

• 研究论文 •

用共振增强多光子电离方法研究几种含溴化合物的光解

张 秀^{*a} 张 冰^b

(^a 孝感学院物理系 孝感 432000)

(^b 中国科学院武汉物理与数学研究所 武汉 430071)

摘要 利用飞行时间质谱仪(TOF)和共振增强多光子电离(REMPI)方法, 研究了两种正一溴代烷烃(C_2H_5Br , $n-C_3H_7Br$)和溴苯(C_6H_5Br)在 234 及 267 nm 附近的光解. 测出了这几种含溴化合物在不同波长下光解产物 Br^* 和 Br 的分支比 $\frac{N(Br^*)}{N(Br)}$, 并根据从头计算结果, 解释了这几种含溴化合物光解产物的分支比随光解波长变化的趋势及几个低激发态势能面之间的关系.

关键词 共振增强多光子电离; 光解; 分支比; 含溴化合物

Investigations of Photodissociation of Some Bromides Using Resonance-enhanced Multiphoton Ionization

ZHANG, Xiu^{*a} ZHANG, Bing^b

(^a Department of Physics, Xiaogan University, Xiaogan 432000)

(^b Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract Using time-of-flight mass spectroscopy and resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) scheme, the photodissociation of two alkyl bromides (C_2H_5Br , $n-C_3H_7Br$) and bromobenzene (C_6H_5Br) near 234 and 267 nm was investigated. The branching ratios $N(Br^*)/N(Br)$ of the compounds at two wavelengths were measured, and the relationships between the branching ratio and the photolysis wavelengths and among the potential energy surfaces of the low excited states were explained based on our *ab initio* calculations.

Keywords resonance-enhanced multiphoton ionization; photodissociation; branching ratio; bromide

卤代烃是一类具有特殊气味并对人体有害的物质, 许多水源受到化工、医药等废水污染会产生卤代烃. 这种化合物上升到对流层后, 被紫外光光解会产生卤素原子, 触发一系列化学反应, 破坏臭氧分子, 导致臭氧层的消耗. 所以研究卤代烃的光解对环境保护有重要意义. 随着对大气化学反应动力学的深入研究, 已了解到溴原子对臭氧层的破坏力比氯原子还强40倍^[1~4]. 因此, 溴代烷烃等含溴化合物的光解近年来成为十分活跃的研究领域^[5,6]. 另一方面, 溴代烷烃光解研究对于光解动

力学研究具有重要的理论意义^[7~9]. 对 CH_3Br ^[10,11], CD_3Br ^[11], CF_3Br ^[12,17], $CHBr_3$ ^[13]等光解动力学的深入研究表明: 这些溴代烷烃在第一连续吸收带(A-band)的光解是直接解离. 通常认为这些分子的第一连续吸收带源于局域在 C—Br 上的 $\sigma^* \leftarrow n$ 跃迁. 根据 Mulliken 的分子轨道理论^[14,15], 这一跃迁是由三个互有重叠的带 3Q_1 , 3Q_0 和 1Q_1 , (依能量递增排序)组成, 分别来自基态 X 到 3Q_1 , 3Q_0 和 1Q_1 三个态的跃迁. 这些溴代烷烃分子的光解动力学研究表明, $^3Q_1 \leftarrow X$ 和 $^1Q_1 \leftarrow X$ 跃迁偶极矩垂直于

* E-mail: xgzhangxiu@tom.com; Tel.: 0712-2345441.

Received August 26, 2005; revised October 22, 2005; accepted December 2, 2005.

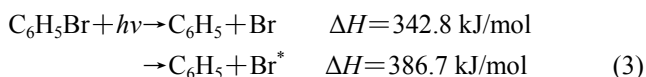
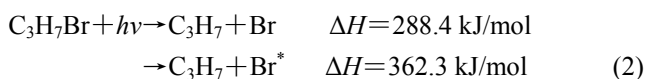
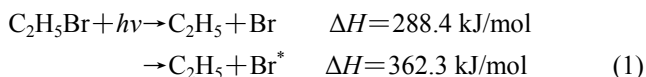
湖北省自然科学基金(No. 2004ABA092)资助项目.

C—Br 键, 其解离通道与基态溴原子 $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$ (标记为 Br) 生成相关联, 而 $^3\text{Q}_0 \leftarrow \text{X}$ 跃迁偶极矩平行于 C—Br 键, 其解离通道不仅与自旋激发态溴原子 $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ (标记为 Br^*) 生成相关联, 而且与 Br 生成也相关联, 在激发态的势能面间存在着非绝热交叉^[10-13].

溴甲烷和异溴甲烷光解研究的理论意义在于这些分子具有 C_{3v} 对称性, 可被近似地看作线性三原子分子^[16]; 再由于重卤素原子 Br 中存在很强的自旋-轨道耦合, 使产生 Br 和 Br^* 的通道易于区分; 在这样的情形下, 我们有希望获得各种产物对应的母体分子的激发态, 激发态势能面之间的相互耦合等信息, 而这些信息对化学反应动力学研究有重要的意义. Thelen 等^[17]和 Kim 等^[12]分别研究了 CF_3Br 在 193 和 234 nm 的光解. 他们指出在光解过程中, 由于零点振动或 e 对称的振动模的激发, CF_3Br 分子的对称性从 C_{3v} 降低到 C_s . 由于对称性降低, $3\text{E}(^1\text{Q}_1)$ 态分裂成 $4\text{A}'$ 和 $2\text{A}''$ 态, $2\text{E}(^3\text{Q}_1)$ 态分裂成 $2\text{A}'$ 和 $1\text{A}''$ 态, $2\text{A}_1(^3\text{Q}_0)$ 态成为 $3\text{A}'$ 态^[18]. A' 态之间存在由 Hamiltonian 中的径向项引起的避免交叉 (Avoided crossing). 这样 $4\text{A}'$ 态就绝热地与 Br^* 生成相关联, $3\text{A}'$ 态就绝热地与 Br 生成相关联.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 等正一溴代烷烃分子本身具有 C_s 对称性. 而我们对这些分子在光解过程中势能面之间的相互耦合情况, 是否存在势能面曲线交叉 (Intersection) 或避免交叉 (Avoided crossing) 等, 并不十分清楚. 另外, 有文献报道芳基卤素分子的光解机理与烷基的卤素分子有很大的不同^[19,20]. Ichinura 等^[21,22]和 Satyapal 等^[23]研究了氯苯的光解, 结果显示氯苯光解产物 Cl^* 和 Cl 的分支比 Cl^*/Cl 小于氯烷烃光解产物对应的分支比. 他们提出氯苯的三个可能光解通道: 与氯烷烃光解类似的直接解离, 预解离和高振动激发解离. 而目前我们对溴苯的光解机理却知之甚少^[24]. 因此, 我们对溴苯光解机理, 以及溴苯光解与溴代烷烃光解的比较也十分感兴趣.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 分子在第一连续带 (180~313 nm) 的吸收^[25,26]和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 分子在紫外波段 (UV) 的吸收^[24]主要导致 C—Br 键断裂, 产生自由基反应:



$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 分子的 $D_0(\text{C—Br})$ 键能都是 288.4 kJ/mol^[27], $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 分子的 $D_0(\text{C—Br})$ 键能是 342.8

kJ/mol^[28], 溴原子的自旋-轨道耦合激发能是 $E_{\text{SO}} = 43.9$ kJ/mol^[29]. 以上光解反应产物 Br^* 和 Br 的分支比 Br^*/Br , 尤其是分支比随光解波长的变化情况, 反映了在激发态势能面上光解过程的一些特性, 提供光解动力学的基本信息.

我们利用飞行时间质谱仪 (TOF-MS) 和共振增强多光子电离 (REMPI) 方法研究上述分子在 234 和 267 nm 附近的光解. 为了方便与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 比较, 我们也用同样的方法研究了 $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 的光解. 这种方法能对溴原子进行态的选择, 提供高灵敏度的定态单粒子测量. 这样, 我们就能获得高精的光解反应产物 Br^* 和 Br 的分支比 Br^*/Br , 及其随波长的变化情况. 结合从头计算 (*ab initio*) 和密度泛函计算的结果, 我们可以分析与光解有关的各个激发态之间的相互作用.

1 实验和计算

实验是在飞行时间质谱仪 (TOF-MS) 装置上完成的. TOF-MS 装置上离子透镜用三块极板, 极板上加固定电压. 另外, 在光窗出口加一个光电二极管探测光强.

实验中, 用 He 做载气, 151.5 kPa 的载气由载气管伸入样品池底部与样品混合, 混合物通过一孔径为 0.2 mm 的脉冲阀向真空室绝热膨胀形成超声分子束流. Nd: YAG 的三倍频 355 nm 的激光泵浦带有染料为 Coumarin 102 和 Coumarin 307 的染料激光器, 输出的光经 BBO 晶体倍频, 并通过四块石英 Pellin-Broca 分光镜片将基频光和 UV 光分开, 倍频前激光的光线宽为 0.03 cm^{-1} . 染料激光输出波长用 Ne 光电管的电流 (Optogalvanic, OG) 信号校准. 为了准确扫描波长, 我们将 OG 信号与实验信号同时记录, 这便于将实验扫描的波长与已知的精确光谱进行比较. UV 光通过焦距 $f = 180 \text{ mm}$ 的聚焦透镜聚焦后与分子束垂直交叉, 从后光窗出来的光用一个自制的光电二极管进行连续的能量监测, 典型的能量范围在每脉冲 0.1~1.0 mJ. 对于单色光实验, 分子先吸收一个光子发生解离, 解离后的溴原子中性碎片在同一束激光下发生态选择的 (2+1) 共振增强多光子电离. 解离电离后产生的离子由三块外径 70 mm、中心孔径 5 mm 的电极板加速聚焦, 再经过 52 cm 的自由飞行后由 MCP 倍增探测. 信号输出到 100 MHz 的数字示波器进行收集平均, 每 128 次平均采集一组数据, 再经过 RS232 接口传输到个人电脑, 数据由示波器自带的采集软件采集存储. 整个系统的时序由一台时序控制器 (Stanford Research System, DG535) 控制.

为了实现单束激光研究 Br^* 和 Br 的分支比, 分别在 234 和 267 nm 附近选择两个很相近的分别使 Br^* 和 Br

发生共振增强多光子电离(REMPI)的波长进行研究, 它们是 233.957 和 266.619 nm 的激光(2+1)共振增强多光子电离(REMPI) Br^* , 233.647 和 266.556 nm 的激光(2+1)共振增强多光子电离(REMPI) $\text{Br}^{[23]}$. 为达到最好的质量分辨, 可调节极板电压, 在排斥极、加速极电压分别为 1185, 697 V 时得到最好的质量分辨.

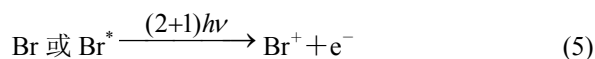
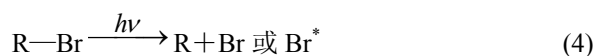
为了更好地分析实验结果, 我们对样品分子作了量子化学计算. 优化了分子在基态和几个低激发态的几何构型, 计算了分子沿解离坐标 C—Br 键长方向的势能面曲线. 所有计算都是用 Gaussian 98 软件包^[30]完成. 基态几何构型用 B3LYP/6-311++G(d,p)方法优化, 而激发态几何构型的优化使用 UTD/6-311++G(d,p)方法. 计算中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 分子的对称性限定为 C_s , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 分子的对称性限定为 C_{2v} . 势能面的计算运用沿 C—Br 键长的扫描(Scan), 即逐步改变 C—Br 键长并逐点计算势能. 基态和激发态势能面的计算分别运用 B3LYP/6-311++G(2d, 2p)和 UTD/6-311++G(2d, 2p).

2 实验结果与分析

图1是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.647 nm (Br)和 233.957 nm (Br^*)的 TOF 质谱图[(a), (b)], 以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.647 nm (Br)和 233.957 nm (Br^*)的 TOF 质谱图[(c), (d)]. 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

光解的 TOF 质谱图中, 质荷比 m/e 为 12, 26, 80 的质谱峰分别对应 C^+ , C_2H_2^+ 和 Br^+ 或 Br^{*+} . 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 光解的 TOF 质谱图中, 质荷比 m/e 为 12, 26, 38, 50, 80 的质谱峰分别对应 C^+ , C_2H_2^+ , C_3H_2^+ , C_4H_2^+ 和 Br^+ 或 Br^{*+} . 在 267 nm 光解时, 其 TOF 质谱与在 234 nm 光解时的 TOF 质谱相似, 只是强度和分辨上有点差别. 其它分子光解的 TOF 质谱图也与上述 TOF 质谱图相似, 故不多展示.

样品分子光解离产物 Br^* 和 Br 的分支比 $\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$ 的测量, 一般都是基于溴代烷烃和溴苯的相继解离和电离过程^[31]:



分支比 $\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$ 通过 Br^* 与 Br 的 TOF 质谱信号强度来测定,

$$\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})} = \kappa \frac{S(\text{Br}^*)}{S(\text{Br})} \quad (6)$$

式中 $N(X)$ 表示光解过程中产生的态选择的原子 X 的数

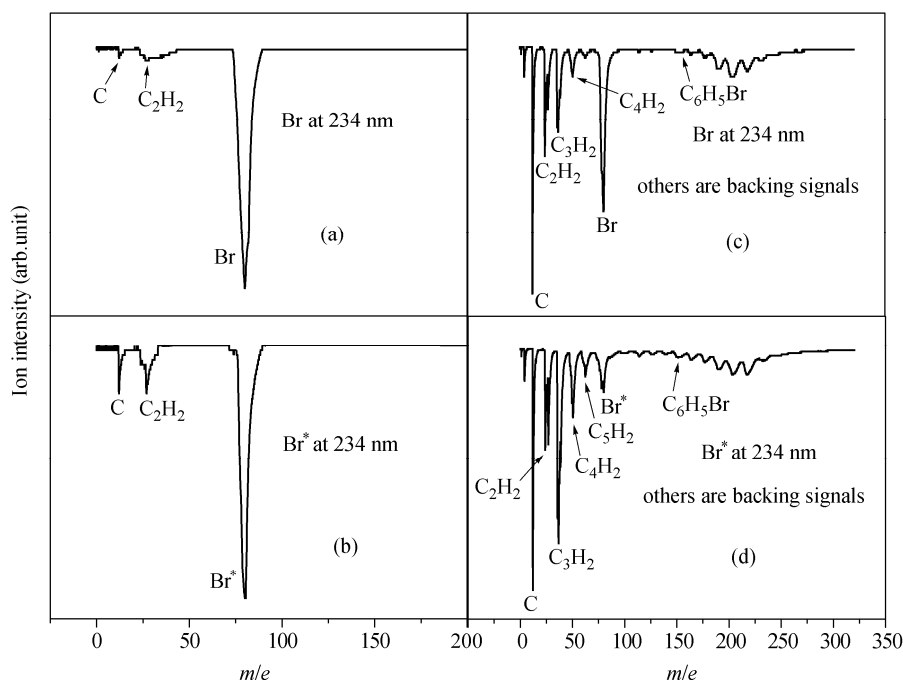


图1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的 TOF 质谱图

(a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.647 nm (Br) 的 TOF 质谱图, (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.957 nm (Br^*) 的 TOF 质谱图, (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.647 nm (Br) 的 TOF 质谱图, (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 233.957 nm (Br^*) 的 TOF 质谱图

Figure 1 Time-of-flight mass spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$

(a) Time-of-flight mass spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ at 233.647 nm (Br), (b) time-of-flight mass spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ at 233.957 nm (Br^*), (c) time-of-flight mass spectra of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ at 233.647 nm (Br), (d) time-of-flight mass spectra of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ at 233.957 nm (Br^*)

目, $S(X)$ 表示实验中测量的 X 的信号强度, κ 是一个比例常数. κ 值由 Br^* 和 Br 的相对探测效率和实验装置所决定, 在同样的实验条件下用分支比已知的样品可求出 κ 值. 我们知道 $\text{Br}_2^{[32]}$ 在 234 nm 的分支比以及 $\text{CHBr}_3^{[33]}$ 在 267 nm 的分支比, 可分别求得 κ 值为 0.32 和 0.70. 根据方程, 只要测量到信号强度的比值就可求得各分支比, 结果列于表 1 中.

根据分支比的结果, Br^* 和 Br 的相对量子产额 $\Phi(\text{Br}^*)$ 和 $\Phi(\text{Br})$ 可由方程

$$\Phi(\text{Br}^*) = \frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br}) + N(\text{Br}^*)} \quad (7)$$

$$\Phi(\text{Br}) = 1 - \Phi(\text{Br}^*) \quad (8)$$

得到, 结果也列于表 1 中.

表 1 样品分子在 234 及 267 nm 光解时的分支比及相对量子产额

Table 1 Branching ratios and relative quantum yields from the photodissociations of the molecules at 234 and 267 nm

	234 nm			267 nm		
	$\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$	$\Phi(\text{Br}^*)$	$\Phi(\text{Br})$	$\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$	$\Phi(\text{Br}^*)$	$\Phi(\text{Br})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0.400	0.286	0.714	0.511	0.338	0.662
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	0.552	0.356	0.644	0.416	0.294	0.706
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	0.748	0.428	0.572	0.518	0.341	0.659
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$	0.575	0.365	0.635	0.207	0.171	0.829
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0.062	0.058	0.942	0.192	0.161	0.839

2.1 溴乙烷光解实验结果讨论

表 1 中的结果显示: 所有样品在 234 及 267 nm 光解时, $\Phi(\text{Br}^*)$ 都比相应的 $\Phi(\text{Br})$ 要小, 即 $\Phi(\text{Br}^*) < \Phi(\text{Br})$; 光子能量增大时, 溴乙烷的 $\Phi(\text{Br}^*)$ 变小, 即 $\Phi(\text{Br}^*)_{267 \text{ nm}} > \Phi(\text{Br}^*)_{234 \text{ nm}}$, 而其它一溴代烷烃的 $\Phi(\text{Br}^*)$ 呈一上升趋势, 即 $\Phi(\text{Br}^*)_{267 \text{ nm}} < \Phi(\text{Br}^*)_{234 \text{ nm}}$. 我们先讨论溴乙烷光解实验结果. 在此之前, 我们先看看从头计算的结果. 图 2 是计算得出的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 的基态和几个低激发态的沿 C-Br 的势能曲线. 如前所述, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 属于 C_s 对称, 其 $3\text{E}(^1\text{Q}_1)$ 态分裂成 $4\text{A}'$ 和 $2\text{A}''$ 态, $2\text{E}(^3\text{Q}_1)$ 态分裂成 $2\text{A}'$ 和 $1\text{A}''$ 态, $2\text{A}_1(^3\text{Q}_0)$ 态成为 $3\text{A}'$ 态. 我们已计算出以上各态的能量, 如图 2 所示.

从表 2 我们可以看到, $2\text{A}''$ 和 $4\text{A}'$ 态, $1\text{A}''$ 和 $2\text{A}'$ 态之间的 Jahn-Teller 分裂很小, 以致我们用扫描(Scan)方法计算势能面时不能区分这些态. 我们只计算出三个势能曲线, 分别用 $^1\text{Q}_1(2\text{A}'', 4\text{A}')$, $^3\text{Q}_0(3\text{A}')$ 和 $^3\text{Q}_1(1\text{A}'', 2\text{A}')$ 表示.

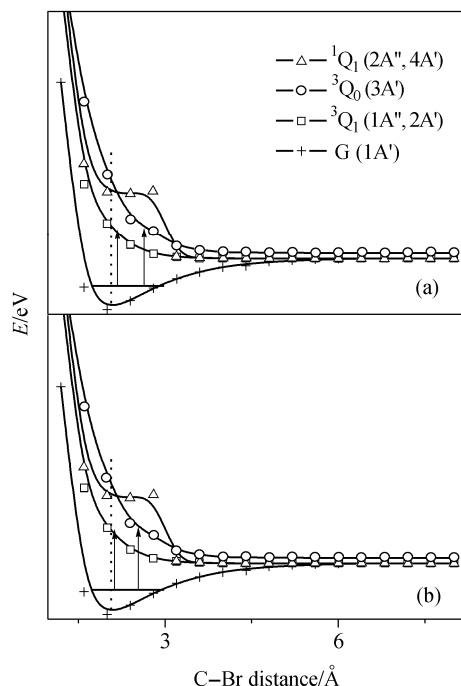


图 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 的几个低激发态的沿 C—Br 的势能曲线

水平直线表示 Franck-Condon 区, 竖直线表示从基态到激发态的跃迁. (a) 对应 267 nm, (b) 对应 234 nm

Figure 2 *Ab initio* potential energy curves along the dissociation coordinate for the lower electronic states of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

The horizontal line denotes Franck-Condon region. The vertical arrows represent transitions from the ground state to each excited states. (a) is corresponding to 267 nm, and (b) 234 nm

表 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 的几个低激发态的能量

Table 2 Excitation energies of the low-lying excited states of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

Excited state	$1\text{A}''$	$2\text{A}'$	$3\text{A}'$	$2\text{A}''$	$4\text{A}'$
Exciting energy/eV	5.89	5.92	6.14	6.83	6.89

图 2 显示, 势能面 $^1\text{Q}_1(2\text{A}'', 4\text{A}')$ 和 $^3\text{Q}_0(3\text{A}')$ 之间存在曲线交叉(Intersection), 这样 $^1\text{Q}_1(2\text{A}'', 4\text{A}')$ 和 $^3\text{Q}_1(1\text{A}'', 2\text{A}')$ 绝热地与 Br 生成相关联, $^3\text{Q}_0(3\text{A}')$ 绝热地与 Br^* 生成相对应. 同时 $^1\text{Q}_1(2\text{A}'', 4\text{A}')$ 非绝热地与 Br^* 生成相对应, $^3\text{Q}_0(3\text{A}')$ 非绝热地与 Br 生成相对应, 在图 2 中的水平直线表示 Franck-Condon 区, 是根据计算得出的基态的零点振动能(Zero-point Energy)画出的; 带箭头的竖直线表示从基态到激发态的跃迁, 是依据光子的能量画出的. 很显然, 带箭头的竖直线越靠近 Franck-Condon 区中的平衡位置(竖直虚线所示), 其代表的跃迁几率越大.

图 2 显示, 在使用的激光波段, 跃迁到 $^1\text{Q}_1(2\text{A}'', 4\text{A}')$ 的可能性都不大, 而跃迁到 $^3\text{Q}_1(1\text{A}'', 2\text{A}')$ 态的几率最大, 且 $^3\text{Q}_1(1\text{A}'', 2\text{A}')$ 态与 Br 生成是相关的. 这就说明了为什么 $\Phi(\text{Br})$ 比相应的 $\Phi(\text{Br}^*)$ 要大. 至于为什么波长从 267 nm 变到 234 nm 时, 光子的能量增加, 而 $\Phi(\text{Br}^*)$ 却反

而变小, 可能有两个方面的原因. 一方面, 比较图 2 的 (a)和(b)可以看到, 尽管波长从 267 nm 变到 234 nm 时跃迁到 $^3Q_0(3A')$ 和 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态的几率都增加了, 但在 234 nm 时从基态到 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态的跃迁, 对应 Franck-Condon 区中的平衡位置, 几率最大. 这就是说, 波长从 267 nm 变到 234 nm 时, 跃迁到 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态的几率可能增加得更多. 另一方面, 波长从 267 nm 变到 234 nm 时, 根据 Landau-Zener 模型^[34], 经曲线交叉 (Intersection)从 $^3Q_0(3A')$ 态转到 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态的几率也会增加. 这样也使 $\Phi(\text{Br})$ 增加, $\Phi(\text{Br}^*)$ 减少.

2.2 正溴丙烷光解实验结果讨论

我们同样也计算了 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的基态和几个低激发态的沿 C—Br 键的势能曲线, 得到三个激发态势能曲线, 分别标识为 $^1Q_1(2A'', 4A')$, $^3Q_0(3A')$ 和 $^3Q_1(1A'', 2A')$, 如图 3 所示. 图 3 显示, 势能面之间无曲线交叉 (intersection), $^3Q_1(1A'', 2A')$ 绝热地与 Br 生成相关联, $^3Q_0(3A')$ 绝热地与 Br^* 生成相对应. 我们计算得出 $^1Q_1(2A'', 4A')$ 态是束缚态. 为了说明这一结果, 我们分析一下溴代烷烃第一吸收带 (A-band) 的起源. 如 Mulliken 所述^[14,15], 溴代烷烃的 A 带源于电子激发 $\sigma^* \leftarrow n$. 对于正溴丙烷 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 有:

$$[\sigma^*] = C([\sigma]_{\text{C}_3\text{H}_5} - \sigma_{\text{Br}}) \quad (9)$$

$[\sigma^*]$ 是分子反键轨道的波函数, C 为波函数归一化常数, $[\sigma]_{\text{C}_3\text{H}_5}$ 和 σ_{Br} 是定域在 C—Br 键上的原子轨道. 我们考虑对于 $^1Q_1(2A'', 4A')$ 态如果原子轨道 $[\sigma]_{\text{C}_3\text{H}_5}$ 非局域化从 C—Br 键扩展到 C—C—C 链, 则源于反键轨道 $[\sigma^*]$ 的排斥力就会减小, 加上 C—Br 键上其它成键电子的结合力, 则 $^1Q_1(2A'', 4A')$ 态成为束缚态是可能的.

如同在图 2 中一样, 我们在图 3 中也画了 Franck-Condon 区、表示从基态到激发态跃迁的带箭头的竖直线. 同样的分析表明无论在 234 nm 还是在 267 nm, 都是跃迁到 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态的几率较大, 而 $^3Q_1(1A'', 2A')$ 态是与 Br 生成相关的, 所以 $\Phi(\text{Br})$ 比相应的 $\Phi(\text{Br}^*)$ 要大. 比较图 3 中的(a)和(b)明显地看到, 当激光波长从 267 nm 变到 234 nm 时, 跃迁到 $^3Q_0(3A')$ 态的几率相对增加更多, 所以 $\Phi(\text{Br}^*)$ 变大, 即 $\Phi(\text{Br}^*)_{267\text{ nm}} < \Phi(\text{Br}^*)_{234\text{ nm}}$. 至于 $2A'$ 态和 $3A'$ 态之间是否存在避免交叉 (Avoided crossing), 单纯的共振增强多光子电离 (REMPI) 实验不能给出答案, 需要通过离子速度影像实验来解决.

2.3 溴苯光解实验结果讨论

表 1 显示溴苯光解产物 Br^* 和 Br 的分支比 $\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$

比溴代烷烃的分支比小. 这一结果可用两种分子有不同的光解离机理来解释. 溴代烷烃的光解离是由于 C—Br

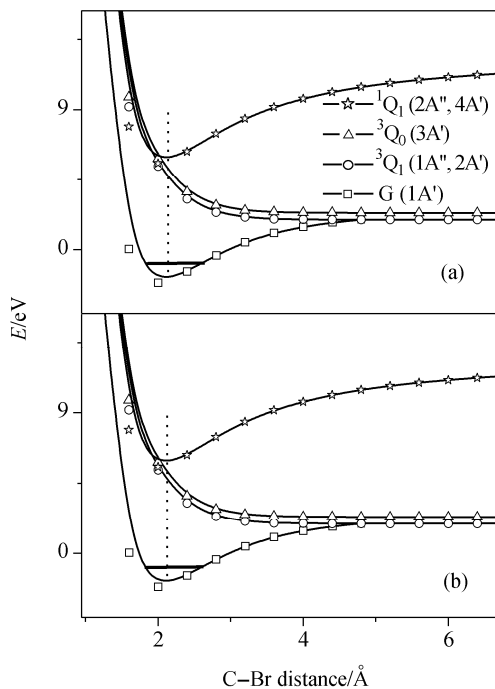


图 3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的几个低激发态的沿 C—Br 的势能曲线

水平直线表示 Franck-Condon 区, 竖直线表示从基态到激发态的跃迁. (a) 对应 267 nm, (b) 对应 234 nm.

Figure 3 *Ab initio* potential energy curves along the dissociation coordinate for the lower electronic states of $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$

The horizontal line denotes Franck-Condon region. The vertical arrows represent transitions from the ground state to each excited states. (a) is corresponding to 267 nm, and (b) 234 nm

键上的非成键电子跃迁到反键轨道形成 (n, σ^*) 排斥态, 是直接解离, 所以产生较多的 Br^* . 溴苯的解离机理是苯环上的 π 电子跃迁到反键轨道形成 $(\pi\pi^*)$ 态, 然后由于振动态与电子态的耦合, 振动弛豫到排斥态而解离, 是预解离机制. 这样由苯环弛豫到 C—Br 键的能量相对于直接吸收光子获得的能量要少一些, 当然 Br^* 的量子产额就小一些^[35-42].

另外, 表 1 还显示, 同溴乙烷一样, 光子能量增大时, 溴苯的 $\Phi(\text{Br}^*)$ 也变小, 即 $\Phi(\text{Br}^*)_{267\text{ nm}} > \Phi(\text{Br}^*)_{234\text{ nm}}$. 为了解释溴苯光解离分支比随波长的变化和光解离机制, 我们计算了溴苯的基态和几个激发态的势能曲线, 如图 4 所示. 考察了溴苯的基态和几个激发态的势能曲线后, 我们提出溴苯的光解离机理: 溴苯受激光辐射后, 跃迁到 $(\pi\pi^*)$ 电子组态的 S_1, S_2 态, 然后耦合到 (n, σ^*) 电子组态的单重排斥态 S_3 和三重排斥态 T_3 而解离, 分别产生 Br^* 和 Br; 直接激发到单重排斥态 S_3 和三重排斥态 T_3 从而直接解离则需要很高的能量; 光子能量较大时, 会激发到 S_3 势能面的波谷处, 难以解离, 所以产生较少的 Br^* . 由此解释了 $\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$ 随波长变短而减少.

3 小结

利用飞行时间质谱仪(TOF)和共振增强多光子电离(REMPI)方法, 研究了两种正一溴代烷烃($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$)和溴苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)在 234 及 267 nm 附近的光解. 得到了这两种溴代烷烃和溴苯在不同波长下光解产物 Br^* 和 Br 的分支比 $\frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br})}$ 及相应的相对量子产额 $\Phi(\text{Br}^*)$ 和 $\Phi(\text{Br})$. 发现这两种正一溴代烷烃和溴苯在选定的波长区域光解时, 基态 Br 是解离过程的主要产物. 对于这两种正一溴代烷烃而言, 这可能是由于跃迁到 $^3\text{Q}_1$ 态的几率比较大, 而溴苯则有不同解离机理. 还发现随着光子能量的增加, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的光解产物 Br^* 的相对量子产额 $\Phi(\text{Br}^*)$ 增大, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的光解产物 Br^* 的相对量子产额 $\Phi(\text{Br}^*)$ 反而减小. 结合势能面的计算, 解释了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的实验结果, 并提出了一种可能的溴苯的光解离机理, 解释了溴苯的实验结果.

References

- Barrie, L. A.; Bottenheim, J. W.; Schnell, R. C.; Crutzen, P. J.; Rasamussen, R. A. *Nature (London)* **1988**, 334, 138.
- Anderson, J. G.; Toohey, D. W.; Brune, W. H. *Science* **1991**, 251, 39.
- Wofsy, S. C.; McElroy, M. B.; Yung, Y. L. *Geophys. Res. Lett.* **1975**, 2, 215.
- Foster, K. L.; Plastring, R. A.; Bottenheim, J. W.; Sheps, P. B.; Finlayson-Pitts, B. J.; Spicer, C. W. *Science* **2001**, 291, 471.
- Ji, L.; Tang, Y.; Zhu, R.-S.; Tang, B.-F.; Zhang, S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1211 (in Chinese). (姬磊, 唐颖, 朱荣淑, 唐碧峰, 张嵩, 化学学报, **2004**, 62, 1211.)
- Zhu, R.-S.; Zhang, S.; Tang, Y.; Wang, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1080 (in Chinese). (朱荣淑, 张嵩, 唐颖, 王艳梅, 化学学报, **2004**, 62, 1080.)
- Lao, K. Q.; Person, M. D.; Xayariboun, P.; Butler, L. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 823.
- Gougousi, T.; Samartzis, P. C.; Kitsopoulos, T. N. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5742.
- Jung, Y. J.; Park, M. S.; Kim, Y. S.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4005.
- Gougousi, T.; Samartzis, P. C.; Kitsopoulos, T. N. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5742.
- Hess, W. P.; Chandler, D. W.; Thoman, J. W. Jr. *Chem. Phys.* **1992**, 163, 277.
- Kim, T. K.; Park, M. S.; Lee, K. W.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10745.
- Xu, D. D.; Francisco, J. S.; Jackson, M. J. *Chem. Phys.* **2002**, 117, 2578.
- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 382.
- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 513.
- Shapiro, M.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1980**, 78, 3810.
- Thelen, M. A.; Felder, P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 204, 135.
- McGivern, W. S.; Li, R.; Zou, P.; North, S. W. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 5771.
- Dzvonik, M.; Yang, S.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 4408.
- Freedman, A.; Yang, S. C.; Kawasaki, M.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1028.
- Ichimura, T.; Mori, Y.; Shinohara, H.; Nishi, N. *Chem. Phys.* **1994**, 189, 117.
- Ichimura, T.; Mori, Y.; Shinohara, H.; Nishi, N. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 835.
- Satyapal, S.; Tasaki, S.; Bersohn, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 203, 349.
- Zhang, H.; Zhu, R. S.; Wang, G. J.; Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.* **1998**, 110, 2922.
- Jung, K. H.; Yoo, H. S.; Hwang, J. S. *J. Photochem.* **1983**, 23, 289.
- Giuliani, A.; Tollet, F. M.; Delwiche, J.; Mason, N. J.; Jones, N. C.; Gingell, J. M.; Walker, I. C.; H-Franskin, M.-J. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6285.
- Kerr, J. A. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 465.
- Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co., Cleveland, **1972**, pp. 27~31.
- Arepalli, S.; Presser, N.; Robie, D.; Gordon, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 117, 64.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; et al., *Gaussian 98*, Revision A. 3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Jiang, Y. G.; Giorgi-Arnazzi, M. R.; Bernstein, R. B. *Chem. Phys.* **1986**, 106, 171.
- Jee, Y. J.; Jung, Y. J.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 9739.
- Xu, D. D.; Francisco, J. S.; Jackson, M. J. *Chem. Phys.* **2002**, 117, 2578.
- Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Quantum Mechanics*, 3, Pergamon, New York, **1977**, p. 247.
- Zhang, H.; Zhu, R. S.; Wang, G. J.; Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.* **1998**, 110, 2922.
- Kadi, M.; Davidsson, J.; Tarnovsky, A. N.; Rasmusson, M.; Akesson, E. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 350, 93.
- Rasmusson, M.; Lindh, R.; Lascoux, N.; Tarnovsky, A. N.; Kadi, M.; Kühn, O.; Sundtrom, V.; Akesson, E. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 759.
- Chen, P. Y.; Zhong, D.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 337, 399.
- Satyapal, S.; Tasaki, S.; Bersohn, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 203, 349.
- Dzvonik, M.; Yang, S.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 4408.
- Freedman, A.; Yang, S. C.; Kawasaki, M.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1028.
- Ichimura, T.; Mori, Y.; Shinohara, H.; Nishi, N. *Chem. Phys.* **1994**, 189, 117.

(A0508262 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)