

[通 讯]

CF 自由基 $5p\pi E^2 \Pi_r(v'=1) \leftarrow X^2 \Pi_r(v''=0)$ 带的转动分析*

张 群 束继年 周晓国 戴静华 李全新

(中国科技大学化学物理系, 合肥 230026; 中国科学院选键化学开放实验室)

关键词: CF 自由基, 共振增强多光子电离 (REMPI), $5p\pi E^2 \Pi_r$ 态, 光谱常数

自 1950 年 Andrews 等人首次报导 CF 自由基 $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi_r$ 跃迁的发射谱^[1]以来, 有关 CF 自由基基态和低电子激发态的光谱数据已十分丰富^[2-6]. 1987 年, Hudgens 等人观测到 CF 自由基 $3p\pi D^2 \Pi_r \leftarrow X^2 \Pi_r$ 跃迁的 (2+1)REMPI 激发谱, 并对其 (0, 0)、(1, 0)、(2, 0) 三个振动带做了转动分析^[7], 这是迄今唯一报导 CF 自由基 Rydberg 态光谱的文献.

本文采用自行发展的脉冲直流放电方法产生 CF 自由基, 结合 REMPI 技术, 测得 285-288.5 nm 波长范围内 CF 自由基 $5p\pi E^2 \Pi_r(v'=1) \leftarrow X^2 \Pi_r(v''=0)$ 带的转动分辨二光子共振增强多光子电离 (REMPI) 激发谱. 通过转动分析, 首次给出 CF 自由基 $5p\pi E^2 \Pi_r(v'=1)$ 态的光谱常数: $\sigma_0 = 69566.38 \pm 0.52 \text{ cm}^{-1}$, $A'_v = 46.4 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$, $B'_v = 2.565 \pm 0.017 \text{ cm}^{-1}$, $D'_v = (8.6 \pm 1.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

1 实验

实验装置及具体运作的详细描述见前文^[8]. 滞止压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 CF_4 / Ar 或 $\text{CF}_2\text{Cl}_2 / \text{Ar}(1:4)$ 混合气经脉冲喷嘴进入脉冲直流放电腔. 经辉光放电产生的 CF 自由基在电离室被聚焦到气束中心的激光 (透镜焦距 $f = 20 \text{ cm}$) 作用, 经 REMPI 过程生成 CF^+ 离子. 在引出电场和加速电场的联合作用下, CF^+ 离子经过一段时间的自由飞行到达探测室的微通道板. 离子信号经放大后由微机采集和处理. 放电产生的大量离子对 REMPI 信号的干扰的消除方法见前文^[8].

激光光源为 YAG 泵浦染料的倍频输出 (2 mJ / pulse). 染料激光的带宽 0.08 cm^{-1} , 重复频率 4 Hz, 扫描步长为 $0.001 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. 信号每采集 20 次平均一次. 光谱强度未对激光能量进行校正 (因 285-288.5 nm 范围内染料激光的能量基本是一平台), 激光波长则根据光电流光谱法用 Ne 线校正.

2 实验结果与分析

CF 自由基基态电子构型为

$$KK(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4 2p\pi^*, \quad X^2 \Pi_r \quad (1)$$

$5p\pi E^2 \Pi_r$ 态是由 $2p\pi^*$ 轨道上的电子被激发到一个 $5p\pi$ Rydberg 轨道上而形成:

1998-06-08 收到初稿, 1998-07-14 收到修改稿. 联系人: 李全新. * 国家自然科学基金、国家教委回国人员基金和“九五”攀登计划资助项目

$$KK(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^45p\pi, \quad E^2\Pi_r \quad (2)$$

π^* 轨道电子跃迁至弥散的 Rydberg 轨道上, 使得 CF 振动频率 ω_e 由基态的 1308 cm^{-1} [2] 增至 E 态的 1848 cm^{-1} [9]. 后者很接近 CF^+ 离子基态的振动频率 ($1830 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ [10]), 表明 $E^2\Pi_r$ 态应属一个具有基态离子实的 Rydberg 态. 此态标为 E 是基于它为我们首次发现, 前人确认的 CF 最高电子激发态为 $D^2\Pi_r$ [7]; 电子谱项 $^2\Pi$ 的下标 r 则是基于转动分析所得 $E^2\Pi$ 态的旋轨分裂常数 A_V 大于 0 (见下文).

图 1 示出 285-288.5 nm 范围内 CF 自由基 $5p\pi E^2\Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0)$ 带的转动分辨二光子共振增强多光子电离 (REMPI) 激发谱 (另文 [9] 已给出 CF 自由基 260-305 nm 范围内振动分辨的 REMPI 激发谱, 由此谱中所观察到的带源及分析拟合表明, E 态的主量子数 $n=5$, 量子亏损值 $\delta=0.625$, 故此态属 $5p$ Rydberg 态). 图 1 中标出了 Q_{11} 支 ($J=0.5-19.5$)、 Q_{21} 支 ($J=1.5-16.5$) 及 Q_{12} 、 Q_{22} 支的带头位置. Q_{12} 、 Q_{22} 支只给出带头是因为二者的高 J 值谱线向紫端延伸进入 Q_{11} 、 Q_{21} 支转动线区, 重叠加宽严重, 导致谱线分辨下降; 另外, 未能标识的 Λ 型双重分裂亦使各转动线有所增宽.

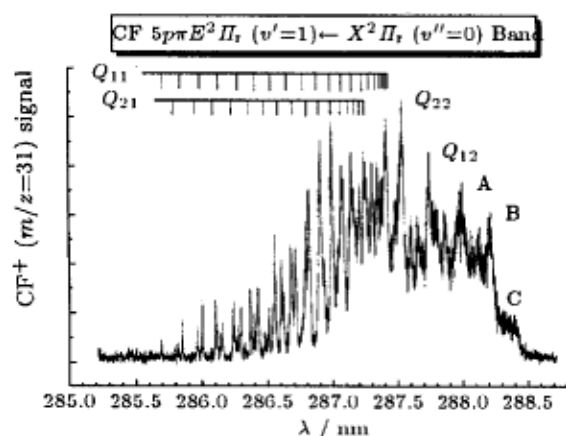


图 1 CF 自由基 $5p\pi E^2\Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0)$ 带的转动分辨 (2+1) REMPI 激发谱
Fig.1 The rotationally resolved (2+1) REMPI excitation spectrum of the $5p\pi E^2\Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0)$ band of CF radical (The bands labeled as A, B, C are unassigned)

Q_{11} 与 Q_{12} 支及 Q_{21} 与 Q_{22} 支的带头间距均约为 40 cm^{-1} (按激光频率), 它恰好近似等于 $X^2\Pi_r$ 态旋轨分裂常数 A_V' (77.1969 cm^{-1} [11]) 的一半, 这也很好地反证此谱来自 $E \leftarrow X$ 的二光子共振激发. 对于两个具有相同 A 值的电子态间的二光子跃迁而言, 一般地 O 、 Q 和 S 支强度远大于 P 、 R 支 [12], 谱中确未观察到可分辨的 P 、 R 支也说明了 E 态电子谱项为 $^2\Pi (A=1)$ 的可靠性.

由于 CF 自由基基态 $X^2\Pi_r$ 具有较大的旋轨分裂常数, 可较好地用 Hund's case a 耦合描述; 而目前的光谱分析表明上态旋轨分裂不是很大 (见下文), 但也尚未达到大自旋脱耦状态, 故 $E^2\Pi_r$ 态应按 Hund's case a 与 case b 的过渡耦合描述 [13]. 适于此类 $E^2\Pi_r \leftarrow X^2\Pi_r$ 跃迁的转动能量公式如下:

$$F_1(J) = B_V[(J + \frac{1}{2})^2 - 1 - \frac{1}{2}\sqrt{4(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)}] - D_V J^4 \quad (3)$$

$$F_2(J) = B_V[(J + \frac{1}{2})^2 - 1 + \frac{1}{2}\sqrt{4(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)}] - D_V (J+1)^4 \quad (4)$$

其中 B_V 为振动态 v 的转动常数, D_V 为振动态 v 的离心畸变常数, $Y=A_V/B_V$, A_V 为旋轨分裂常数, 它是自旋 s 与轨道角动量 L 之间的耦合强度的量度. 由于上下态均为 $^2\Pi_r$, 故 F_1 、

F_2 分别对应 ${}^2\Pi_{1/2}$ 、 ${}^2\Pi_{3/2}$ 支项. 因 $J \geq \Omega$, 故除 $Q_{11}(J)$ 支的 J 值由 $1/2$ 开始外, $Q_{21}(J)$ 、 $Q_{12}(J)$ 和 $Q_{22}(J)$ 支的 J 值均由 $3/2$ 开始.

谱中观察到多条转动线的 Q_{11} 、 Q_{21} 支的谱线位置 (cm^{-1}) 可表示为

$$Q_{11}(J) = \sigma_0 + F_1'(J) - F_1''(J) \quad (5)$$

$$Q_{21}(J) = \sigma_0 + F_2'(J) - F_2''(J) \quad (6)$$

其中 σ_0 为 $E^2\Pi_r \leftarrow X^2\Pi_r$ 跃迁 ($1, 0$) 谱带的基线. 令

$$q(J) = Q_{11}(J) + Q_{21}(J) + 2F_1''(J) \quad (7)$$

式中 Q 支的波数值由谱上得出, $F_1''(J)$ 由基态转动常数^[11] 算出. 结合公式 (3)-(6), 式 (7) 可表示为

$$q(J) = 2\sigma_0 + 2B_V'(J + 1/2)^2 - 2B_V' - D_V'[J^4 + (J + 1)^4] \quad (8)$$

对 $q(J)$ 一次差分后可得

$$\Delta q(J) = (4B_V' - 8D_V') - 8D_V'J^3 \quad (9)$$

尝试作 $\Delta q(J)-J$ 关系图, 若存在异常点, 则返回光谱查证并重复上述过程. 光谱拟合自洽后, 作 $\Delta q/J-J^2$ 图, 可拟合出 B_V' 、 D_V' 值及二者的标准偏差; 返回前面的公式 (3)-(6), 则可定出 A_V' 和 σ_0 值.

表 1 CF 自由基 $5p\pi E^2\Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0)$ 带的转动分辨
(2 + 1) REMPI 激发谱的标识 (单位: cm^{-1})

Table 1 The assignments (in cm^{-1}) of the rotationally resolved (2 + 1) REMPI excitation spectrum of the $5p\pi E^2\Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0)$ band of CF radical

J	$Q_{11}(J)$			$Q_{21}(J)$		
	Obs.	Cal.	Resid.	Obs.	Cal.	Resid.
0.5	69 583.14	69 582.93	+0.21			
1.5	69 586.00	69 586.01	-0.01	69 628.25	69 628.23	+0.02
2.5	69 591.24	69 591.17	+0.07	69 634.77	69 634.91	-0.14
3.5	69 598.17	69 598.43	-0.26	69 644.54	69 644.23	+0.31
4.5	69 608.09	69 607.82	+0.27	69 655.87	69 656.14	-0.27
5.5	69 619.88	69 619.39	+0.49	69 669.98	69 670.61	-0.63
6.5	69 633.97	69 633.16	+0.81	69 687.84	69 687.61	+0.23
7.5	69 649.91	69 649.15	+0.76	69 707.73	69 707.11	+0.62
8.5	69 667.65	69 667.39	+0.26	69 729.31	69 729.08	+0.23
9.5	69 687.38	69 687.89	-0.51	69 753.94	69 753.50	+0.44
10.5	69 710.42	69 710.67	-0.25	69 780.68	69 780.35	+0.33
11.5	69 736.01	69 735.74	+0.27	69 810.01	69 809.62	+0.39
12.5	69 763.75	69 763.11	+0.64	69 840.97	69 841.29	-0.32
13.5	69 793.13	69 792.79	+0.34	69 874.92	69 875.36	-0.44
14.5	69 824.39	69 824.77	-0.38	69 911.03	69 911.82	-0.79
15.5	69 859.43	69 859.06	+0.37	69 949.97	69 950.65	-0.68
16.5	69 895.21	69 895.67	-0.46	69 991.19	69 991.84	-0.65
17.5	69 934.01	69 934.59	-0.58			
18.5	69 975.17	69 975.83	-0.66			
19.5	70018.82	70019.39	-0.57			

表 1 列出 Q_{11} 、 Q_{21} 支各 J 值转动线的二光子频率的观察值、计算值 (采用拟合出的 A_V' 、 B_V' 、 D_V' 、 σ_0 参数及公式 (3)-(6)) 及二者偏差. 在光谱标识过程中保持不变的基态参数以及通过对观察到的 36 条 Q 支转动线拟合所得的上态参数均列于表 2. 由 $B_V' > B_V''$ 可知, CF 自由基 $E^2\Pi_r$ 态具有比基态较小的转动惯量和平衡核间距.

值得注意的是, 谱中由 Q_{22} 支带头位置向红端延伸较明显地发生谱线弥漫增宽现象, 预示此段可能存在预离解通道; 其中标有 A、B、C 的三部分谱线由于交叉重叠严重而暂未标识, 它们可能来自振动热激发转动跃迁。

表 2 CF 自由基 $5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1)$ 态和 $X^2 \Pi_r (v''=0)$ 态的光谱常数 (单位: cm^{-1})

Table 2 The spectroscopic constants (in cm^{-1}) of CF radical
 $5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1)$ and $X^2 \Pi_r (v''=0)$ states

Spectroscopic constants	$5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1)$	$X^2 \Pi_r (v''=0)$
σ_0	$69\,566.38 \pm 0.52$	0
A'_v	46.4 ± 0.3	$77.196\,9^{\text{a}}$
B'_v	2.565 ± 0.017	$1.407\,332^{\text{a}}$
D'_v	$(8.6 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	$6.629\,47 \times 10^{-6\text{a}}$

a)see Ref.[11].

参 考 文 献

- 1 Andrews E B, Barrow R F. *Nature*, 1950, 165:890
- 2 Proter T L, Mann D E, Acquista N. *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, 16:228
- 3 Carroll D K, Gremnan T P. *J. Phys.*, 1970, B3:865
- 4 Jacox M E. *Chem. Phys.*, 1981, 59:199
- 5 Grieman F J, Groege A T, Engelking P C. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78:2248
- 6 Booth J P, Hancock G, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100:47
- 7 Johnson III R D, Hudgens J W. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91:6189
- 8 Zhang Qun(张 群), Shu Jinian(束继年), Li Quanxin(李全新), et al. *Wuli Xuebao(物理学报)*, 1998, 47:1776
- 9 Li Quanxin(李全新), Zhang Qun(张 群), Shu Jinian(束继年), et al. *Wuli Xuebao(物理学报)*, in press
- 10 Dyke J M, Lewis A E, Morris A. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80:1382
- 11 Brown J M, Schubert J E, Saykally R J, Evenson K M. *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, 120:421
- 12 Bray R G, Hochtrasser R M. *Mol. Phys.*, 1976, 31:1199
- 13 Herzberg G. *Spectra of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1950, p.232

The Rotational Analysis for the $5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2 \Pi_r (v''=0)$ Band of CF Radical*

Zhang Qun Shu Jinian Zhou Xiaoguo Dai Jinghua Li Quauxin

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;
Open Laboratory of Band-Selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract The two-photon resonance-enhanced multiphoton ionization spectrum between 285 and 288.5 nm of the $5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1) \leftarrow X^2 \Pi_r (v''=0)$ band of CF radical is reported. The band is rotationally analyzed, and the spectroscopic constants of the $5p\pi E^2 \Pi_r (v'=1)$ state are first derived: $\sigma_0 = 69\,566.38 \pm 0.52 \text{ cm}^{-1}$, $A'_v = 46.4 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$, $B'_v = 2.565 \pm 0.017 \text{ cm}^{-1}$, $D'_v = (8.6 \pm 1.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: CF radical, REMPI, $5p\pi E^2 \Pi_r$ state, Spectroscopic constants

Received 1998-06-08, revised 1998-07-14. Correspondent: Li Quanxin. * The Project Supported by NSFC