

## 2-硝基萘激发态衰减动力学和光解通道的从头计算研究

杨 梦, 张腾烁, 郑旭明, 薛佳丹  
(浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018)

**摘要** 采用密度泛函理论(DFT)和完全活化空间自治场理论(CASSCF)计算方法,在CASSCF(10,10)/6-31G(d)//CASPT2(10,10)/Aug-cc-PVDZ计算水平下,研究了2-硝基萘(2NN)  $S_1(\pi\pi^*)$  激发态的衰减动力学. 获得了2NN及其亚硝酸酯异构体(ISO)的基态、低能激发态和势能面交叉点的优化结构和能量,以及异构化反应的过渡态结构和能垒;给出了  $S_0$ ,  $T_1$  和  $S_1$  态时 ISO 沿 N—O 键的势能曲线;描绘了激发态衰变路径图. 结果表明,被激发至  $S_1(\pi\pi^*)$  激发态后,2NN 经  $S_1T_3$ ,  $S_1T_2$  交叉点发生  $S_1 \rightarrow T_3$ ,  $S_1 \rightarrow T_2$  系间窜越过程再经  $T_2T_1$  锥形交叉点发生  $T_2 \rightarrow T_1$  内转换过程,最后无辐射衰减到  $T_1$  态. 具体衰减路径可以描述为  $S_{1-FC-2NN} \rightarrow S_1T_{3-MIN-2NN}$  或  $S_1T_{2-MIN-2NN} \rightarrow T_{3-MIN-2NN}$  或  $T_{2-MIN-2NN} \rightarrow T_2T_{1-MIN-2NN} \rightarrow T_{1-MIN-2NN}$ . 该条路径能垒较小,  $T_1$  态瞬态物种形成效率较高,为2NN 激发态衰变动力学中最重要的无辐射衰变通道. 在  $S_0$ ,  $T_1$  和  $S_1$  态势能面上,2NN  $\rightarrow$  ISO 异构化反应的能垒高,跃迁概率十分低下,难以形成芳氧自由基( $ArO^*$ ),2NN 紫外光解离效率很低.

**关键词** 2-硝基萘; 完全活化空间自治场理论; 衰减动力学; 异构化反应; 光解离

**中图分类号** O641 **文献标志码** A

硝基多环芳烃(NPAHs)具有很强的致机体诱变能力和致癌性,其在环境中的降解行为备受关注<sup>[1-7]</sup>. 1989年,Atkinson等<sup>[8]</sup>研究了1-硝基萘(1NN)及2-硝基萘(2NN)在大气中自然光照射下的光解反应及与羟基自由基( $\cdot OH$ )、硝基自由基( $NO_3^*$ )、 $N_2O_5$ 和 $O_3$ 的反应. 后来,Phouongphouang等<sup>[6]</sup>开展1NN,2NN以及11个甲基硝基萘在实验室紫外光源和室外自然光照射下的光解实验,通过分析各反应的速率常数,得出光解是大气降解硝基多环芳烃的一个主要途径的结论<sup>[7-9]</sup>. 而瞬态吸收<sup>[10-12]</sup>及荧光上转换<sup>[13]</sup>等超快光谱实验<sup>[14-17]</sup>的研究结果表明,NPAHs光降解和衰减过程涉及初始激发单重态  $S_n(\pi\pi^*)$  的快速系内转换和系间窜越过程,产生最低激发三重态  $T_1(\pi\pi^*)$  和芳氧自由基( $ArO^*$ )及亚硝基自由基( $NO^*$ )<sup>[18,19]</sup>.  $T_1$  态和  $ArO^*$  的产率因硝基所取代的位置及芳环上的其它取代基的不同而有很大差别<sup>[12,19,20]</sup>. 如Crespo-Hernández等<sup>[12]</sup>研究结果显示, $T_1$  态和  $ArO^*$  的量子产率与硝基萘及其衍生物基态分子结构中硝基相对于芳环平面的扭转角  $\theta$  存在相关性. 2-硝基萘、1-硝基萘和2-甲基-1-硝基萘的  $\theta$  角分别为  $0.3^\circ$ ,  $33.9^\circ$  和  $55.4^\circ$ , 实测  $T_1$  态的量子产率分别为  $0.93 \pm 0.15$ ,  $0.64 \pm 0.12$  及  $0.33 \pm 0.05$ , 而  $ArO^*$  的量子产率分别为  $0$ ,  $0.0035 \pm 0.0004$  和  $0.123 \pm 0.008$ . 可见,研究NPAHs光物理及光化学性质可以阐明其光解机制,为有效降解提供策略.

由于激发态势能面的复杂性和计算资源的限制,NPAHs激发态势能面的理论研究还不够全面,提出的NPAHs光降解机制尚有争议. 如Giussani等<sup>[21]</sup>理论计算预测,由母体三重态  $T_1(\pi\pi^*)$  经  $T_1(\pi\pi^*)/S_0$  势能面交叉点异构化产生萘基亚硝酸盐为产生  $ArO^*$  的主要途径;Vogt等<sup>[22]</sup>理论计算预测,在  $S_1(\pi\pi^*)$  态上发生了分子内电荷转移,生成的电荷转移激发态  $S_1(CT)$  再经分离-重组产生  $ArO^*$ . 为此,本文从基态和激发态异构化反应的角度研究了2NN及其异构体的激发态势能面,重点考察了

收稿日期: 2017-11-27. 网络出版日期: 2018-07-30.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2013CB834604)、国家自然科学基金(批准号: 21202032, 21473163)和浙江省自然科学基金(批准号: LY16B030008)资助.

联系人简介: 薛佳丹,女,博士,副教授,主要从事光化学反应动力学方面的研究. E-mail: jennixue@zstu.edu.cn

$S_1(\pi\pi^*)$  激发态的弛豫路径, 给出了 2NN 及其异构体的低能激发态势能面, 在此基础上提出了 2NN 激发态主要衰减路径, 以及由异构化反应生成  $ArO^*$  的可能性.

## 1 计算方法

研究 2NN 最低激发态  $S_1(\pi\pi^*)$  的弛豫机制, 从而揭示  $T_{1-2NN}$  和  $ArO^*$  物种的形成过程. 已有机制表明  $ArO^*$  物种是从 2NN 的芳基亚硝酸盐解离而得<sup>[23,24]</sup>, 解离过程只能发生在基态或低激发态, 因此重点研究了 2NN 的 5 个低能态  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  和  $T_3$  态, ISO 的 3 个低能态  $S_0$ ,  $S_1$  及  $T_1$  态和一些重要势能面交叉点和过渡态的结构和能量信息. 结构优化均采用全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法<sup>[25,26]</sup>, 活化空间包括 10 个电子和 10 个  $\pi$ ,  $n$  和  $\pi^*$  轨道. 在 CASSCF(10,10)/6-31G(d) 计算水平下获得. 随后采用多组态二级微扰理论方法 (CASPT2)<sup>[27,28]</sup>, 选用 Aug-cc-PVDZ 基组对非活化轨道的激发态进行单点能计算修正, 以考虑电子动态相关效应<sup>[29]</sup>. 同时, 还研究了 2NN 在  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  态的异构化过程. 首先采用 QST2 或 QST3 方法分别在 B3LYP/6-31++G(d,p)/B3LYP-TD/6-31++G(d,p) 基组水平下计算得到了  $S_0$  及  $T_1$  态的过渡态结构<sup>[30-32]</sup>, 然后在 CASSCF/6-31G(d) 水平下对得到的过渡态结构进一步优化, 得到更准确的过渡态结构. 以上所有最低能量结构和一级鞍点结构的真实性经振动频率计算确认, 过渡态结构与反应物和产物的相关性由内禀反应坐标 (IRC) 路径扫描计算验证<sup>[33]</sup>. 同时, 在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平下对  $S_0$ ,  $S_1$  及  $T_1$  态的异构体沿着 N—O 键长坐标进行了势能面柔性扫描, 来探究它们解离的可行性. 所有 CASSCF 和理论计算均采用 MOLPRO<sup>[34]</sup>, MOLCAS<sup>[35]</sup> 及 Gaussian 09<sup>[33]</sup> 软件包完成.

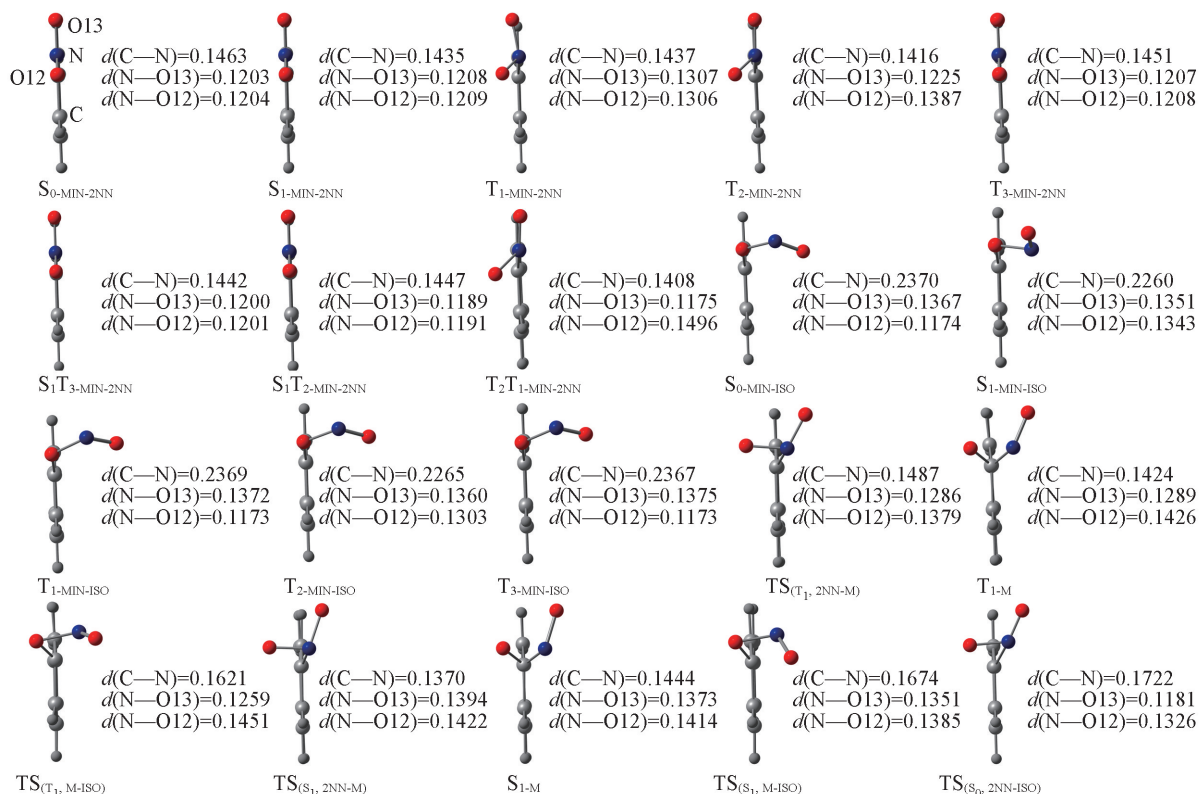
## 2 结果与讨论

为简化表述,  $S_{0-MIN}$ ,  $S_{1-MIN}$ ,  $T_{1-MIN}$ ,  $T_{2-MIN}$ ,  $T_{3-MIN}$  分别表示电子激发态  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  和  $T_3$  的最低能量结构;  $S_1T_{3-MIN}$  和  $S_1T_{2-MIN}$  分别表示  $S_1$  和  $T_3$ ,  $T_2$  态间系间窜越交叉点的最低能量结构,  $T_3T_{2-MIN}$  和  $T_2T_{1-MIN}$  分别表示 T 态锥形交叉点的最低能量结构;  $TS_{(S_0,2NN-ISO)}$ ,  $TS_{(T_1,2NN-M)}$  和  $TS_{(T_1,M-ISO)}$  分别表示  $S_0$  和  $T_1$  态时, 2NN 与 ISO, 2NN 与短时中间体 M 和 M 与 ISO 间异构化反应的过渡态结构.

图 1 示出了由 CASSCF(10,10)/6-31G(d)//CASPT2(10,10)/Aug-cc-PVDZ 计算得到的 2NN 和 ISO 各低能激发态以及一些重要势能面交叉点和过渡态的优化几何结构示意图和主要键长数据, 详细的原子序号、键长键角及参数见图 S1、表 S1 和表 S2 (见本文支持信息), 从图 S1 可以看出硝基取向的变化. 由图 1 可见, 2NN 的  $S_{0-MIN}$ ,  $S_{1-MIN}$ ,  $T_{3-MIN}$ ,  $S_1T_{3-MIN}$  及  $S_1T_{2-MIN}$  结构均为近似平面结构, 说明 2NN 被激发至  $S_{1-FC}$  后, 通往  $S_{1-MIN}$ ,  $S_1T_{3-MIN}$  和  $S_1T_{2-MIN}$  势能面交叉点的结构弛豫过程中, 2NN 分子几何结构的平面性基本不变. 与母体不同, 异构体 ISO 的  $S_{0-MIN}$ ,  $S_{1-MIN}$  和  $T_{1-MIN}$  的几何结构中, O—N—O 与萘环之间相互垂直. 结果表明, 基态和激发态异构化反应过程必然涉及硝基的扭转运动.

表 1 列出了 2NN 和 ISO 各低能激发态及势能面交叉点最低能量结构的激发能. 图 2 为 CASPT2(10,10)/6-31G(d) 水平下获得的 2NN 和 ISO 各低能激发态势能面交叉点的轨道图, 表 2 列出了相应的单电子密度. 计算结果表明, 在 Frank-Condon 区域, 2NN 的低能电子态  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  和交叉点  $S_1T_3$ ,  $S_1T_2$ ,  $T_2T_1$  的特征均为  $\pi\pi^*$  态.  $S_0$ ,  $S_1$  和  $T_1$  态时, 2NN 与 ISO 间的异构化能垒分别为 270.7, 115.5 和 101.3 kJ/mol.

图 3 给出由 B3LYP/6-311++G(d,p) 计算水平和 QST2 方法计算获得的在  $S_0$  和  $T_1$  态时各过渡态的内禀反应坐标-能量关系图.  $T_1$  过渡态的内禀反应坐标路径扫描结果显示, 最低三重态  $T_1$  势能面上存在一个中间态结构  $T_{1-MIN-M}$ . 2NN 与 M 间的异构化能垒约为 54.4 kJ/mol. 由图 3 和图 1 可见, 在  $TS_{(T_1,2NN-M)}$ ,  $T_{1-MIN-M}$ ,  $TS_{(T_1,M-ISO)}$  和  $TS_{(S_0,2NN-ISO)}$  结构中, 硝基与萘环间的夹角均接近  $90^\circ$ , 其中, 在  $T_{1-MIN-M}$  结构中萘环与硝基氮、氧均相连, 而在  $TS_{(T_1,2NN-M)}$  和  $TS_{(T_1,M-ISO)}$  结构中萘环只与硝基氮或氧相连. 这表明在  $T_1$  势能面上 2NN 与 ISO 间的异构化反应为分步反应, 2NN 首先经过过渡态  $TS_{(T_1,2NN-M)}$  异构化到短时中间体 M, 然后再经过过渡态  $TS_{(T_1,M-ISO)}$  进一步生成 ISO. 但是, 从  $T_{1-MIN-2NN} \rightarrow TS_{(T_1,2NN-M)}$  或  $TS_{(T_1,2NN-ISO)}$  的



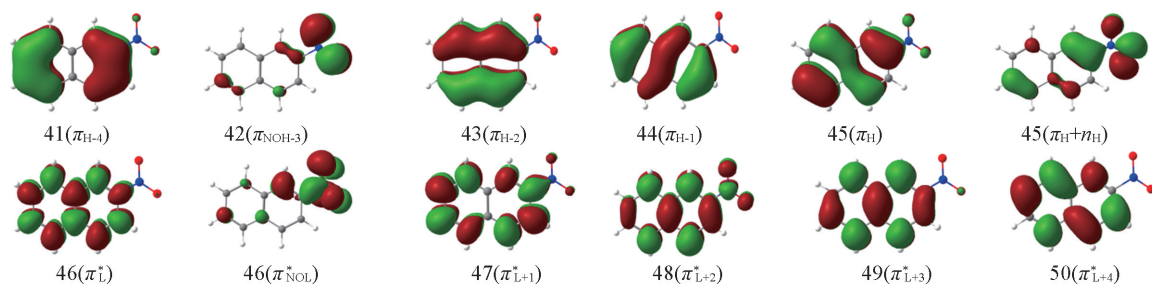
**Fig.1** Front view of the optimized structures for stationary, transition states and curve-crossing points of 2NN and ISO

Selected bonds distances are in nm.

**Table 1** CASPT2(10,10)/6-31G(*d*)//CASPT2(10,10)/Aug-cc-PVDZ calculated excitation energies of the low-lying electronic states and curve-crossings of 2NN and ISO

System	Species	Character	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	System	Species	Character	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
2NN	$S_{0\text{-MIN-2NN}}$		0	ISO	$TS_{(S_0, 2NN\text{-ISO})}$		270.7
	$S_{1\text{-FC-2NN}}$	$\pi\pi^*$	411.7		$TS_{(T_1, 2NN\text{-M})}$		390.4
	$T_{1\text{-FC-2NN}}$	$\pi\pi^*$	347.3		$T_{1\text{-MIN-M}}$		370.3
	$T_{2\text{-FC-2NN}}$	$\pi_{NO}\pi^*$	375.7		$TS_{(T_1, M\text{-ISO})}$		392.0
	$T_{3\text{-FC-2NN}}$	$\pi\pi^*$	439.7		$TS_{(S_1, 2NN\text{-M})}$		484.5
	$S_{1\text{-MIN-2NN}}$	$\pi\pi^*$	369.0		$S_{1\text{-MIN-M}}$		448.1
	$T_{3\text{-MIN-2NN}}$	$\pi\pi^*$	410.5		$TS_{(S_1, M\text{-ISO})}$		468.2
	$T_{2\text{-MIN-2NN}}$	$n_{NO}\pi^* + \pi\pi^*$	315.9		$S_{0\text{-MIN-ISO}}$		40.2
	$T_{1\text{-MIN-2NN}}$	$\pi_{NO}\pi^*$	290.8		$S_{1\text{-FC-ISO}}$	$\pi\pi^*$	470.7
	$S_1T_{3\text{-MIN-2NN}}$	$\pi\pi^* / \pi\pi^*$	405.1 (389.5/420.9) <sup>a</sup>		$T_{1\text{-FC-ISO}}$	$\pi\pi^*$	370.7
	$S_1T_{2\text{-MIN-2NN}}$	$\pi\pi^* / \pi\pi^*$	396.6 (397.9/395.4) <sup>a</sup>		$S_{1\text{-MIN-ISO}}$	$\pi\pi^*$	449.8
	$T_2T_{1\text{-MIN-2NN}}$	$\pi_{NO}\pi^* / \pi_{NO}\pi^*$	326.4 (329.7/323.0) <sup>a</sup>		$T_{1\text{-MIN-ISO}}$	$\pi\pi^*$	306.3

a. Energies of the upper and lower states in the crossing point.

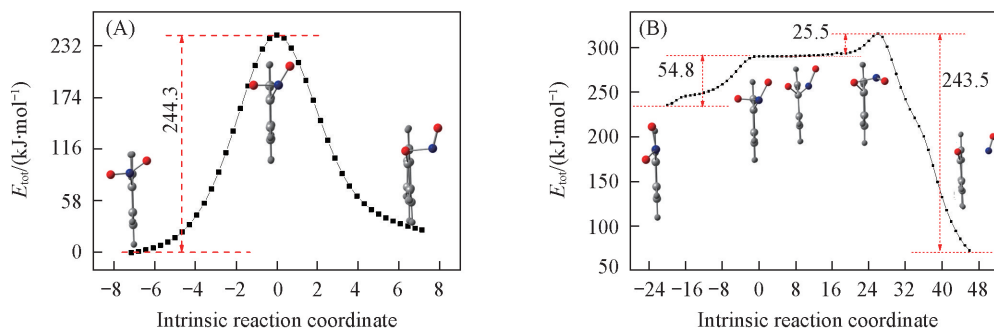


**Fig.2** Orbital configurations obtained by theoretical calculation

异构化反应路径能垒较高, 生成  $T_{1\text{-MIN-ISO}}$  的概率很小. 图 4 为异构体 ISO 沿 N—O 反应坐标的  $S_0$ ,  $S_1$  和  $T_1$  态势能面图. 由图 4 可见, 基态的 ISO 要解离产生  $\text{ArO}^\bullet$  需要克服至少 112.1 kJ/mol 的能垒, 而  $S_1$  和  $T_1$  态时, ISO 可发生直接解离, 生成  $\text{ArO}^\bullet$  和  $\text{NO}^\bullet$ .

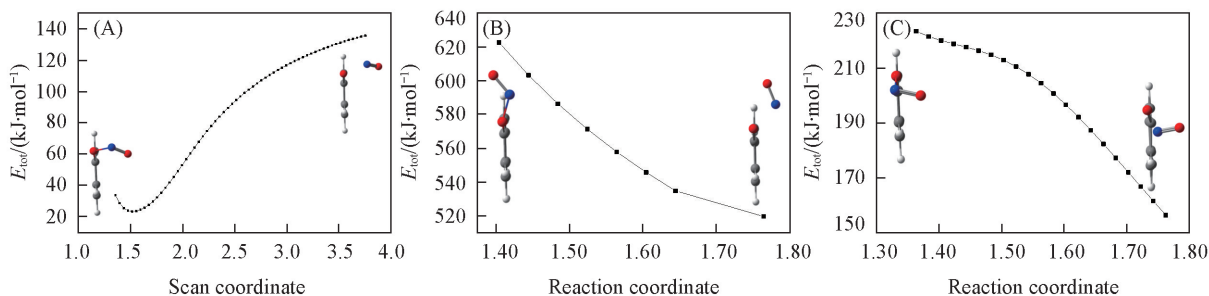
**Table 2 CASPT2(10,10) calculated one electron density associated the curve-crossing points of 2NN**

2NN	Electron density											
	41 ( $\pi_{\text{H-4}}$ )	42 ( $\pi_{\text{NOH-3}}$ )	43 ( $\pi_{\text{H-2}}$ )	44 ( $\pi_{\text{H-1}}$ )	45 ( $\pi_{\text{H}}$ )	45 ( $\pi_{\text{H}+n_{\text{H}}}$ )	46 ( $\pi_{\text{L}}^*$ )	46 ( $\pi_{\text{NOL}}^*$ )	47 ( $\pi_{\text{L+1}}^*$ )	48 ( $\pi_{\text{L+2}}^*$ )	49 ( $\pi_{\text{L+3}}^*$ )	50 ( $\pi_{\text{L+4}}^*$ )
$S_1 T_{3\text{-MIN-2NN}}$	1.87	1.93	1.90	1.53	1.36	—	0.50	—	0.06	0.10	0.12	0.64
	1.87	1.94	1.92	1.13	1.74	—	0.87	—	0.05	0.12	0.09	0.27
$S_1 T_{2\text{-MIN-2NN}}$	1.87	1.93	1.90	1.52	1.36	—	0.644	—	0.06	0.10	0.12	0.50
	1.88	1.94	1.89	1.53	1.37	—	0.51	—	0.10	0.05	0.12	0.62
$T_2 T_{1\text{-MIN-2NN}}$	1.99	1.00	1.95	1.99	—	1.93	—	1.00	0.01	0.08	0.05	0.00
	1.99	1.00	1.95	1.99	1.93	—	—	1.00	0.00	0.08	0.05	0.01



**Fig.3 IRC scans of the transition states in  $S_0$  and  $T_1$  state**

(A) Reactant  $S_{0\text{-MIN-2NN}}$ , transition state  $\text{TS}_{(S_0,2\text{NN-ISO})}$ , product  $S_{0\text{-MIN-ISO}}$ ; (B) transient intermediates, reactant  $T_{1\text{-MIN-2NN}}$ , transition state  $\text{TS}_{(T_1,2\text{NN-M})}$ ,  $\text{TS}_{(T_1,M-ISO)}$ , product  $T_{1\text{-MIN-ISO}}$ .



**Fig.4 Potential energy scans connecting  $S_{0\text{-MIN-ISO}}$ ,  $S_{1\text{-MIN-ISO}}$  and  $T_{1\text{-MIN-ISO}}$  along the N—O reaction coordinate**

(A)  $S_{0\text{-MIN-ISO}}$ ; (B)  $S_{1\text{-MIN-ISO}}$ ; (C)  $T_{1\text{-MIN-ISO}}$ .

图 5 为由 CASSCF(10,10)/6-31G(d)//CASPT2(10,10)/Aug-cc-PVDZ 计算获得的 2NN 激发态势能面和衰变通道图.  $S_{1\text{-FC}}$ ,  $T_{3\text{-MIN-2NN}}$  和  $S_1 T_{3\text{-MIN-2NN}}$  的跃迁能量分别为 411.7, 410.5 和 405.4 kJ/mol, 三者激发能十分接近, 但结构上有显著差别. 这表明从  $S_{1\text{-FC}}$ , 经  $S_1 T_{3\text{-MIN-2NN}}$  交叉点系间窜越到  $T_{3\text{-MIN-2NN}}$  结构需要经历一个结构重组过程, 尽管该过程为近乎无能垒过程[本文支持信息图 S2(A)内插法势能扫描表面  $S_1 T_{3\text{-MIN-2NN}}$  到  $T_{3\text{-MIN-2NN}}$  的过程仅需克服约 12.6 kJ/mol 的能垒].  $S_1 T_{2\text{-MIN-2NN}}$  的激发能为 396.6 kJ/mol, 较  $S_{1\text{-FC}}$  低 15.1 kJ/mol, 但较  $T_{2\text{-MIN-2NN}}$  (315.9 kJ/mol) 高 80.7 kJ/mol, 说明从  $S_{1\text{-FC}} \rightarrow T_{3\text{-MIN-2NN}}$  或  $T_{2\text{-MIN-2NN}}$  的弛豫过程是一条近乎无能垒的过程. 类似地,  $T_2 T_{1\text{-MIN-2NN}}$  的激发能为 326.4 kJ/mol, 较  $T_{2\text{-MIN-2NN}}$  高 10.5 kJ/mol, 说明从  $T_2 T_{1\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_{2\text{-MIN-2NN}}$  弛豫过程也近乎为无能垒的过程. 上述两个过程无需克服能垒同样可由图 S2(B)和(C)佐证. 因此, 2NN 存在一条从  $S_{1\text{-FC}} \rightarrow S_1 T_{2\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_{2\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_2 T_{1\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_{1\text{-MIN-2NN}}$  高效弛豫通道.

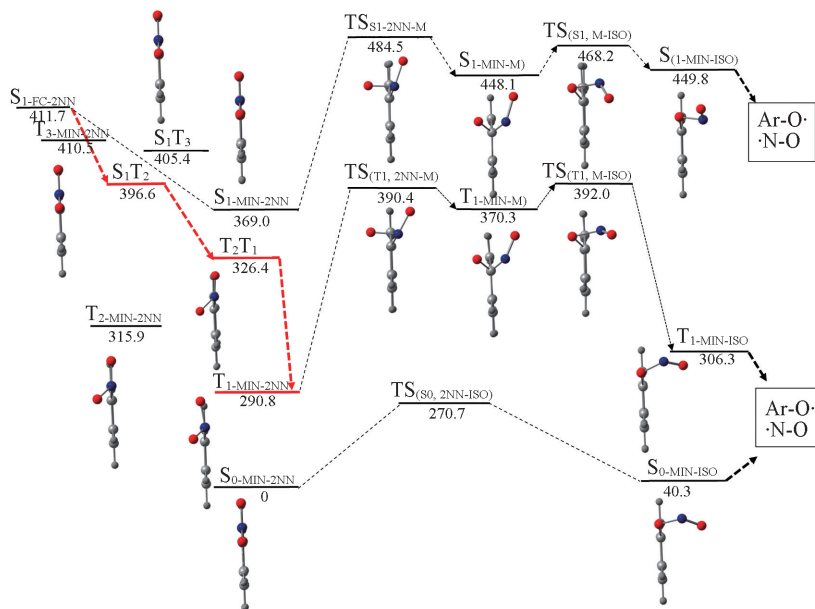


Fig.5 Excited state decay kinetics and photo-dissociation channels for 2NN

此外, 经锥形交叉点  $T_2T_{1-MIN-2NN}$  产生的初生态  $T_1$  态的能量为 323.0 kJ/mol, 而  $TS_{(T_1,2NN-M)}$  的能量为 390.4 kJ/mol, 若不考虑其它因素, 两者能差至少为 67.4 kJ/mol, 表明  $T_2T_{1-MIN-2NN} \rightarrow$  初生  $T_1 \rightarrow TS_{(T_1,2NN-M)} \rightarrow T_{1-MIN-M}$  异构化反应路径的能垒较高, 且  $TS_{(T_1,2NN-M)}$  结构中硝基的两个 N—O 键均发生了近  $90^\circ$  的扭转. 因此, 上述异构化反应难以发生, 由  $T_{1-MIN-M}$  解离产生  $ArO^\bullet$  的效率将十分低下. 同理, 反应路径  $S_{1-MIN-2NN} \rightarrow TS_{(S_1,2NN-M)} \rightarrow S_{1-MIN-M} \rightarrow ArO^\bullet$  自由基的能垒 (115.5 kJ/mol) 较  $T_1$  势能面上的同类反应能垒更高, 效率更低. 此外, 在 2NN 的  $S_1$  势能面上未能找到  $S_1T_1$  交叉点结构, 且  $S_{1-MIN-M}$  与  $TS_{(S_1,M-ISO)}$ ,  $T_{1-MIN-M}$  与  $TS_{(T_1,M-ISO)}$  之间分别存在 20.0 和 21.7 kJ/mol 的能垒, 所以  $S_{1-MIN-2NN} \rightarrow TS_{(T_1,2NN-M)} \rightarrow T_{1-MIN-M}$  或  $S_{1-MIN-2NN} \rightarrow TS_{(T_1,M-ISO)} \rightarrow T_{1-MIN-ISO} \rightarrow ArO^\bullet$  的解离路径也难以存在. 所以 2NN 不可能在  $S_1$  态及  $T_1$  态上发生光解离反应.

开展了 1-硝基萘 (1NN) 紫外光解动力学的 CASSCF 计算研究 (图 S3, 见本文支持信息). 可见, 生成最低三重态  $T_{1-MIN-1NN}$  的弛豫路径  $S_{2-FC-1NN} \rightarrow S_2T_{3-MIN-1NN} \rightarrow T_{3-MIN-1NN}$  或  $T_3T_{2-MIN-1NN} \rightarrow T_{2-MIN-1NN}$  或  $T_2T_{1-MIN-1NN} \rightarrow T_{1-MIN-1NN}$  为 1NN 激发态衰变过程的主渠道. 这与上述 2NN 的激发态高效弛豫路径  $S_{1-FC} \rightarrow S_1T_{2-MIN-2NN} \rightarrow T_{2-MIN-2NN} \rightarrow T_2T_{1-MIN-2NN} \rightarrow T_{1-MIN-2NN}$  十分相似, 并与实验观测到的 1NN 和 2NN 都具有很高的最低三重态量子产率结果一致.

Giussani<sup>[21]</sup> 通过理论计算研究 1NN 的光解机制和激发态弛豫路径时提出, 可能存在一条从  $(^3\pi_0\pi^*)_{min} \rightarrow ^3\pi_0\pi^*/S_0 \rightarrow ArO^\bullet$  的解离通道. 其中,  $^3\pi_0\pi^*/S_0$  交叉点结构与用 CASSCF(10,10)/6-31G(d) 计算得到的  $TS_{(T_1,1NN-M)}$  过渡态结构十分相似 (图 S3, 见本文支持信息). 在 1NN 的理论计算研究中, Giussani 等<sup>[21]</sup> 指出的  $(^3\pi_0\pi^*)_{min} \rightarrow ^3\pi_0\pi^*/S_0 \rightarrow ArO^\bullet$  解离路径的效率, 因至少存在 70.7 kJ/mol 的能差, 明显大于预测的  $T_2T_{1-MIN-1NN} \rightarrow$  初生态  $T_1 \rightarrow TS_{(T_1,1NN-M)} \rightarrow T_{1-MIN-M} \rightarrow ArO^\bullet$  解离路径的能差 (二者相差 3.8 kJ/mol). 可见, 经锥形交叉点  $T_2T_{1-MIN-1NN}$  产生的初生态  $T_1$ , 相比于  $T_{1-MIN-1NN}$ , 在产生  $ArO^\bullet$  时起到更重要的作用. 本文的计算结果显示  $T_2T_{1-MIN-2NN} \rightarrow$  初生态  $T_1 \rightarrow TS_{(T_1,2NN-M)} \rightarrow T_{1-MIN-M}$  的异构化过程能差为 67.4 kJ/mol, 显著大于 1NN 同一过程的能差 (3.8 kJ/mol). 因此可认为 2NN 较 1NN 具有更低的异构化效率, 或更低的  $ArO^\bullet$  生成产率, 这符合实验观测到的 2NN 生成  $ArO^\bullet$  的产率低于 1NN 的结果.

### 3 结 论

硝基多环芳烃的解离需克服很高的能垒发生异构化达到异构体 ISO 后才能发生 N—O 键的断裂, 从而光解产生  $ArO^\bullet$  及  $NO^\bullet$ . 基于此, 采用 CASSCF(10,10)/6-31G(d)//CASPT2(10,10)/Aug-cc-PVDZ

计算方法, 计算了 2NN 及其异构体 ISO 的基态、激发态、过渡态及交叉点的结构和能量. 研究结果表明, 2NN 被激发至  $S_{1\text{-FC}}(\pi\pi^*)$  后经过系间窜跃和内转换沿着  $S_1T_3$ ,  $S_1T_2$ ,  $T_2T_1$  交叉点进行无辐射衰减, 主要产物为  $T_{1\text{-MIN-2NN}}$  态.  $S_{1\text{-MIN-2NN}}$  与  $TS_{(S_1, 2NN-M)}$ ,  $T_2T_{1\text{-MIN-2NN}}$  与  $TS_{(T_1, 2NN-M)}$  之间的结构(主要表现为硝基与萘环的夹角)相差甚远, 分别存在着 115.5 和 64.0 kJ/mol 的能垒. 且  $S_{1\text{-MIN-2NN}}$  为近平面结构, 在  $TS_{(T_1, 2NN-M)}$  附近未找到  $S_1$  态与  $T_1$  态的交叉点. 所以解离要沿着  $S_1$  态及  $T_1$  态过渡态的方向进行几乎不可能, 且对基态 ISO 的势能面柔性扫描, 表现为解离过程能量不断上升, 所以 2NN 激发态的衰减过程主要表现为大量的无辐射跃迁, 主要产物为  $T_1$  三重态,  $ArO^*$  的产率几乎为零.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170768>.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Arce R., Pino E. F., Valle C., Negrón-Encarnación I., Morel M., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*(2), 152—160
- [ 2 ] Reynission J., Stiborová M., Martínek V., *Environ. Mol. Mutagen.*, **2008**, *49*(8), 659—667
- [ 3 ] Pande P., Malik C. K., Bose A., Jasti V. P., Basu A. K., *Biochem.*, **2014**, *53*(32), 5323—5331
- [ 4 ] Vogt R. A., Hahman S., Crespo-Hernández C. E., *Practical Aspects Comput. Chem.*, **2009**, *19*(1), 217—240
- [ 5 ] Feiberg A., Kamens R. M., Strommen M. R., Nielsen T., *Polycyclic Aromat. Compd.*, **1999**, *14*(1—4), 151—160
- [ 6 ] Phouongphouang P. T., Arey J., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, *157*(2/3), 301—309
- [ 7 ] Yu H. J., *Environ. Sci. Health. C*, **2002**, *20*(2), 149—183
- [ 8 ] Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J., Zielinska B., Schuetzle D., *Atmospheric Environment.*, **1989**, *23*(12), 2679—2690
- [ 9 ] Healy R. M., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O’Shea D., Wenger J. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*(21), 11813—11820
- [ 10 ] Brister M. M., Piñero-Santiago L. E., Morel M., Arce R., Crespo-Hernández C. E., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 5086—5092
- [ 11 ] Brister M. M., Piñero-Santiago L. E., Morel M., Arce R., Crespo-Hernández C. E., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*(43), 8197—8206
- [ 12 ] Vogt R. A., Crespo-Hernández C. E., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 14100—14108
- [ 13 ] Morales-Cueto R., Esquivelzeta-Rabell M., Saucedo-Zugazagoitia J., Peon J., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*(4), 552—527
- [ 14 ] Larsen M. A., Thogersen J., Stephansen A. B., Peon J., Solling T. I., Keiding S. R., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*(1), 28—35
- [ 15 ] Fukuhara K., Kurihara M., Miyata N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(36), 8662—8666
- [ 16 ] Wolfbeis O. S., Posch W., Gübitz G., Tritthart P., *Analy. Chim. Acta*, **1983**, *147*, 405—410
- [ 17 ] Rusakowicz B., Testa A. C., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **1971**, *27*(6), 787—792
- [ 18 ] García-Berrios Z. I., Arce R., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*(14), 3652—3664
- [ 19 ] Arce R., Pion E. F., Valle C., Ágreda J., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*(41), 10294—10304
- [ 20 ] Reichardt C., Vogt R. A., Crespo-Hernández C. E., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*(22), 224518
- [ 21 ] Giussani A., *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, *10*(9), 3987—3995
- [ 22 ] Vogt R. A., Reichardt C., Crespo-Hernández C. E., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*(30), 6580—6588
- [ 23 ] Brown H. W., Pimentel G. C., *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*(4), 883—888
- [ 24 ] Chapman O. L., Heckert D. C., Reasoner J. W., Thackaberry S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*(23), 5550—5554
- [ 25 ] Roos B. O., Taylor P. R., Sigbahn P. E. M., *Chem. Phys.*, **1980**, *48*(2), 157—173
- [ 26 ] Roos B. O., *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2*, **1987**, *69*, 399—445
- [ 27 ] Andersson K., Malmqvist P. Å., Roos B. O., *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*(2), 1218—1226
- [ 28 ] Werner H. J., *Mol. Phys.*, **1996**, *89*(2), 645—661
- [ 29 ] Celani P., Werner H. J., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*(13), 5546—5557
- [ 30 ] Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*(2), 1372—1377
- [ 31 ] Barone V., Cossi M., Tomasi J., *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*(8), 3210—3221
- [ 32 ] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys.*, **1988**, *37*(2), 785—789
- [ 33 ] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M.,

Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**

[34] Werner H. J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M., *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2(2), 242—253

[35] James A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(33), 2416—2416

## Study on the Decay Dynamic of Excited State and Photodissociation Channel for 2-Nitronaphthalene<sup>†</sup>

YANG Meng, ZHANG Tengshuo, ZHENG Xuming, XUE Jiadan\*

(Department of Chemistry, School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract** Density functional theory(DFT) and complete active space self-consistent field(CASSCF) calculation methods, combination with the level of activation space(10,10), and basis set 6-31G(*d*) were used to obtain structures information of ground state, excited states, intersections and transition states for 2-nitronaphthalene(2NN) and its nitrous acid ester isomer(ISO). Multi-configurational second-order perturbation(CASPT2) method with basis set Aug-cc-PVDZ was adopted in calculating the energy of all the given structures and the Frank-Condon areas. At the same time, the potential energy surface scans along N—O bond were carried out to determine the feasibility of the dissociation for isomers. Finally, the overall picture of decay dynamics for 2NN after being excited to  $S_{1\text{-FC}}(\pi\pi^*)$  was presented based on those calculation results. The results show that the nonradiative decay pathway to  $T_1$  state of 2NN originates from  $S_{1\text{-FC}}(\pi\pi^*)$ , undergoes intersystem crossing and internal conversion through curve-crossing points of  $S_1T_3$ ,  $S_1T_2$  and  $T_2T_1$ . Thus the efficient decay channel can be:  $S_{1\text{-FC-2NN}} \rightarrow S_1T_{3\text{-MIN-2NN}}$  or  $S_1T_{2\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_{3\text{-MIN-2NN}}$  or  $T_{2\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_2T_{1\text{-MIN-2NN}} \rightarrow T_{1\text{-MIN-2NN}}$ . This pathway is the most important nonradiative decay channel for excited state decay dynamics of 2NN due to the small energy barrier and high efficiency of forming transient species of  $T_1$  state. In addition, calculation results on the potential energy surface suggest that isomerization reactions from 2NN to ISO need to overcome big energy barriers in  $S_0$ ,  $T_1$  and  $S_1$  states, respectively, which results in the pretty low efficiency of  $\text{ArO}^\bullet$  radicals.

**Keywords** 2-Nitronaphthalene; Complete active space self-consistent field(CASSCF); Decay dynamic; Isomerization; Photodissociation

(Ed.: Y, Z, S)

<sup>†</sup> Supported by the National Basic Research Program of China(No.2013CB834604), the National Natural Science of Foundation of China(Nos.21202032, 21473163) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China(No.LY16B030008).