

В.Я. Артюхов, Н.А. Зверева, И.И. Ипполитов, А.Ф. Терпугова

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СОСТОЯНИЯ S_2

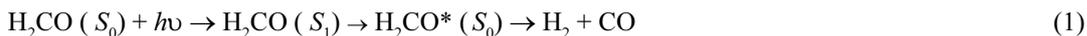
Нижнее возбужденное синглетное состояние S_1 формальдегида, ацетальдегида и радикальная диссоциация этих альдегидов являлись объектом теоретического исследования данной работы. Для исследования фотодиссоциации в состоянии S_1 был использован метод *ab initio*. С учетом энергии нулевых колебаний определены активационные барьеры 66,9 ккал/моль для формальдегида и 56,5 ккал/моль для ацетальдегида. Проведен анализ диссоционных механизмов при возбуждении нижних синглетных состояний S_1 и S_2 , основываясь на рассчитанных константах скоростей фотодиссоциации и интеркомбинационной конверсии, а также особенностях потенциальных поверхностей рассматриваемых альдегидов.

Рассмотрена возможность применения метода спектроскопии фотофрагментов для детектирования альдегидов в их смеси. На основе рассчитанных констант скоростей диссоциации K_d и факторов Франка–Кондона проведена оценка изменения сигнала флуоресценции $\text{CHO}(^2\Pi) \rightarrow \text{CHO}(^2A') + h\nu$ при варьировании фотолитической длины волны.

Введение

Альдегиды играют важную роль в фотохимии атмосферных загрязнений. С одной стороны, они непосредственно присутствуют в антропогенных выбросах в атмосферу, а с другой – являются продуктами фотохимических реакций. Процессы фотодиссоциации альдегидов составляют существенный источник радикальных и молекулярных продуктов распада. Простейшие альдегиды – формальдегид H_2CO и ацетальдегид CH_3CHO являются с этой точки зрения повышенным объектом внимания исследователей [1–3, 16, 17].

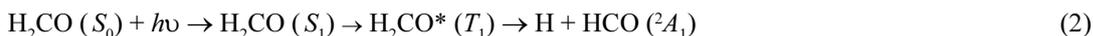
В [1] выполнен детальный теоретический анализ процессов диссоциации формальдегида на потенциальной поверхности S_0 . Согласно этой работе диссоциация формальдегида на молекулярные продукты осуществляется по схеме



Процесс (1) протекает через энергетический барьер на поверхности S_0 , высота которого найдена $\Delta S_0^\ddagger = 87$ ккал/моль (3,79 эВ; 30537 cm^{-1}). При этом в указанную величину включена энергия нулевых колебаний.

В [16] приведено экспериментальное значение активационного барьера $\Delta S_0^\ddagger = (78–81)$ ккал/моль и расчетное с учетом энергии нулевых колебаний 81,4 ккал/моль. Это значение активационной энергии находится в хорошем согласии с экспериментальной оценкой.

Процесс распада на радикальные продукты осуществляется по схеме



Для этой реакции в [1] приведена высота барьера $\Delta T_1^\ddagger = 96,7$ ккал/моль (4,21 эВ; 33942 cm^{-1}). Отмечена возможность радикальной диссоциации в состоянии S_0 без образования переходного состояния (87,5 ккал/моль; 3,79 эВ; 30600 cm^{-1}) и внутримолекулярной перестройки в гидроксикарбен (89 ккал/моль; 3,85 эВ; 31000 cm^{-1}).

В [17] приводится экспериментальное значение для активационного барьера $\Delta T_1^\ddagger = (90–93)$ ккал/моль. В этой работе рассматривается диссоционный механизм триплета формальдегида. Ранее считалось, что скорость интеркомбинационной конверсии мала по

сравнению с $S_1 \rightarrow S_0$ релаксаций (или радикальный путь реакции на поверхности S_0) и, следовательно, T_1 механизм не важен. В [17] показано, что барьер для T_1 является результатом пересечения трех электронных состояний: $(n \rightarrow \pi^*)$, $(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $[n(\sigma) \rightarrow \sigma^*]$. Это пересечение описывается в терминах плоского и неплюского триплетного состояния. Изменение геометрии молекулы ведет к понижению симметрии и приводит к взаимодействию 3-х состояний и появлению новых пересечений нижних триплетных состояний.

В [2] аналогичные расчеты выполнены для ацетальдегида CH_3CHO . Для барьера молекулярной диссоциации на CH_4 и CO найдена величина $\Delta S_0^\ddagger = 84,4$ ккал/моль (3,67 эВ; 29624 cm^{-1}), для радикальной диссоциации на CH_3 и HCO (2A_1) $\Delta T_1^\ddagger = 89,1$ ккал/моль (3,88 эВ; 31274 cm^{-1}).

1. Фотодиссоциация альдегидов при возбуждении состояния S_1

Приведенные выше оценки позволяют прогнозировать процессы распада H_2CO и CH_3CHO при возбуждении состояния S_1 . Отметим, что при возбуждении нулевого колебательного состояния S_1 для формальдегида (80,6 ккал/моль; 3,51 эВ; 28290 cm^{-1}) и ацетальдегида (82,5 ккал/моль; 3,59 эВ; 28597 cm^{-1}) процессы распада маловероятны, поскольку для ацетальдегида барьеры для различных каналов реакций превышают указанную величину, для формальдегида $\Delta S_0^\ddagger = (78-81)$ ккал/моль, $\Delta S_1 = 80,6$ ккал/моль, а ΔT_1^\ddagger превышает ΔS_1 .

По мере возбуждения более высоколежащих колебательных уровней должны последовательно включаться процессы распада на молекулярные продукты в состоянии S_0 , распад на радикалы в этом состоянии, внутримолекулярной перестройки, распада на радикалы в состоянии T_1 .

Имеющиеся экспериментальные данные в целом подтверждают такую последовательность [4–7]. Однако имеется недвусмысленное свидетельство того, что процессы диссоциации могут достаточно эффективно протекать из состояний, энергии которых лежат ниже барьера, т.е. за счет туннельного эффекта [4, 6].

Рассмотренные выше процессы протекают после первичного акта – оптического возбуждения одного из ровибронных уровней состояния S_1 и последующей безызлучательной передачи энергии возбуждения в состояния S_0 и T_1 по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии.

Мы попытались оценить возможность передачи энергии безызлучательным путем для S_1 и T_1 электронных состояний с помощью полуэмпирической теории INDO/CL [14]. Расчет констант интеркомбинационной конверсии для формальдегида и ацетальдегида при изменении геометрии молекулы при переходах $S_0 \rightarrow T_1$ и $S_0 \rightarrow S_1$ дал следующие величины:

$$\text{формальдегид } K_{S_1 T_1} = 2,2 \cdot 10^6, K_{S_1 T_1^\ddagger} = 6,5 \cdot 10^6,$$

$$\text{ацетальдегид } K_{S_1 T_1} = 2,7 \cdot 10^8, K_{S_1 T_1^\ddagger} = 6,1 \cdot 10^8.$$

Для равновесной геометрии S_0 эти константы равны нулю.

Эти расчеты нельзя отнести к достаточно точным, так как в их основе лежит полуэмпирическая теория. Но они дают качественную картину влияния геометрии на спин-орбитальное взаимодействие. Совершенно ясно, что изменение геометрии, понижение симметрии молекулы приводит к возрастанию константы интеркомбинационной конверсии на несколько порядков. Следовательно, при возбуждении S_1 немаловажную роль играет диссоционный механизм на поверхности T_1 .

С точки зрения разработки оптических методов диагностики определенного вида альдегида в их смеси представляется предпочтительной реакция радикального распада, поскольку формильный радикал $\text{HCO}({}^2A')$ может быть эффективно зарегистрирован методом индуцированной лазером флуоресценции [8].

2. Фотодиссоциация альдегидов при возбуждении состояния S_2

Образование формильного радикала в первом возбужденном электронном состоянии $\text{HCO}({}^2\Pi)$ позволит осуществить пассивную регистрацию следующей за радиационным распа-

дом этого состояния флуоресценции. Согласно [1, 2] энергия продуктов радикального распада $\text{H}(^2\text{S}) + \text{HCO}(^2\Pi)$ для формальдегида соответствует 113,5 ккал/моль (4,93 эВ; 39838 cm^{-1}) и для ацетальдегида $\text{CH}_3(^2\text{A}'_2) + \text{HCO}(^2\Pi)$ 102 ккал/моль (4,43 эВ, 35801 cm^{-1}).

Исходя из этих величин, барьеры для реакций с образованием $\text{HCO}(^2\Pi)$ необходимо искать на поверхностях S_1 . Нами были вычислены сечения потенциальных поверхностей $\text{H}_2\text{CO}(S_1)$ и $\text{CH}_3\text{CHO}(S_1)$ вдоль координат реакций, в качестве которых были приняты длины связей $R_{\text{C-H}}$ для формальдегида и $R_{\text{C-C}}$ для ацетальдегида. Расчеты проводились по программе MONSTERGAUSS с использованием базиса 6-31G*, удовлетворительно описывающего особенности потенциальных поверхностей. Оптимизация фрагментов при варьировании $R_{\text{C-H}}$ и $R_{\text{C-C}}$ не проводилась. Полученные таким образом кривые представлены на рис. 1 (H_2CO) и рис. 2 (CH_3CHO). Из рисунков видно, что для $R_{\text{C-H}} = 1,8 \text{ \AA}$ и $R_{\text{C-C}} = 2,2 \text{ \AA}$ существуют переходные состояния для формальдегида и ацетальдегида соответственно. Высота активационного барьера ΔS_1^\ddagger для H_2CO составляет 71 ккал/моль без учета нулевых колебаний и 66,9 ккал/моль с учетом нулевых колебаний. Для CH_3CHO эти величины составляют 65,5 и 56,5 ккал/моль соответственно. Изложенные выше численные результаты представлены в виде диаграмм на рис. 3 (H_2CO) и рис. 4 (CH_3CHO). Из диаграмм следует, что при возбуждении состояния S_2 и последующей конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ энергетически разрешен канал распада с образованием $\text{CHO}(^2\Pi)$ и последующей реакцией радиационного распада

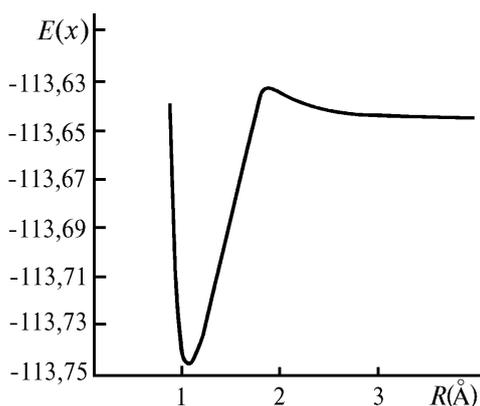


Рис. 1. Потенциальная кривая формальдегида в электронном состоянии S_1 при растяжении связи C-H

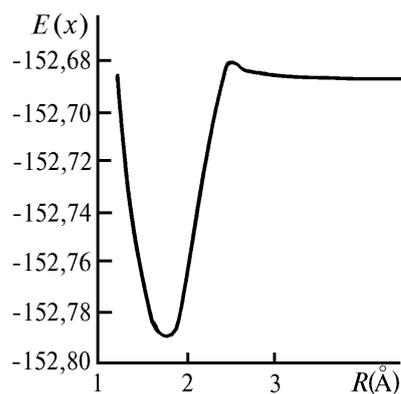


Рис. 2. Потенциальная кривая ацетальдегида в электронном состоянии S_1 при растяжении связи C-C

Рассмотрим теперь ситуацию, когда в анализируемом объеме газовой смеси присутствуют микропримеси формальдегида и ацетальдегида, которые необходимо обнаружить. Для этой цели можно воспользоваться тем обстоятельством, что состояние S_2 формальдегида лежит несколько выше состояния S_2 ацетальдегида (163 и 156 ккал/моль соответственно: данные работы [9]). Тогда возбуждение нулевого колебательного уровня ацетальдегида ($\lambda \approx 182 \text{ nm}$) и последующая внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ могут приводить к образованию перевозбужденных по отношению к барьеру S_1^\ddagger молекул, их последующей диссоциации по каналу, в котором образуются радикалы $\text{HCO}(^2\Pi)$. Последние могут испытывать радиационный распад по реакции (3), и может быть зарегистрирован флуоресцентный сигнал на частоте ν' . При этом в смеси будут возбуждаться также молекулы формальдегида за счет переходов в высоковозбужденные колебательные уровни состояния S_1 , однако вероятность таких переходов мала в соответствии с принципом Франка-Кондона. Если теперь уменьшить фотолитическую длину волны до $\lambda = 175 \text{ nm}$, то включается новый процесс: возбуждение состояния S_2 формальдегида.

При этом детектируемый сигнал на частоте ν' должен скачкообразно возрасти. Степень такого роста оценим, вычислив скорости диссоциации для H_2CO и CH_3CHO в полуклассическом приближении теории РРКМ [10].

$$K(E) = c L \left(\sum_{i=1}^s \nu_i \right) / \left(\sum_{i=1}^{s-1} \nu'_i \right) \left(\frac{E - \Delta S_1^\ddagger}{E} \right)^{s-1}, \quad (4)$$

где ν_i и ν'_i – колебательные частоты молекулы и активированного комплекса в состоянии S_1 ; E – энергия возбуждения, отсчитываемая от нулевого колебательного уровня состояния S_1 ; s – число колебательных степеней свободы; c – скорость света. В вычислениях были использованы данные по колебательным частотам H_2CO из работы [1] и CH_3CHO из [11]. Результаты расчета $K(E)$ приведены на рис. 5. Обозначим через W^Φ и W^a скорости радиационного возбуждения состояния S_2 для формальдегида и ацетальдегида и через K^Φ и K^a – скорости распада этого состояния с образованием $\text{CHO}(\text{P})$. Тогда степень изменения флуоресценции на частоте ν' будет пропорциональна отношению

$$\frac{W^a(175) K^a(175) + W^\Phi(175) K^\Phi(175)}{W^a(182) K^a(182) + W^\Phi(182) K^\Phi(182)}. \quad (5)$$

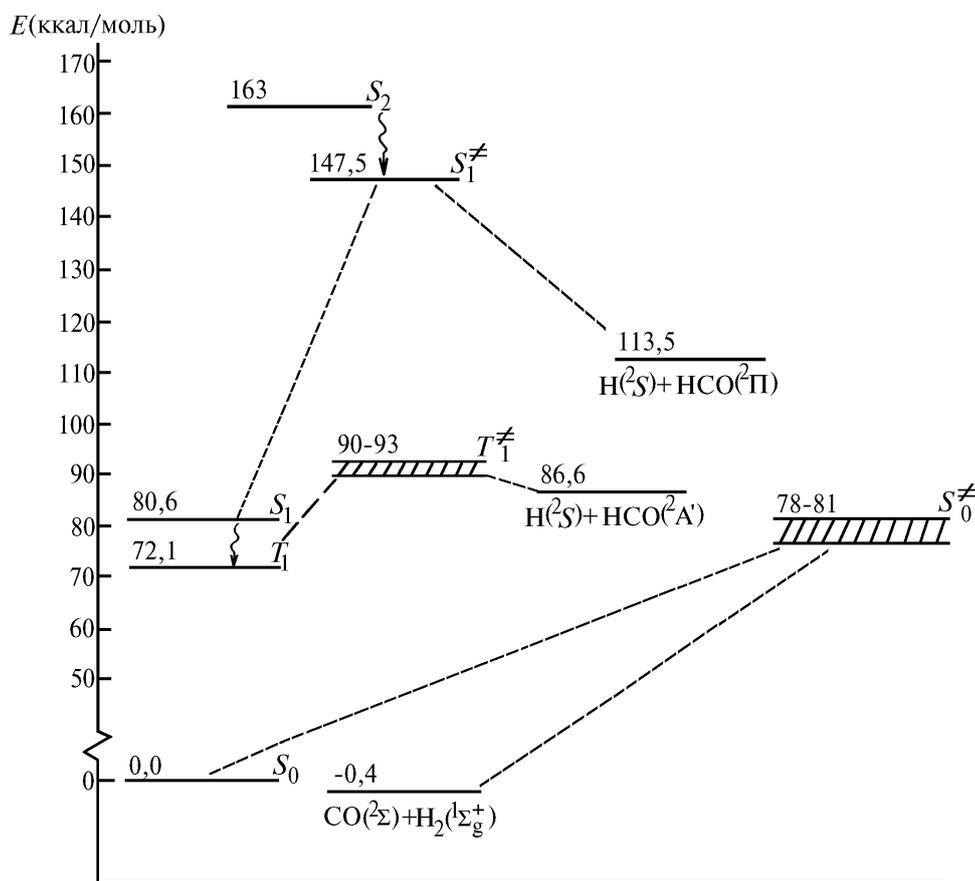


Рис. 3. Схема энергетических уровней и барьеров диссоциации для формальдегида

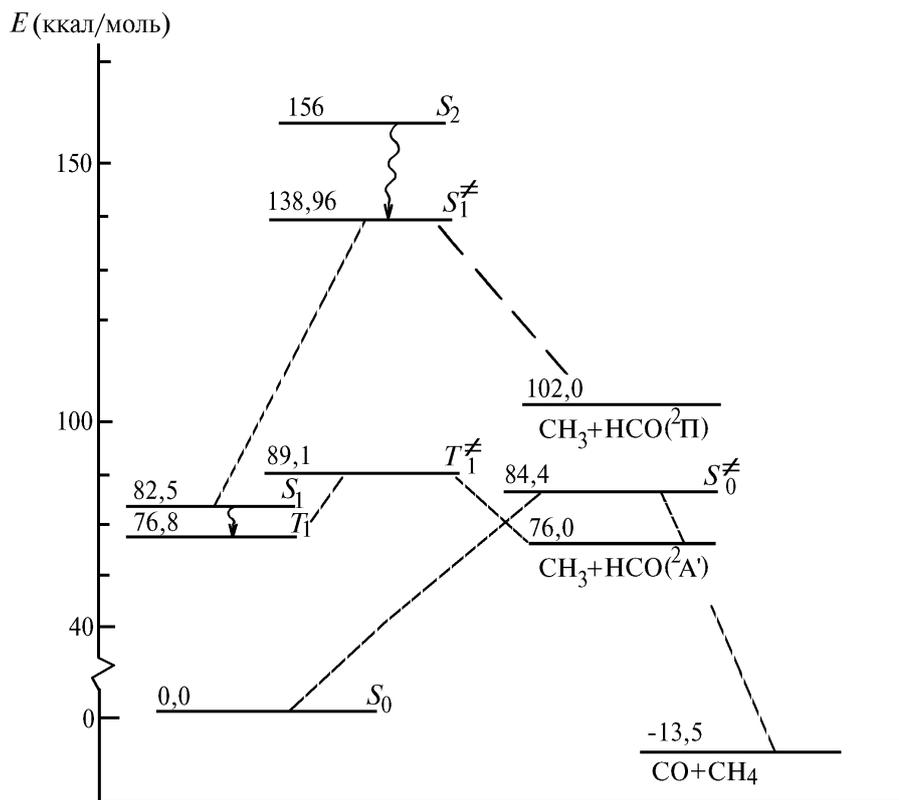


Рис. 4. Схема энергетических уровней и барьеров диссоциации для ацетальдегида

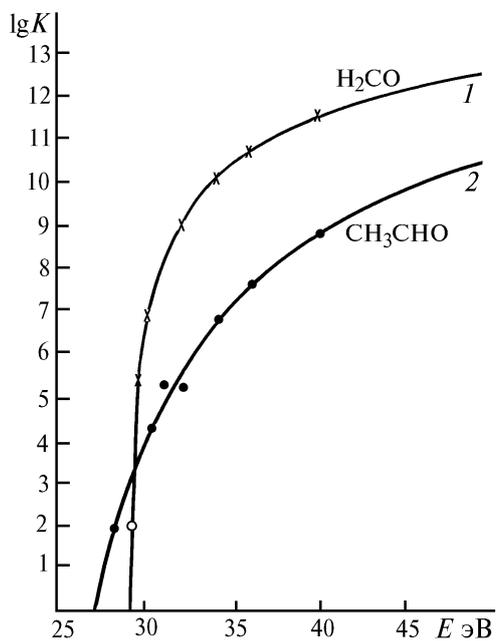


Рис. 5. Зависимость константы скорости фотодиссоциации $RCON + h\nu \rightarrow R + CON$ для формальдегида (1) и ацетальдегида (2) от энергии возбуждения

Из рис. 3, 4, 5 следует

$$K^a(175) \sim 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}, \quad K^b(175) \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1},$$

$$K^a(182) \sim 10^6 \text{ с}^{-1}, \quad K^b(182) \sim 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Известно, что скорость радиационного перехода между двумя ровибронными уровнями пропорциональна фактору Франка–Кондона F . Для оценки последнего воспользуемся приближенным выражением [12]

$$F_{0 \rightarrow n} = | \langle 0 | n \rangle |^2 = y^n (n!)^{-1} \exp(-y), \quad (6)$$

где n – номер колебательного уровня гармонического осциллятора в верхнем электронном состоянии; $y = \mu \omega \Delta^2 / 2 \hbar$; ω – частота колебаний осциллятора; μ – приведенная масса; $\Delta = R_0 - R'_0$ – изменение положения равновесия 0–0 перехода между состояниями S_0 и S_2 ацетальдегида ($\lambda = 182$ нм). Величина Δ (изменение длины C–C-связи при переходе) составляет всего лишь 0,024 ат.ед. [13], так что $F_{0 \rightarrow 0}^a(182) \simeq 1$.

Для формальдегида эта длина волны попадает в область возбужденных колебательных уровней состояния S_1 . Для антисимметричных колебаний C–H-связей частота изменяется от 2843,4 см⁻¹ в состоянии S_0 до 2986 см⁻¹ в состоянии S_1 . Следовательно, излучение с длиной волны 182 нм будет возбуждать в формальдегиде колебание с квантовым числом $n \approx 9$. Если учесть, что изменение длин C–H-связей при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ $\Delta \simeq 0,01$ ат.ед., то из (6) следует, что $F_{0 \rightarrow 9}^\phi(182) \approx 0$. Если теперь возбуждается 0 \rightarrow 0 переход между состояниями $S_0 \rightarrow S_2$ формальдегида ($\lambda = 175$ нм), то $F_{0 \rightarrow 0}^\phi(182) \approx 1$. В ацетальдегиде эта длина волны возбуждает колебание C–C-связи с частотой 1055 см⁻¹ [13] и колебательным квантовым числом $n \simeq 2$. Для этого перехода $F_{0 \rightarrow 2}^a(175) \simeq 2,25 \cdot 10^{-6} \sim 0$. Тогда соотношение (5) примет вид

$$\frac{f^\phi K^\phi(175)}{f^a K^a(182)} \simeq 5 \cdot 10^4 f^\phi / f^a = 5 \cdot 10^4 \cdot 0,889 / 0,427 = 1,145 \cdot 10^4,$$

где f^ϕ, f^a – силы осцилляторов электронных переходов $S_0 \rightarrow S_2$ для формальдегида и ацетальдегида. Существенное различие в сигналах флуоресценции для двух рассмотренных значений фотолитической длины волны позволяет определять концентрацию каждого из альдегидов, если воспользоваться выражениями, связывающими мощность сигнала флуоресценции с концентрацией молекул в состоянии S_0 [15].

Получение результатов, изложенных в данной статье, стало возможным частично благодаря персональному гранту молодых ученых из специального фонда Российской Федерации на 1993 г.

1. Goddard J.D., Schaefer H.F. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 11. P. 5117–5134.
2. Yadav J.S., Goddard J.D. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 5. P. 2682–2690.
3. Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1993. N 3. С. 121–122.
4. Dai H.-L., Field R.W., Kinsey J.L. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 3. P. 1606–1607.
5. Cheng C., Ho P., Moore C.B., Zughul M.B. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 2. P. 296–300.
6. Horowitz A., Calvert J.G. // Int. J. Chem. Kinet. 1978. N 10. H. 713–720.
7. Stoeckel F., Schuh M., Goldstein N., Atkinson G.H. // Chem. Phys. 1985. V. 95. N 1. P. 135–144.
8. Stone V.M., Noble M., Lee F. // Chem. Phys. Lett. 1985 V. 118. N 1. P. 83–87.
9. Свердлова О.В. // Электронные спектры в физической химии. Л.: Химия, 1973. 248 с.
10. Робинсон П., Холбрук К. / Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.
11. Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 1. С. 67–73.
12. Майер Г.В., Данилова В.И. / Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 218 с.
13. Crighton J.S., Bell S. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 112. N 2. P. 285–303.
14. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. N 11. С. 96–100.
15. Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1992. N 9. С. 86–87.
16. Scuseria G.E., Schaefer H.F. III // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 7. P. 3629–3636.
17. Yates B.F., Yamaguchi Y., Schaefer H.F. III // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 12. P. 8798–8807.

V. Ya Artyukhov, N.A. Zvereva, I.I. Ippolitov, A.F. Terpugova. **Photodissociation of Formaldehyde and Acetaldehyde via Photoexcitation of the S_2 State.**

The subject of this theoretical study is the low excited singlet state S_1 of formaldehyde and acetaldehyde and their radical dissociation $RCHO + h\nu \rightarrow R + HCO (^2\Pi)$. Investigation of the dissociation from the state S_1 is carried out using ab initio method. The activation barriers determined for formaldehyde and acetaldehyde molecules with the correction for zero-point vibrational energy are 66,9 and 56,5 kcal/mole, respectively. The analysis of the dissociation mechanisms from the excited singlet states, S_1 and S_2 , has been done based on calculated values of the photodissociation rates and rates of intercombination conversion for these molecules. Peculiarities of the potential surfaces of these aldehydes have also been taken into account.

A possibility of using the spectroscopy of photofragments to identification of the aldehydes in their mixtures is studied. Based on calculated constants of the dissociation K_d -rate and Frank-Condon factors the variation of the fluorescence signal is estimated as a function of the photolithic wavelength in the reaction $CHO (^2\Pi) \rightarrow CHO (^2A') + h\nu$.