

乙酰基的电子激发态*

李 强 毛文涛 李红志 朱起鹤 孔繁敦

(中国科学院化学研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 10080)

黄明宝

(中国科学技术大学北京研究生院, 北京 100039)

摘要 对乙酰基的基态 ($X\ 1^2A'$) 和激发态进行了理论和实验研究. 通过采用 MRSDCI 和 MP2 方法计算, 获得了 CH_3CO 自由基的四个电子激发态 ($A\ 1^2A''$, $B\ 2^2A'$, $C\ 3^2A'$, $D\ 2^2A''$), 其垂直激发能分别为 $250.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $472.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $645.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $674.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 运用时间分辨付里叶红外光谱仪 (TR-FTIR) 分别研究了 CH_3CO 自由基的热解和光解反应, 观察到初生产物 CO (V) 的红外发射光谱. 势垒仅为 $75.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的基态 CH_3CO 极易热解. $532\ \text{nm}$ 的激光只能将 CH_3CO 激发到束缚态 $A\ 1^2A''$, 故未观察到 CO 信号; 而 $248\ \text{nm}$ 或 $266\ \text{nm}$ 的激光可使 CH_3CO 发生 $B\ 2^2A' \leftarrow X\ 1^2A'$ 跃迁, 生成高振动激发的 CO ($V \leq 8$) 产物.

关键词: 乙酰基 (CH_3CO), 电子激发态, 光解, 红外光谱

1 引言

乙酰基 (CH_3CO) 在燃烧过程和大气光化学反应中起着重要作用^[1]. 乙酰基的光解是一些羰基化合物降解的中间反应^[2]. 有关乙酰基在基态的解离已有报导^[3-5], 但目前还没有关于乙酰基激发态的理论计算和光解离的实验报导.

有机分子的一个最基本光解反应是 Norrish I 的裂解反应:



它是典型的简单断键反应. 近年来许多研究小组对气相 CH_3COCH_3 分子的光解进行了研究^[5-9], 终产物是 CH_3 和 CO . 但其机理至今仍未十分清楚, 其核心问题是尚不清楚中间物 CH_3CO 的性质. 因此, 我们从量子化学计算和激光光解两方面对 CH_3CO 的基态和激发态进行了研究, 希望澄清 Norrish I 反应的本质.

2 实验装置

实验装置及原理详见文献^[10], 这里仅作简单描述. 由准分子激光器 (Lambda Physik LPX 305i 型, $248\ \text{nm}$, $200\ \text{mj/pulse}$; $193\ \text{nm}$, $150\ \text{mj/pulse}$) 发出的紫外激光经一柱透镜 ($f=380$

1997-01-21 收到初稿, 1997-04-17 收到修改稿. 联系人: 孔繁敦. * 国家自然科学基金资助项目

mm) 聚焦后引入光解室, 并在室内被一对高反射率 ($R=98\%$) 的平行平面镜多次反射以提高光解效率. 光解室由一机械泵抽真空, 丙酮样品的蒸气经针阀调节后进入光解室. 光解产物发出的红外光被一对镀金的近共焦球面镜收集, 引入时间分辨富里叶红外光谱仪 (Nicolet 800 型). 实验中丙酮的蒸气压维持在 80 Pa 左右, 光谱分辨率设置为 0.2 cm^{-1} 或 16 cm^{-1} .

在双光束实验中, 248 nm 激光和 266 nm (20 mj/pulse) 或 532 nm (80 mj/pulse) 激光被正对着引入光解室. 248 nm 激光不聚焦, 并将激光能量降低至约 80 mj/pulse, 以避免双光子吸收. 当 248 nm 激光触发后 100 ns 引入 266 nm 激光. 光解室内丙酮的蒸气压维持在 150 Pa 左右, 光谱分辨率设置为 16 cm^{-1} .

表 1 MRSDCI 计算的 CH_3CO 自由基基态跃迁至四个激发态的垂直激发能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 1 Vertical excitation energies of low-lying electronically excited states of the acetyl radical calculated by using the MRSDCI method

Excited state	$^a) X\ 1^2A'$	$A\ 1^2A''$	$B\ 2^2A'$	$C\ 3^2A'$	$D\ 2^2A''$
Vertical excitation energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0.0	250.8	472.3	645.8	674.7

a) MRSDCI 计算的基态能量 (外推全 CI 能量) 为 -152.84 Hartree

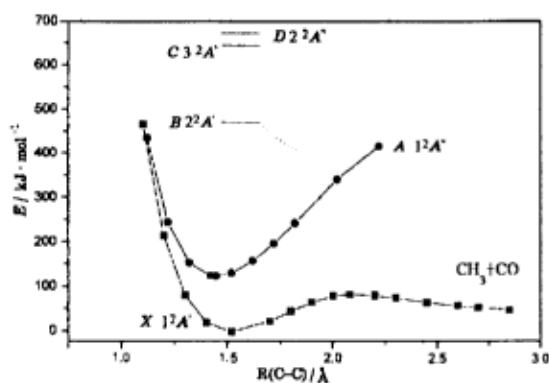


图 1 CH_3CO 自由基电子态势能面示意图

Fig.1 A plot of the potential energy surfaces of the acetyl radical (CH_3CO)

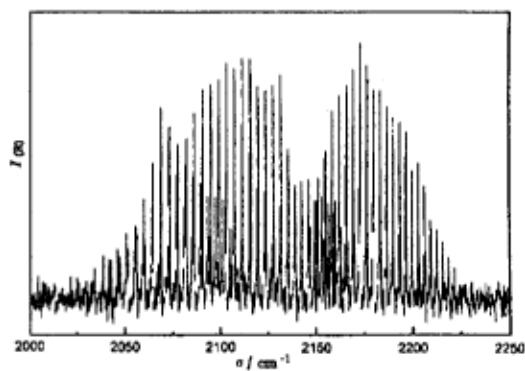


图 2 CH_3CO 热解后 $100\ \mu\text{s}$ 时所获得的 $\text{CO}(v)$ 的红外发射图

Fig.2 CO emission spectrum from the thermal decomposition of the acetyl radical (CH_3CO). The spectrum was taken at $100\ \mu\text{s}$ after laser pulse. The spectral resolution is set at 0.2 cm^{-1}

3 结果和讨论

3.1 垂直激发能的计算

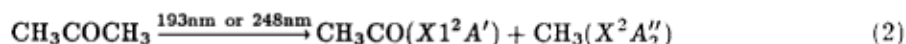
采用多体微扰理论方法^[11,12] (MP2) 和单双激发多参考态组态相互作用方法^[13] (MRSDCI), 在计算的 MP2/6-311G** 基态构型上, 分别对 CH_3CO 的三个 $2A'$ 态 ($1^2A'$, $2^2A'$ 和 $3^2A'$) 和两个 $2A''$ 态 ($1^2A''$ 和 $2^2A''$) 进行了 MRSDCI 计算. 各原子上均使用 Dunning 的 DZP (双 zeta 基 + 极化基) 基组^[14]. 在对两个不同对称类的电子态的计算中, 使用相同的系数平方

阈来选取参考组态, 一般组态(双激发)的选取中使用相近的能量阈, 并且计算均关于多根进行的. 在 ${}^2A'$ 和 ${}^2A''$ 态的两组 MRSDCI 计算中, 选取的参考组态数分别为 19 和 21 ($\sum C_i^2$ 均大于 0.90); CI 波函数中的总组态数分别是 28000 和 26000. 由计算的五个电子态的能量(外推全 CI 能量)得到垂直激发能, 列于表 1 中. 这五个态分别以 X , A , B , C 和 D 符号表示, 计算表明, $A\ 1^2A''$ 是 CH_3CO 的第一激发态, $A\ 1^2A'' \leftarrow X\ 1^2A'$ 垂直激发能为 $250.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 绝热激发能为 $135.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $B\ 2^2A'$ 是 CH_3CO 的第二激发态, $B\ 2^2A' \leftarrow X\ 1^2A'$ 垂直激发能为 $472.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C\ 3^2A'$ 和 $D\ 2^2A''$ 分别是 CH_3CO 的第三、第四激发态, 垂直激发能分别为 $645.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $674.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 计算的垂直激发能偏差为 $24.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

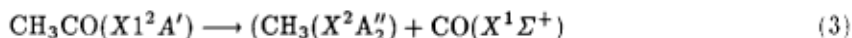
3.2 基电子态($X\ 1^2A'$)乙酰基的热解

关于 CH_3CO 基电子态($X\ 1^2A'$)的构型和解离过程($\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$)的量子化学 MP2/6-311G** 计算研究已有报导^[15]. 优化的基态构型中, C-C-O 部分弯曲; 一个 C-H 键在 C-C-O 平面内, 与 C-O 成“顺式构象”. 详细的构型数据和关于解离的能量数据见参考文献^[15]. 我们也使用 Gaussian 92 软件对 CH_3CO 基电子态($X\ 1^2A'$)的解离过程进行了 MP2/6-311G** 计算, 得到了相同的结果. 由 CH_3CO 基电子态($X\ 1^2A'$)势能曲线(图 1)可以看出, 该态是一个容易发生解离的束缚态, 只有 $75.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 高的势垒, 即可发生 $\text{CH}_3 + \text{CO}$ 的解离.

当丙酮吸收 193 nm 或 248 nm 光子后, 都会发生 α -键断裂(Norrish I 型)的裂解反应, 产生基电子态乙酰基和甲基:



由于丙酮在 193 nm 发生光解反应(2)后的可资用能为 $280.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分配给 CH_3CO 自由基的内能已远远超过其解离势垒($75.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因此光解产生的 CH_3CO 自由基是“热”振动的, 它发生热解反应(3)生成振动激发的 $\text{CO}(v)$ 和 CH_3 , 故其残存的 $\text{CH}_3\text{CO}(X\ 1^2A')$ 是极少的.



热解后生成的 CO 依然有相当可观的内能, 表现为有一定程度的振动和转动能. 图 2 是 CH_3CO 发生热解反应(3)后获得的 $\text{CO}(v)$ 的红外发射谱图. 通过光谱拟合, CO 可振动激发到量子数 $v=3$, CO 的振动温度约为 2400 K.

丙酮在 248 nm 发生光解反应(2)后的可资用能仅为 $143.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故所生成的 CH_3CO 自由基是“冷”的, 其中只有少部分自发解离产生基振动态的 CO. 当用低功率密度的 248 nm 激光光解丙酮时, 没有观测到振动激发 CO 的红外发射谱(图 3 a), 便是证明.

综上所述, 丙酮在 193 nm 光解产生的 CH_3CO 自由基是“热”振动的, 其中绝大部分会进一步热解产生振动激发的 $\text{CO}(v)$; 而在 248 nm 光解丙酮时, 产生的 CH_3CO 自由基是“冷”的, 少部分解离产生非振动激发的 CO.

3.3 乙酰基的第一电子激发态($A\ 1^2A''$)

由于第一激发态 $A\ 1^2A''$ 是 ${}^2A''$ 对称类中最低的电子态, 可以使用具有自动优化构型功能的 Gaussian 92 软件中的 MP2 方法, 在 MP2/6-311G** 水平上, 对 $A\ 1^2A''$ 态的光解离过程进行计算. 我们分别在 R(C-C) 等于 $1.1188\ \text{\AA}$ 至 $2.2188\ \text{\AA}$ 范围内, 每间隔 $0.1\ \text{\AA}$ 对 $1^2A''$ 态进行构型参

数的优化计算. 计算表明, 随 C-C 距离变长, 能量先降低然后升高 (见图 1). 这意味着 CH_3CO 第一激发态 ($A^1 2A''$) 是不解离的束缚态 (bound state).

为了证实 CH_3CO 自由基 $A^1 2A''$ 态是束缚态, 我们先用低功率密度的 248 nm 激光 (80 mJ/pulse , $1.5 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$) 光解丙酮以产生基态乙酰基 ($X^1 2A'$). 延迟 100 ns 后引入 532 nm 激光, 532 nm 光子的能量相当于 $224.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 恰能将 CH_3CO 激发到第一电子激发态. 我们没有观测到振动激发 CO 的红外发射信号 (图 3b), 实验结果与 CH_3CO 第一激发态 ($A^1 2A''$) 是束缚态的理论预言一致.

3.4 乙酰基的第二电子激发态 ($B^2 2A'$)

我们所计算出由基态 CH_3CO 向第二电子激发态 $B^2 2A'$ 跃迁的垂直激发能是 $472.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 1). 由于对 $B^2 2A'$ 态的计算目前只能使用 MELDF 软件, 但用该软件 (MRSDCI 方法) 不可能进行构型参数的自动优化计算, 故不能确定它是否是束缚态. 根据实验观察到 $B^2 2A'$ 态的 CH_3CO 自由基能解离产生高振动态 CO ($v \leq 8$), 我们推测该激发态是预解离态.

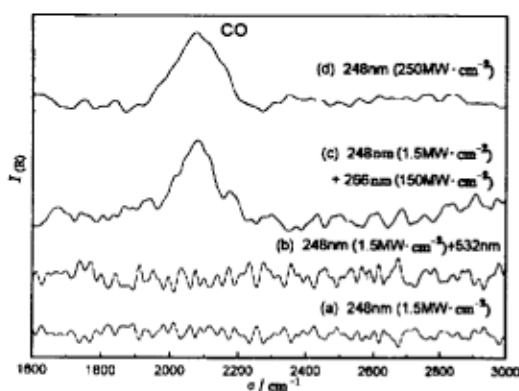
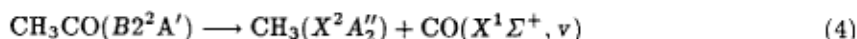


图 3 丙酮在不同的激光波长和功率密度光解后 $10 \mu\text{s}$ 时所获得的红外发射谱图

Fig.3 CO emission spectra from the photolysis of acetone taken at different laser wavelength and fluence

(a) 248 nm laser ($1.5 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$); (b) 248 nm laser ($1.5 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$) followed by a 532 nm laser (c) 248 nm laser ($1.5 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$) followed by a 266 nm laser ($150 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$). (d) 248 nm laser ($250 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$). All the spectra were obtained at $10 \mu\text{s}$ after the laser firing. The spectral resolution is set at 16 cm^{-1}

酮吸收一个 248 nm 的光子发生光解反应 (2) 产生基电子态的乙酰基 ($X^1 2A''$), 后者再吸收一个 248 nm 或 266 nm 光子跃迁到 $B^2 2A'$ 态, 最后, B 态的 CH_3CO 解离生成高振动激发的 $\text{CO}(v)$.



通过拟合 $10 \mu\text{s}$ 时的光谱图 (此时 CO 同母体分子的碰撞次数约为 120 次, CO 的转动激发已充

为了对第二电子激发态进行实验研究, 我们首先用 248 nm 激光光解丙酮以获得基态的 CH_3CO , 然后用 248 nm 或 266 nm 的光子将 CH_3CO 激励至 B 态 ($B^2 2A' \leftarrow X^1 2A'$). 单独用 266 nm 激光 (20 mJ , $150 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$, 266 nm 光子的能量相当于 $449.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 或低功率密度的 248 nm 激光 (80 mJ , $1.5 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$, 248 nm 光子的能量相当于 $482.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 光解丙酮时, 没有观测到振动激发 CO 的红外发射信号 (图 3 a). 然而, 在保持 248 nm 激光的功率密度不变的情况下, 延迟 100 ns 后引入 266 nm 激光, 在 $1900\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内观测到 CO 的红外发射 (图 3c). 当将 248 nm 激光略加聚焦并增加激光能量, 以提高其功率密度, 也可观测到 CO 的红外发射谱 (图 3 d, 248 nm 激光功率密度为 $250 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$). 248 nm 光解乙酰基产生 CO 的阈值功率密度是 $2 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$. 当 248 nm 激光功率密度在 $125 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$ 至 $275 \text{ Mw}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内变化时, 光解产物 CO 的光强指数为 2.0 ± 0.1 . 以上事实都说明所观测到的 CO 是丙酮的双光子光解产物: 首先丙

分弛豫, 因此拟合时设转动温度 $T_r=350$ K), CO 的振动布居可达到振动量子数 $v=7$ (266 nm) 和 $v=8$ (248 nm). 振动布居可以用热分布来描述, CO 的振动温度约为 7500 K.

4 结论

(1) 计算表明, 乙酰基的四个电子激发态分别为 $A\ 1^2A''$ 、 $B\ 2^2A'$ 、 $C\ 3^2A'$ 和 $D\ 2^2A''$ 态, 从基电子态跃迁至四个电子激发态的垂直激发能分别为 $250.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $472.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $645.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $674.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(2) 基态 ($X\ 1^2A'$) 乙酰基很容易进一步热解, 产生低振动激发的 CO ($v \leq 3$).

(3) 乙酰基的第一电子激发态 ($A\ 1^2A''$) 是束缚态, 基态乙酰基受 532 nm 激光激发后不发生光解反应.

(4) 乙酰基的第二电子激发态 ($B\ 2^2A'$) 是预解离态. 基态乙酰基在吸收 248 nm 或 266 nm 的光子后会解离出高振动激发的 CO ($v \leq 8$).

参 考 文 献

- 1 Brider W C. in *Combustion Chemistry*, Springer-Verlag: New York, 1984
- 2 Benson S. in *The foundations of chemical kinetics*, Mc Graw-Hill, NY, 1960
- 3 Deshmukh S, Myers J D, Xantheas S S, Hess W P. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98:12535
- 4 North S, Blank D A, Lee Y T. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 224:38
- 5 North W S, Blank D A, Gezelter J D, Longfellow C A, Lee Y T. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102:4447
- 6 Donaldson D J, Leone S R. *J. Phys. Chem.*, 1986, 85:817
- 7 Woodbridge E L, Fletcher T R, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1988, 92:5387
- 8 Trentelman K A, Kable S H, Moss D B, Houston P L. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91:7498
- 9 Kim S K, Pedersen S, Zewail A H. *J. Chem. Phys.*, 1995, 103:477
- 10 朱起鹤, 黄寿龄, 王学斌等. *化学物理学报*, 1993, 6:87
- 11 Møller C, Plesset M S. *Phys. Rev.*, 1934, 46:618
- 12 Pople J A, Binkley J S, Seeger R. *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, 1976, 10:1
- 13 Buenkez R J, Peyezimhoff S D. *Theor. Chim. Acta*, 1974, 35:33
- 14 Dunning T H, Hay P J. in "Modern Theoretical Chemistry" (ed. Plenum Schaefer H F) Vol.3, New York: Plenum, 1977
- 15 Francisco J S, Abersold N J. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 187:354

A Study of Excited States of Acetyl Radical

Li Qiang Mao wentao Li Hongzhi Zhu Qihe Kong Fanao

(The State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Huang Mingbao

(Graduate School at Beijing, USTC, Academia Sinica, Beijing 100039)

Abstract Excited states of the acetyl radical (CH_3CO) have been studied by means of theoretical and experimental methods. The four low-lying excited states ($A\ 1^2A''$, $B\ 2^2A'$, $C\ 3^2A'$, and $D\ 2^2A''$) and their vertical excitation energies have been calculated at the MP2 and MRSDCI levels. Thermal decomposition of the ground state of CH_3CO and photodissociation of the first and second states ($A\ 1^2A''$ and $B\ 2^2A'$) have been investigated by Time-Resolved Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy. Vibrational products $\text{CO}(v)$ have been observed. The first electronically excited state ($A\ 1^2A''$) of CH_3CO is a bound state, and the second electronically excited state ($B\ 2^2A'$) of CH_3CO is a predissociation state.

Keywords: Acetyl radical(CH_3CO), Electronically excited state, Photolysis, IR emission spectrum