

# 超声射流 $\text{CCl}_2$ 自由基激光诱导荧光激发谱<sup>\*</sup>

高义德, 胡长进, 冉琴, 陈, 陈从香<sup>\*\*</sup>

(中国科学院选键化学开放实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 用  $\text{CCl}_4/\text{Ar}$  混合气体脉冲直流高压放电产生  $\text{CCl}_2$  自由基, 在超声射流冷却下获得了  $\text{CCl}_2 \bar{A} \text{B}_1 - \bar{X} \text{A}_1$  440-580 nm 的 K-结构分辨的激光诱导荧光激发谱. 通过 K-结构分辨谱的分析, 对 722 条转动子谱带进行了归属, 得到了激发态  $\text{CCl}_2 \bar{A} \text{B}_1$  的两个全对称振动模式的振动频率、非谐性常数和转动常数差值, 即激发态的振动频率  $\omega_1 = 631.20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 302.00 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A' - B' = 3.476 \text{ cm}^{-1}$ .

**关键词:**  $\text{CCl}_2$  自由基; 超声射流冷却; 激光诱导荧光激发谱; K-结构分辨谱

中图分类号 O643.2 文献标识码: A

## 1 引言

$\text{CCl}_2$  自由基转动子谱带即 K-结构分辨的激光诱导荧光激发谱的实验测定始于 1984 年 Predmore 等人的工作<sup>[1]</sup>. 他们在 500℃ 时热解  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$  产生气相  $\text{CCl}_2$  自由基, 研究了热的  $\text{CCl}_2$  自由基的 LIF 激发谱, 得到部分转动分辨光谱, 并且对光谱进行了标识, 获得气相  $\text{CCl}_2$  自由基激发态  $\nu_1$  和  $\nu_2$  振动模式的振动频率. 1989 年, Choe 等人再次通过热解  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$  产生气相  $\text{CCl}_2$  自由基<sup>[2]</sup>, 得到了 499-532 nm 超声射流冷却的  $\text{CCl}_2$  自由基的 LIF 激发谱, 标识光谱并获得了激发态的光谱常数. 1991 年, Lu 等利用脉冲直流放电产生  $\text{CCl}_2$  自由基<sup>[3]</sup>, 在 497517 nm 观测了超声射流冷却  $\text{CCl}_2$  自由基的激光诱导荧光激发谱, 并对 K-结构分辨谱进行了分析. 由此可以看出, 到目前为止, 对  $\text{CCl}_2$  自由基 K-结构分辨的光谱研究还很少, 加之限于当时的条件和所测波段较窄, 对  $\text{CCl}_2$  自由基的 K-结构分辨光谱的标识误差较大.

本文用  $\text{CCl}_4/\text{Ar}$  混合气体脉冲直流高压放电产生  $\text{CCl}_2$  自由基, 在超声射流冷却下获得了  $\text{CCl}_2 \bar{A} \text{B}_1 - \bar{X} \text{A}_1$  440580 nm 的 K-结构分辨的激光诱导荧光激发谱. 通过 K-结构分辨谱的分析, 对 722

条转动子谱带进行了归属, 得到了激发态  $\text{CCl}_2 \bar{A} \text{B}_1$  的两个全对称振动模式的振动频率、非谐性常数和转动常数差值.

## 2 实验部分

产生超声射流冷却下自由基的实验装置已有描述<sup>[3,4]</sup>, 使用的光源是由 Nd:YAG 激光器(GCR-170 型, Spectra-physics 公司, 重复频率为 10 Hz) 泵浦的染料激光器(HD500 型, Lumonics 公司) 输出波长可调谐的染料激光, 光束与射流气束相交于真空腔体内的探测点,  $\text{CCl}_2(\bar{A})$  发出的荧光信号经集光系统聚集于真空室外. 荧光收集方向与激光束和射流方向相互垂直. 由集光系统收集的荧光经光电倍增管接收, 瞬态记录仪记录, 再由计算机处理和存储. 射流腔体为一不锈钢制成的内壁涂黑的圆筒状结构, 腔体上方为进气喷嘴, 放电装置紧接喷嘴下方. 下部与真空机组相连. 种子气与载气比  $\text{CCl}_4/\text{Ar}$  为 150. 前置压力 500 kPa, 系统静态真空 3 mPa, 进样时动态真空为 8 mPa. 脉冲喷嘴、放电、激光的重复频率皆为 10 Hz. 时序由多路脉冲发生器控制. 激光波长由汞灯标定.

实验用 Ar 为钢瓶气, 未经进一步纯化,  $\text{CCl}_4$  为分析纯商品试剂, 实验中未经进一步处理.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(299730380, 10032050), 国家重点基础研究专项基金资助项目(G1999075304).

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: exchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-11-14; 修回日期: 2001-12-25.

### 3 实验结果与讨论

图1是超声射流冷却下  $\text{CCl}_2 \tilde{A} B_1 - \tilde{X} A_1$  在较高分辨下获得的转动子谱带分辨谱的一部分.  $\text{CCl}_2$  自由基的价电子组态与  $\text{CF}_2$  自由基是一样的,且构型也相近,是弯曲分子,属于  $C_{2v}$  群,一般来说应是非对称陀螺.然而,通过计算  $^{35}\text{Cl} - ^{12}\text{C} - ^{35}\text{Cl}$  弯曲构型的转动惯量,我们发现  $I_c$  与  $I_b$  是很接近的,当键角  $\angle\text{ClCCl}$  从  $105^\circ$  变到  $170^\circ$  时,  $I_c$  与  $I_b$  之比从 1.086 变到 1.001. 这里  $b$  轴是构型的对称轴,  $c$  轴是通过分子质心垂直于分子平面的轴. 因此,我们可以把

$\text{CCl}_2$  自由基作为近对称的长陀螺来处理. 参照  $\text{CF}_2$  自由基在 250 nm 附近  $\tilde{A} - \tilde{X}$  吸收光谱的分析<sup>[5]</sup>, 我们认为图1中呈现的是  $\text{CCl}_2$  自由基的 K-结构, 且是垂直带. 典型的垂直带跃迁的特征是同一  $\Delta K = \pm 1$  内, R 支较强, Q 支中等, P 支较弱. 从  $\text{CF}_2$  自由基的一个子谱带中 P、Q、R 支谱线的强度分布来看, 确实如此. 因此在我们的光谱标识中, 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  ${}^rR_k$ ,  $\Delta K = -1$  的子谱带记为  ${}^pR_k$ , 这里  $K$  为基态的值. J 结构未能分开, 因为 Cl 原子相当重, 相邻 J 值的能级差太小了.

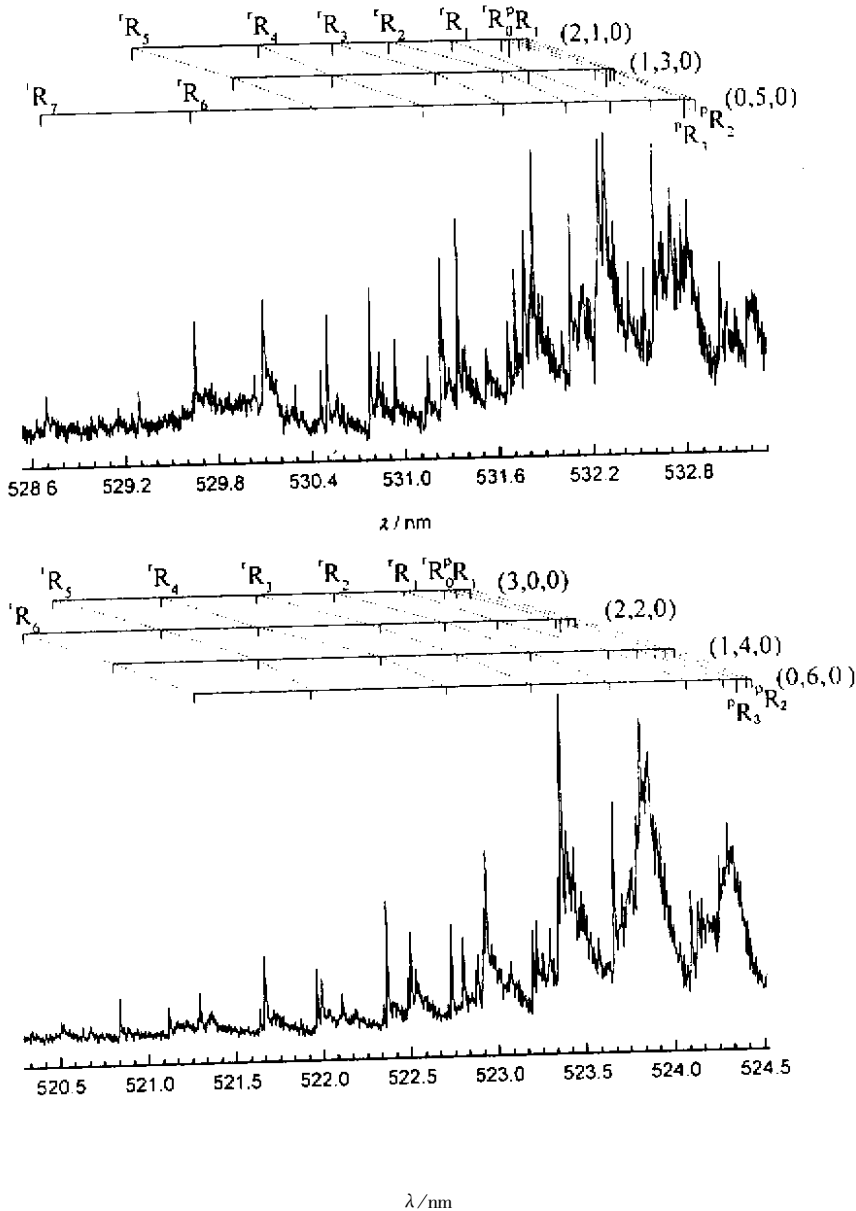


图1 超声射流冷却条件下  $\text{CCl}_2 \tilde{A} B_1 - \tilde{X} A_1$  部分振动带的 K-结构分辨的 LIF 激发谱

Fig. 1 K structure resolved LIF excitation spectrum of jet-cooled  $\text{CCl}_2 \tilde{A} B_1 - \tilde{X} A_1$  system around vibronic bands

结合前人的工作<sup>[2,3,6]</sup>,我们把其中的 722 条谱带分别归属为以下带系:

$$\begin{aligned} (0, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \\ (1, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \\ (2, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \\ (3, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 \\ (4, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 \\ (5, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \\ (6, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \\ (7, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1, 2, 3 \\ (8, n, 0) &\leftarrow (0, 0, 0), \quad n = 0, 1 \end{aligned}$$

从图 1 可以看出,光谱在  ${}^pR_2$  谱带系列反向回到高频端形成带头,这与光谱理论结果是一致的.从各个子谱带的相对强度来看,我们的标识是合理的.

在自然状态下,同位素  ${}^{35}\text{Cl}$  自由基的丰度约占 37%,原则上应得到 Cl 的同位素峰.但由于  $\text{CCl}_2$  自由基的振动频率  $\omega_1 \approx 2\omega_2$  使谱带密集,加之  ${}^{35}\text{Cl}$  的子谱带与  ${}^{37}\text{Cl}$  的子谱带互相重合,有些谱带区分不开.在振动量子数较小的振转子谱带波段,如图 1 同位素峰是很明显的.但在振动量子数较大的振转子谱带波段,由于振转子谱带密集,同位素峰难以辨认,因而我们未对同位素峰作进一步的分析.

从光谱理论可知,  $R_k$  垂直带的振动频率有:

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + (K \pm 1)X(A' - B') - K^2(A'' - B'') \quad (1)$$

式中,  $\nu_0$  为振动带带源; “ $\pm$ ”号分别对应于  $\Delta K = +1$  和  $\Delta K = -1$ .

对于 K-结构光谱的标识,具体步骤是:

(1) 用振动结构分析所得的电子激发态的带源和各振动带的带源值(另文发表)、基态转动常数值  $A'' - B'' = 1.5565 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>,并固定此值和激发态转动常数值<sup>[6]</sup>,按(1)式计算出  ${}^rR_k$  和  ${}^pR_k$  各子带位置.

(2) 由计算结果在 K-结构谱中大致标出  ${}^rR_k$  和  ${}^pR_k$  各子谱带.

(3) 由光谱中标出的  ${}^rR_k$  和  ${}^pR_k$  各子谱带波数(试探出的)按(1)式拟合出激发态的转动常数的差值和振动带带源.

反复进行上述过程,将全部振动谱带的转动子谱带标出,  $A' - B'$  应为一常数,如果离散,说明标识不准确,重新标识.正确的标识应满足并和差关系:

$$R_k - {}^pR_k = 4(A' - B') \quad (2)$$

$$R_{k-1} - {}^pR_{k+1} = 4(A'' - B'') \quad (3)$$

表 1 是实验观测到的  $\text{CCl}_2$  振动谱带的转动子谱带归属的示例.

由实验观察到的各个振动谱带数据通过(1)式来拟合可得 81 个激发态的  $(A' - B')$  值和 81 个带的带头.获得的这些数据列于表 2.

关于各振动带的带源,从表 2 可以看出,我们对振动谱带的标识与文献[2]和[3]比较,在  $v_1$  上小了一个量子数而在  $v_2$  上大了一个量子数.每组子谱带各个峰的标识上也不相同.我们对振动谱带的标识与文献[6]的比较一致,但他们没有观测 K-结构分辨的子谱带,而只是根据振动结构的谱峰位置得出各振动谱带的带源,这正是与我们的标识相差约  $4 \text{ cm}^{-1}$  的原因.

我们对 440580 nm 的各振动带的转动子谱带即 K-结构作了系统的分析并标出了该范围内所有的谱带,所得结果应该是可靠而且精确的.

由表 2 中各振动谱带的带源  $\nu_0$  和  $v_1$ 、 $v_2$  的值,代入下式

$$\begin{aligned} \nu_0 = \nu_{00} + \omega_1'v_1' + \omega_2'v_2' + \chi_{11}'v_1'^2 \\ + \chi_{12}'v_1'v_2' + \chi_{22}'v_2'^2 \end{aligned} \quad (4)$$

经拟合计算得到  $\text{CCl}_2$  自由基激发态的带源、振动频率和非谐性常数,结果列于表 3 中.

考虑振动与转动相互作用时,转动常数为<sup>[8]</sup>:

$$A_{[v]} = A_{[0]} - \sum \alpha_i^A v_i \quad (5)$$

$$B_{[v]} = B_{[0]} - \sum \alpha_i^B v_i \quad (6)$$

对于  $\text{CCl}_2$  激发态  $\bar{A} B_1$  的  $(v_1, v_2, 0)$  振动能级,有

$$\begin{aligned} (A' - B')_{v_1, v_2, 0} = (\alpha_1^A - \alpha_1^B)v_1 \\ - (\alpha_2^A - \alpha_2^B)v_2 \end{aligned} \quad (7)$$

把表 2 中的各振动带的  $(A' - B')$  和  $v_1$ 、 $v_2$  值代入(7)式,拟合计算得到:

$$\begin{aligned} (A' - B')_{000} &= 3.46 \text{ cm}^{-1}, \\ \alpha_1^A - \alpha_1^B &= 5.08 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}, \\ \alpha_2^A - \alpha_2^B &= -5.56 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

文献6的  $(A' - B')_{000} = 3.53 \text{ cm}^{-1}$ .

表1  $\text{CCl}_2 \bar{A} B_1 - \bar{X} A_1$  LIF 激发谱转动子谱带的标识

Table 1 The assignment of the K-structure resolved LIF spectrum of  $\text{CCl}_2 \bar{A} B_1 - \bar{X} A_1$

	(0 0 0)	(0 1 0)	(0 2 0)	(1 0 0)	(0 3 0)	(1 1 0)
$R_3$	17254.82	17557.38	17860.24	17883.26	18160.56	18182.12
$R_2$	17252.08	17552.94	17856.74	17879.24	18158.44	18178.13
$R_1$	17253.51	17555.16	17858.20	17880.56	18160.03	18179.33
$R_0$	17258.93	17562.75	17863.45	17886.70	18163.34	18184.71
$R_1$	17266.80	17569.61	17872.00	17895.57	18175.15	18194.01
$R_2$	17278.75	17582.97	17886.12	17906.13	18183.11	18208.05
$R_3$	17296.67	17595.73	17900.26	17923.83	18203.66	18225.19
$R_4$	17315.00	17621.31	17923.83	17946.06	18225.19	18246.13
$R_5$		17643.57			18246.13	
	(0 4 0)	(1 2 0)	(2 0 0)	(0 5 0)	(1 3 0)	(2 1 0)
$R_4$	18470.62			18775.93		
$R_3$	18465.10	18485.17	18508.51	18768.31	18785.74	18807.44
$R_2$	18462.30	18482.03	18506.87	18765.92	18783.83	18803.19
$R_1$	18463.25	18482.78	18508.87	18767.26	18784.89	18805.17
$R_0$	18466.46	18486.06	18512.90	18775.93	18788.14	18809.14
$R_1$	18477.04	18498.24	18521.72	18784.89	18803.19	18820.47
$R_2$	18493.38	18510.50	18530.47	18794.78	18809.14	18834.72
$R_3$	18506.46	18527.18	18553.24	18809.14	18824.30	18847.53
$R_4$	18527.18	18543.12	18572.13	18827.27	18847.93	18864.65
$R_5$	18543.12	18572.13		18851.70		18893.39
$R_6$	18572.13	18599.50		18880.33		
$R_7$	18604.83			18914.40		
	(0 6 0)	(1 4 0)	(2 2 0)	(3 0 0)	(0 7 0)	(1 5 0)
$R_3$	19070.22	19086.53	19106.07		19371.84	19386.34
$R_2$	19067.17	19082.74	19102.94	19124.71	19369.96	19382.36
$R_1$	19068.33	19084.63	19104.47	19127.71	19370.71	19383.86
$R_0$	19072.84	19090.46	19107.05	19130.20	19373.19	19389.58
$R_1$	19080.41	19096.30	19122.88	19138.62	19379.28	19398.08
$R_2$	19096.30	19112.50	19130.20	19153.13	19398.08	19411.49
$R_3$	19112.50	19127.71	19143.67	19169.29	19413.15	19426.05
$R_4$	19130.20	19143.67	19169.29	19189.52	19437.91	19448.20
$R_5$	19158.42	19169.29	19189.52	19212.08	19460.46	19475.48
$R_6$	19182.97	19199.76	19218.36		19486.26	19500.17
$R_7$					19516.70	

表 2 实验观测到的  $(v_1, v_2, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$  带源值和推算出的  $\text{CCl}_2 \tilde{A}$  态的  $(A' - B')$  值 (单位为  $\text{cm}^{-1}$ )Table 2 The observed band origins and the deduced values of  $A' - B'$  in the  $\tilde{A}$  state of  $\text{CCl}_2$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Band	This work	[ 6 ]	[ 3 ]	[ 2 ]	$A' - B'$	Band	This work	[ 6 ]	[ 3 ]	[ 2 ]	$A' - B'$
(0, 0, 0)	17255.04	17255.69			3.404	(3, 5, 0)	20612.07				3.546
(0, 1, 0)	17557.16	17558.38			3.512	(4, 3, 0)	20629.16				3.504
(0, 2, 0)	17859.63	17862.6			3.517	(5, 1, 0)	20649.92				3.450
(1, 0, 0)	17882.08	17886.2			3.445	(0, 12, 0)	20890.30				3.502
(0, 3, 0)	18160.99	18165.4			3.582	(1, 10, 0)	20894.71				3.494
(1, 1, 0)	18181.19	18188.1			3.589	(2, 8, 0)	20900.33				3.553
(0, 4, 0)	18465.70	18468.1			3.403	(3, 6, 0)	20910.52				3.464
(1, 2, 0)	18484.46	18489.9			3.424	(4, 4, 0)	20925.04				3.569
(2, 0, 0)	18508.97	18511.6			3.477	(5, 2, 0)	20944.53				3.468
(0, 5, 0)	18769.71	18771.0			3.405	(6, 0, 0)	20963.00				3.515
(1, 3, 0)	18786.58	18790.8			3.411	(1, 11, 0)	21195.54				3.449
(2, 1, 0)	18807.09	18810.4			3.458	(2, 9, 0)	21200.76				3.414
(0, 6, 0)	19069.83	19075.0			3.465	(3, 7, 0)	21208.29				3.521
(1, 4, 0)	19085.95	19092.6		18770.85	3.344	(4, 5, 0)	21220.79				3.529
(2, 2, 0)	19106.09	19111.4		18790.18	3.434	(5, 3, 0)	21239.19				3.474
(3, 0, 0)	19127.76	19133.6			3.430	(6, 1, 0)	21257.75				3.600
(0, 7, 0)	19371.51	19376.2			3.515	(1, 12, 0)	21496.96				3.464
(1, 5, 0)	19385.63	19394.3			3.487	(2, 10, 0)	21500.29				3.522
(2, 3, 0)	19403.90	19410.9		19092.29	3.536	(3, 8, 0)	21506.20				3.415
(3, 1, 0)	19423.52			19108.86	3.512	(4, 6, 0)	21515.16				3.468
(0, 8, 0)	19674.96				3.507	(5, 4, 0)	21530.40				3.514
(1, 6, 0)	19689.78	19696.4	19374.40		3.430	(6, 2, 0)	21544.72				3.517
(2, 4, 0)	19702.81	19709.3	19393.95	19394.06	3.385	(7, 0, 0)	21566.70				3.553
(3, 2, 0)	19722.93		19409.28	19409.58	3.419	(2, 11, 0)	21799.01				3.500
(4, 0, 0)	19743.02	19750.1	19422.88		3.521	(3, 9, 0)	21803.40				3.474
(0, 9, 0)	19978.28				3.514	(4, 7, 0)	21808.62				3.483
(1, 7, 0)	19988.95	19998.9	19675.72		3.495	(5, 5, 0)	21819.44				3.560
(2, 5, 0)	20001.90	20005.8	19694.77		3.374	(6, 3, 0)	21837.87				3.488
(3, 3, 0)	20021.21		19709.04	19709.24	3.410	(7, 1, 0)	21855.76				3.449
(4, 1, 0)	20040.16		19722.01	19722.01	3.542	(2, 12, 0)	22100.26				3.506
(0, 10, 0)	20282.91				3.419	(3, 10, 0)	22103.40				3.447
(1, 8, 0)	20289.96		19979.42		3.418	(4, 8, 0)	22106.78				3.417
(2, 6, 0)	20299.61		19995.08		3.533	(5, 6, 0)	22115.09				3.477
(3, 4, 0)	20314.85		20009.24	20008.84	3.442	(6, 4, 0)	22125.60				3.553
(4, 2, 0)	20333.42		20020.93	20020.84	3.543	(7, 2, 0)	22144.76				3.523
(5, 0, 0)	20356.82	20362.6			3.396	(8, 0, 0)	22165.71				3.510
(0, 11, 0)	20587.11				3.422	(3, 11, 0)	22400.73				3.489
(1, 9, 0)	20592.12				3.466	(4, 9, 0)	22404.33				3.402
(2, 7, 0)	20602.16				3.336	(5, 7, 0)	22410.74				3.526

续表 2.

Band	This work	[ 6 ]	[ 3 ]	[ 2 ]	$A' - B'$
( 6 5 0 )	22421.24				3.446
( 7 3 0 )	22435.60				3.351
( 8 1 0 )	22451.68				3.522

表 3  $\text{CCl}_2 \tilde{A}$  态的振动常数(单位为  $\text{cm}^{-1}$ )Table 3 The vibrational parameters of  $\text{CCl}_2$  in  $\tilde{A}$  state (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Parameter	This work	[ 6 ]	[ 2 ]	[ 3 ]
$\nu_{00}$	17254.8	17255.696	16912.8	16912.8
$\omega_1$	631.196	634.280	643.6	643.5
$\omega_2$	302.00	302.618	308.0	308.00
$\chi_{11}$	-2.17257	-2.638	-4.02	-4.05
$\chi_{12}$	-1.84063	-1.989	-2.14	-2.13
$\chi_{22}$	0.082499	0.113	-0.31	-0.31

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Predmore D A , Murray A M , Harmony M D. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **110** : 173
- [ 2 ] Choe J I , Tanner S R , Harmony M D. *J. Mol. Spectrosc.* , 1989 , **138** : 319
- [ 3 ] Lu Q , Chen Y , Wang D , Zhang Y , Yu S , Chen C , Koshi M , Matsui H , Koda S , Ma X. *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **178** : 517
- [ 4 ] Gao Yide ( 高义德 ) , Jin Jin ( 金瑾 ) , Liu Yunzhen ( 刘云珍 ) , Zhang Limin ( 张立敏 ) , Chen Yang ( 陈 ) , Chen Congxiang ( 陈从香 ) . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2001 , **14** : 257
- [ 5 ] Mathews C W. *Can. J. Phys.* , 1967 , **45** : 2355
- [ 6 ] Clouthier D J , Karolczak J. *J. Chem. Phys.* , 1991 , **94** : 1
- [ 7 ] Fujitake M , Hirota E. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **91** : 3426
- [ 8 ] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure , Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* , Van Nostrand Reinhold , New York , 1966

## Laser Induced Fluorescence Excitation Spectra of $\text{CCl}_2$ in a Supersonic Jet-cooled<sup>\*</sup>

Gao Yide , Hu Changjin , Ran Qin , Chen Yang , Chen Congxiang<sup>\*\*</sup>

( *Laboratory of Bond Selective Chemistry , Chinese Academy of Science , Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026* )

**Abstract**  $\text{CCl}_2$  was produced by dc discharge of  $\text{CCl}_4$  seeded in Argon gas with a ratio of 1/50. Laser induced fluorescence excitation spectrum of  $\text{CCl}_2 \tilde{A} \text{B}_1 - \tilde{X} \text{A}_1$  between 440580 nm has been measured under the supersonic free-jet conditions. The K-structures of  $(v_1, v_2, v_3) - (0, 0, 0)$  bands were clearly resolved and assigned to 722 subbands. The vibrational frequencies,  $\omega_1 = 631.20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 302.00 \text{ cm}^{-1}$ , and  $A' - B' = 3.476 \text{ cm}^{-1}$  in the excited state were obtained.

**Key words**  $\text{CCl}_2$  radical , Supersonic jet , Laser induced fluorescence ( LIF ) excitation spectrum , The K-structure resolved spectrum

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( 299730380 , 10032050 ) and Chinese National Key Basic Research Special Foundation ( G1999075304 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : cxchen@ustc.edu.cn