级与激发态之间,则(1)式简化成

$$\nu_0 = \nu_{00} + \nu'_1 \nu'_1 + \nu'_2 \nu'_2 + \nu'_1 x'_1 + \nu'_2 x'_2 + \nu_1 \nu_2 x'_{12}. \quad (2)$$

类似地,若跃迁在基态与激发态(0,0,0)之间,有

$$\nu_0 = \nu_{00} - \nu''_1 \nu''_1 - \nu''_2 \nu''_2 - \nu''_1 x''_1 - \nu''_2 x''_2 - \nu''_1 \nu''_2 x''_{12}. \quad (3)$$

气相 CCl_2 在激发态的振动频率和非谐性常数是已知的,我们从 ν_{00} 出发,先用(2)式向高频方向标识出 $(\nu'_1, \nu'_2, 0) \rightarrow (0,0,0)$ 谱带,然后,参照在基质隔离下基态的数据,用(3)式向低频方向去寻找 $(0,0,0) \rightarrow (\nu''_1, \nu''_2, 0)$ 谱带,得到初步的气相下的数据。最后,用这些数据寻找上下态振动量子数都不为零的谱带。总共有近 400 条谱带被识别,排成 6 个 Deslandres 表(见表 1(a) 至 (f))。每一张表的 ν'_1 和 ν''_1 为定值, ν'_2 和 ν''_2 有不同的组合。每一对 (ν'_2, ν''_2) 组合相应于一个谱带,大多数列了两个数据,其中上面的数据为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$, 下面的数据为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$, 这两种同位素种类的丰度比约为 3:1,后一种的振动频率比前一种的要小一些。还有 $^{37}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$, 它的丰度很低,只有第一种约十分之一,可以不予考虑。

从表 1(a) 至 (f) 各个谱带的位置,再调整非谐性常数,对(1)–(3)式进行多项式拟合,便得到了 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$ 和 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$ 在气相下基态和激发态的振动频率 ν_1, ν_2 及非谐性常数,列于表 2 和表 3,为便于比较,把基质隔离下的有关数据也列在表中。由表 2 和表 3 得到同位素位移为:在基态 $\Delta\nu'_1 = 3.8 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu'_2 = 2.7 \text{ cm}^{-1}$;在激发态 $\Delta\nu'_1 = 2.5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu'_2 = 1.5 \text{ cm}^{-1}$, 其中,气相 CCl_2 在基态的振动频率和同位素位移尚未见文献报道。

表 1 气相 CCl_2 发射光谱的 Deslandres 表 (单位: cm^{-1})(a) $\nu_1' = 0, \nu_1'' = 1$

$\nu_2' \backslash \nu_2''$	0	1	2	3	4	5
1	16497.6					
2	16799.4					
3	17112.2 17108.6	16778.2 16778.2				
4	17424.3 17412.6	17093.6 17082.2				
5		17393.7 17385.7	17069.3 17057.3			
6	18030.4 18018.8		17373.2 17360.0	17038.4 17033.6		
7			17678.2 17662.2	17347.6 17335.8	17016.4 17010.3	
8	18639.3 18622.6	18307.0 18292.2	17979.5 17964.6	17655.1 17640.4		17000.2 16989.5
9		18617.2 18596.0	18284.9 18264.7	17954.9 17932.4	17630.5 17614.3	
10			18596.0 18567.3	18268.2 18240.9	17932.1 17912.2	

注: 表中每一组 (ν_2', ν_2'') 大多数都有两个谱带位置, 上面一个为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$, 下面一个为 $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$. 此注对表 1(a) 至 (f) 均相同.

(b) $\nu_1' = 1, \nu_1'' = 0$

$\nu_2' \backslash \nu_2''$	0	1	2	3	4	5	6
0	17551.9 17550.0	17212.6 17215.3	16881.3 16885.3				
1	17857.8 17850.1	17526.6 17520.1	17189.2 17188.9				
2		18163.9	17835.2 17824.7	17500.6 17491.9	17170.3 17162.4		
3	18472.0 18458.0	18132.0 18125.8	17805.3 17794.2	17470.3	17145.6 17137.4		
4	18775.8 18758.2	18435.8 18427.7	18106.8 18096.3	17772.7 17766.8	17450.2 17439.3	17122.9 17113.8	16799.4
5			18419.6 18395.5	18081.5 18068.1		17424.3 17415.1	17093.1 17091.6
6			18716.8 18698.2	18384.4 18368.7	18050.2 18042.1		17402.8 17392.2

表 2 基态 CCl_2 的振动常数(单位: cm^{-1})

振动常数	气相(本工作)		基质隔离 ^[10]
	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$
ν_1	733.0	729.2	726
ν_2	336.0	333.3	333
x_{11}	-8.0	-7.5	-3.7
x_{22}	-1.0	-0.8	-2.2
x_{12}	-3.1	-2.8	-0.2

表 3 激发态 CCl_2 的振动常数(单位: cm^{-1})

振动常数	气相(本工作)		基质隔离 ^[10]
	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$
ν_1	642.5	640.0	626
ν_2	309.0	307.5	309.5
x_{11}	-4.1	-4.0	-2.0
x_{22}	-0.3	-0.3	-0.4
x_{12}	-2.1	-1.9	0.0

- [1] R. I. Huie, N. J. T. Long and B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.*, **55**(1977), 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] J. Choe, S. R. Tanner and M. D. Harmony, *J. Mol. Spectrosc.*, **138**(1989), 319.
- [6] D. J. Clouthier and J. Karolozak, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 7542.
- [7] 陈旸等, 物理学报, **40**(1991), 885.
- [8] M. Fujitake and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 3426.
- [9] T. Ibuki, N. Takahashi, A. Hiraya and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 5717.
- [10] V. E. Bondybey, *J. Mol. Spectrosc.*, **64**(1977), 180.
- [11] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1979).
- [12] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(1988), 269.

EMISSION SPECTRUM OF GAS-PHASE CCl_2

CHEN YANG LU QING-ZHENG MA XING-XIAO

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

CUI ZHI-FENG ZHAO XIAN-ZHANG LU TONG-XING

Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000

(Received 4 October 1991)

ABSTRACT

In DC discharge of CCl_2 vapor, the emission spectrum from 520 to 630 nm has been observed and identified as the $A \rightarrow X$ transition of CCl_2 radical. About 400 bands were assigned to $(\nu_1', \nu_2', 0) \rightarrow (\nu_1'', \nu_2'', 0)$ progressions of $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{35}\text{Cl}$ and $^{35}\text{Cl}-\text{C}-^{37}\text{Cl}$, and tabulated to Deslandres tables. Spectral analysis gave out the vibrational frequencies ν_1 , ν_2 and their isotopic shifts in which the data of gas-phase CCl_2 in ground state were not found yet in literatures.

PACC: 3300; 3350D; 3520P