

265—285 nm 范围内 PCl_3 光解机理^{*}

裴林森 陈 周 辉 冉 琴 金 瑾 陈从香 马兴孝[†]

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(1998 年 4 月 20 日收到; 1998 年 5 月 25 日收到修改稿)

利用可调谐染料激光, 对 PCl_3 在 265—285 nm 范围内的光解机理进行了研究. 发现在 265—285 nm 范围内光解 PCl_3 所获得的荧光发射谱基本相同, 但在强度上有较大差别. 在 389, 431 和 488 nm 处观察到明显的荧光发射, 这些荧光来自 PCl_3 双光子解离产生的碎片 PCl 激发态的发射. 其中 488 nm 处的荧光来自 $\text{PCl}(A \rightarrow X)$ 的跃迁, 而 389 和 431 nm 处的荧光可能来自 PCl 的尚未报道过的一新的单重态 $\text{PCl}(c? \rightarrow a, b)$ 的跃迁.

PACC: 3380G; 3350D

1 引 言

由于 PCl_3 在物理和化学方面的特殊性质及其广泛的应用背景, 人们对其进行了广泛的研究^[1-7]. 然而对于它的光电离和光解方面的研究却报道得很少. Basco 等^[1]用闪光光解 PCl_3 方法研究了 PCl 的吸收光谱, 并提出 PCl 的产生并不是直接来自 PCl_3 的解离, 而是由一级光解产物 PCl_2 光解或解离而来的. Bramwell 等^[2,3]分别用 193 和 248 nm 激光对 PCl_3 进行了较详细的光解研究, 提出 PCl 可能存在一尚未见报道的新态.

以往对 PCl_3 光解的研究大多采用固定波长的光源. 本文利用可调谐染料激光在 265—285 nm 范围对 PCl_3 进行光解研究, 考察了光解碎片的荧光发射, 并结合 PCl_3 多光子电离质谱, 对 PCl_3 光解机理进行了分析.

2 实验装置

荧光实验是在一流动反应池中进行的. 反应池用不锈钢制成, 由一 8 L 的机械泵抽真空. 样品 PCl_3 与氩气以大约 1:50 的比例混合后通入反应池, 总压在 130 Pa 左右. 光源采用 Nd^{3+} :YAG 激光 (Spectra Physics: GCR-170) 抽运的可调谐染料激光 (Lumonics: HT-500), 其输出经倍频器 (Lumonics: HT-1000) 倍频后通过焦距为 25 cm 的石英透镜聚焦后引入反应池. 光解 PCl_3 产生的荧光由单色仪 (WDG500-1A) 分光后用带冷却装置的光电倍增管接收, 光电倍增管输出的信号经前置放大器放大后输入瞬态记录仪记录, 然后经接

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 29B43001)、国家攀登计划 (批准号: HH030301) 资助的课题.

[†] 通讯联系人.

口输入计算机进行处理。

多光子电离-时间飞行质谱(MPI-TOF)实验装置在文献[8]中已有详细描述,在此不再赘述。

3 实验结果

固定光解激光波长在 272.5 nm, 单色仪在 200—1000 nm 波段扫描, 获得荧光发射色散谱。从色散谱可以看出荧光主要位于 380—520 nm 之间(见图 1), 其中除了在 431 nm 附近的较强发射外, 在 389 和 488 nm 附近也有较弱的发射。在 265—285 nm 范围内改变激光波长, 获得的荧光发射谱与图 1 基本相同, 但是在强度上有较大区别。

分别固定单色仪在上述三个谱峰中心最强处收集发射荧光, 检测荧光强度随激光能量的变化, 在聚焦条件下测得三者的光强指数均为 2。对于 431 nm 波长处的荧光, 在不聚焦的条件下测得的光强指数依然是 2。对于 389 和 488 nm 的荧光而言, 由于它们的强度较弱, 不聚焦时无法进行光强指数的测量。以上实验事实说明荧光发射来自 PCl_3 的双光子解离, 而非单光子解离。

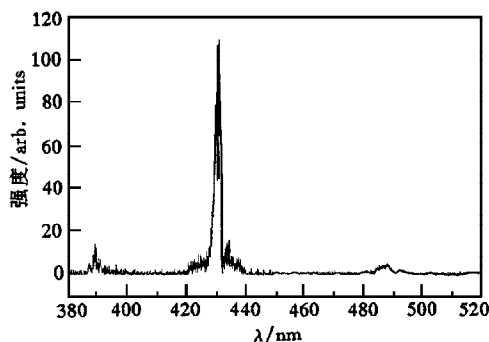


图 1 PCl_3 的光解离发射色散谱

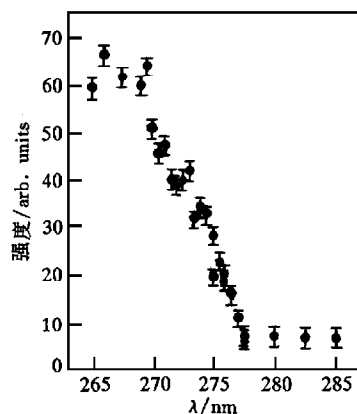


图 2 荧光强度随波长的变化

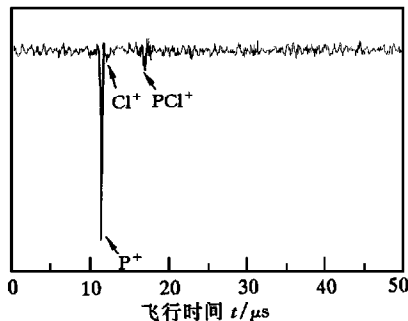


图 3 PCl_3 多光子电离的离子质谱

在同样条件下, 我们保持激光能量基本不变, 测量了 431 和 389 nm 处的荧光强度随激光波长的变化趋势, 结果见图 2, 二者的变化趋势是一致的。在 265—270 nm 范围内, 荧光一直处于较强的水平; 当激光波长大于 270 nm 时, 荧光开始急剧减弱; 到 277 nm 时荧

光强度只有原来强度的十分之一;从 277 nm 以后一直到 285 nm, 荧光强度始终处于较弱状态, 但并未完全消失.

我们还对其时间分辨荧光进行了测量, 发现在 431 和 389 nm 处的荧光发射寿命很短, 估算在 100 ns 左右. 对于 488 nm 处的荧光发射, 由于信号强度很弱, 在我们的实验条件下无法测量它的寿命.

另外, 还用时间飞行质谱针对 PCl_3 多光子电离产生的各种离子进行了检测(见图 3). 从质谱图上观察到了 P^+ , Cl^+ 和 PCl^+ 离子, 而 PCl_2^+ 和 PCl_3^+ 离子却没有被观测到.

4 分析与讨论

我们测得的荧光光强指数为 2, 表明荧光来自双光子过程. 而对 PCl_3 的紫外吸收谱研究^[4,5]表明, 只有当波长 $\lambda < 244 \text{ nm}$ 时 PCl_3 才有一系列较强的吸收, 在 $\lambda > 244 \text{ nm}$ 几乎没有吸收. 因此荧光不可能来自 PCl_3 本身, 而是来自 PCl_3 的解离碎片. 表 1 列出了 PCl_3 可能解离通道的热力学数据. 从表 1 可以看出, PCl_3 解离成 $\text{PCl}_2 + \text{Cl}$ 仅需 2.2 eV 能量, 而 PCl_3 只需获得 4.3 和 6.8 eV 能量就可分别解离生成 $\text{PCl} + \text{Cl}_2$ 和 $\text{PCl} + 2\text{Cl}$. 然而在 265—285 nm 范围内, 双光子能量达 8.70—9.36 eV. 由此可见, PCl_3 吸收双光子解离生成的产物碎片可能处于电子激发态. 研究表明, PCl 的 $\text{A}(^3\Pi)$ 比其基态仅高出 2.6 eV 左右^[10], PCl_2 的 $\tilde{\text{D}}(^2\text{A}_1)$ 态与其基态之间能量差为 5.2 eV 左右^[11], 对于 Cl_2 而言, 它的 $\text{B}(^3\Pi_u)$ 态只比其基态高出 2.2 eV. 从以上事实看出, 在 265—285 nm 范围内 PCl_3 可以吸收两个光子生成 PCl , PCl_2 和 Cl_2 的激发态而发出荧光. 虽然 Cl_2 激发态的产生是可能的, 但是对于 Cl_2 的光谱研究已经比较完善^[12,13], 从这些已知的 Cl_2 能级向下跃迁不会发出实验所观测到的荧光, 从而排除生成 Cl_2 的激发态发出荧光的可能.

在时间飞行质谱中, 我们只检测到 P^+ , Cl^+ 和 PCl^+ 离子, 而没有检测到 PCl_2^+ 和 PCl_3^+ 离子. Brum 和 Hudgens^[11] 用 PH_3 和 Cl 原子反应产生自由基的方法研究了在 380—395 nm 和 440—480 nm 范围内的 PCl_2 多光子电离光谱, 他们在实验中仅检测到 PCl_2^+ 离子. 如果实验所观测到的荧光是来自 PCl_2 激发态, 则应当在时间飞行质谱中检测到 PCl_2^+ 离子, 然而实验事实却相反. 另外, 除 488 nm 处的荧光发射外, 我们的实验中观测到荧光的寿命都在 100 ns 左右, 而 Bramwell 等^[2] 用 193 nm 激光光解 PCl_3 观测到 PCl_2 激发态 $\tilde{\text{A}}$ 寿命为 20—30 μs , 二者相差很大. PCl 激发态 $\text{A}(^3\Pi)$ 的寿命却很短^[3], 与我们的实验所测得寿命相近. 因此我们认为实验观测到的荧光来自 PCl 激发态的跃迁, 而不是来自 PCl_2 激发态的跃迁.

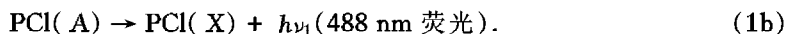
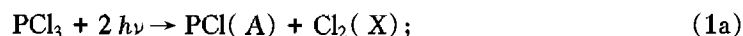
迄今为止已有不少关于 PCl 的光谱研究, $\text{PCl}(\text{A}, \text{B}, \text{C} \text{ 及 } c)$ 态在吸收谱和发射谱中都被观测到^[1,10,14-17]. Coxon 和 Wickramaaratchi^[10] 用 $\text{Ar}(^3\text{P}_{2,0})$ 和 PCl_3 反应的方法, 观测到 $\text{PCl}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 的发射谱位于 400—600 nm 范围内, 最大值位于 490 nm 附近. 故

表 1 PCl_3 的可能解离通道的反应焓¹⁾

解离通道	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PCl}_2 + \text{Cl}$	341
$\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PCl} + \text{Cl}_2$	415
$\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PCl} + 2\text{Cl}$	658

1) 表中各种物质的生成焓引自文献[9].

我们在 488 nm 附近处观察到的荧光发射可大致判定为 $\text{PCl}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 的发射, 即



运用现有的 PCl 光谱能级信息, 431 和 389 nm 处的荧光无法归属. 注意到这两峰之间的能量差为 0.3 eV, 而理论计算^[18]表明, PCl 的 a 态和 b 态之间能量差约为 0.3—0.4 eV. 因此我们认为 431 和 389 nm 处的荧光很可能来自 PCl 的某个尚未报道过的新态到 b 态和 a 态的跃迁. 注意到这两处的荧光寿命都很短, 约在 100 ns 左右, 故而这个新态应该为单重态, 暂记为 c 态. 根据我们的实验数据, 可以估算这个新态 $\text{PCl}(c?)$ 应该位于 PCl 基态之上约 4.38 eV 处. 文献[19]的理论计算结果也表明, 在 PCl 基态之上约 4.10 eV 处确实存在一个单重态 $^1\Pi$, 与我们的分析基本一致.

按上述分析, 当光解波长大于 275 nm 时, 位于 431 和 389 nm 处的荧光发射应该完全消失, 然而实验结果却显示在激光波长大于 275 nm 时, 荧光强度虽比 256 nm 光解时的荧光有很大程度的减弱, 但并没有完全消失. 考虑到从 PCl 基态到这一新态($c?$)之间的能量差恰好是光解波长的单光子能量, 因此我们推测这些微弱的荧光是 PCl 基态吸收额外一个光子到达($c?$)态, 然后再跃迁到 a 态, b 态所致. 同时我们应该在大于 800 nm 处观察到 PCl 的 b 态和 a 态向基态跃迁发出的荧光. 但 PCl 的 a 态和 b 态到基态的跃迁属于单重态到三重态的跃迁, 因此相对应的荧光强度应比较弱, 加之从 b 态, a 态还存在多光子吸收向上激发的通道, 且该通道的吸收截面还很大, 因此 800 nm 以上的荧光不易被检测到.

5 结 论

研究了在 265—285 nm 范围内光解 PCl_3 发出的荧光, 在 380—520 nm 范围内观察到有荧光发射, 三个明显的荧光发射谱峰分别位于 389, 431 和 488 nm 处. 488 nm 处的荧光发射归属于 PCl 的激发态 A 到基态的跃迁, 而 431 和 389 nm 处的荧光发射可能对应于 PCl 的一个新单重态 c 到 a 态和 b 态的跃迁.

- [1] N. Basco, K. K. Yee, *Chemical Communications*, (1967), 1146.
- [2] M. J. Bramwell, S. E. Jaeger, J. C. Whitehead, *Chem. Phys. Lett.*, **196**(1992), 547.
- [3] M. J. Bramwell, C. Hudhes, S. E. Jaeger *et al.*, *Chem. Phys.*, **183**(1994), 127.
- [4] M. J. McAdams, B. R. Russell, *Chem. Phys. Lett.*, **18**(1973), 402.
- [5] C. M. Humphries, A. D. Walsh, P. A. Warsop, *Disc. Far. Soc.*, **35**(1963), 148.
- [6] E. Tiemann, H. Kanamori, E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **88**(1988), 2457.
- [7] J. Park, Y. Lee, G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.*, **186**(1991), 441.
- [8] Q. Ran, L. S. Pei, F. Wang *et al.*, *Acta Physica Sinica(oversea edition)*, **7**(1998).
- [9] G. Dittmer, U. Niemann, *Philips J. Research*, **37**(1982), 1.
- [10] J. A. Coxon, M. A. Wichramaaratchi, *J. Molec. Spectr.*, **68**(1977), 372.
- [11] J. L. Brum, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 5587.
- [12] M. Maric, J. P. Burrows, R. Meller *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**(1993), 205.
- [13] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV): Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostand Reinhold Ltd., New York) p. 146.

- [14] A. G. Briggs, *Spectr. Lett.*, **14**(1981), 61.
- [15] G. Tai, R. D. Verme, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **19**(1996), 1381.
- [16] A. G. Briggs, *Spectrochim. Acta.*, **37A**(1981), 457.
- [17] R. Colin, *Can. J. Phys.*, **57**(1979), 1051.
- [18] A. Papakondylis, A. Mavridis, A. Metropoulos, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 10759.
- [19] M. T. Nguyen, *Molecular Physics*, **59**(1986), 547.

DYNAMICS OF TWO-PHOTON DISSOCIATION OF PCl_3 IN THE RANGE OF 265—285 nm *

PEI LIN-SEN CHEN YANG ZHOU HUI RAN QIN

JIN JIN CHEN CONG-XIANG MA XING-XIAO

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 20 April 1998; revised manuscript received 25 May 1998)

ABSTRACT

The dynamics of photon-dissociation of PCl_3 in the range of 265—285 nm was studied by using tunable dye laser. The measured emission spectra are similar in this excitation range, but their intensities are different. Three main peaks are observed in the range of 380—520 nm in the emission spectrum. The strongest peak is at 431 nm, the other two weaker peaks are at 389 and 488 nm, respectively. It is suggested that the peak at 488 nm is from the transition of $\text{PCl}(A)$ to $\text{PCl}(X)$, and the peaks at 431 and 389 nm are from the transitions of a new singlet state $\text{PCl}(c?)$ to $\text{PCl}(b)$ and $\text{PCl}(a)$, respectively.

PACC: 3380G; 3350D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29B43001), and the National Climbing Program (Grant No. HH030301).