

复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  光诱导反应\*胡义华 张兴初 武华 王小涓<sup>1</sup> 陈丽 刘海川<sup>2</sup> 杨世和<sup>2</sup>(广东工业大学应用物理学院, <sup>1</sup>继续教育学院, 广州 510090; <sup>2</sup>香港科技大学化学系, 香港, 九龙)

**摘要** 观察了复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在 230~440 nm 范围的光解离光谱. 在此波段内的复合物光诱导产物的质谱显示, 存在着非反应猝灭产物  $\text{Mg}^+$  和反应产物  $\text{Mg}^+\text{NC}$ 、 $\text{Mg}^+\text{NCS}$ . 反应产物来源于 S-C 化学键的断裂. 复合物的光解离光谱由两个对应于原子  $\text{Mg}^+(3^2P \leftarrow 3^2S)$  跃迁的宽峰构成. 由量化计算中的 CIS 方法所获得的吸收谱理论值与实验值吻合较好.

**关键词:** 金属离子-分子复合物, 激光光解, 飞行时间质谱

**中图分类号:** O644

近年来, 人们对  $\text{Mg}^+$  离子与含 N 或 O 的有机分子形成的复合物的光解离给予一定的关注<sup>[1-5]</sup>. 由于 N 或 O 具有较强的电负性, 在这类复合物中,  $\text{Mg}^+$  总是成键于 N 或 O 上. 另外, 这类复合物在成键时, 除了静电作用外, 常常还存在着共价的成分, 其机理是有机分子中的 N 或 O 贡献出“lone-pair”电子到  $\text{Mg}^+$  的 *sp* 杂化空轨道上, 导致了共价作用的存在. 文献 [6] 报道了同时含 N 和 O 的有机分子  $\text{OCNC}_2\text{H}_5$  与  $\text{Mg}^+$  离子形成的复合物  $\text{Mg}^+\text{-OCNC}_2\text{H}_5$  的光诱导反应的实验结果, 发现该复合物的光化学反应存在三个离子产物通道, 即  $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Mg}^+\text{OCN}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , 但  $\text{Mg}^+\text{OCN}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$  产物仅在涉及  $\text{Mg}^+$ -based 跃迁的 ( $3P_z \leftarrow 3S$ ) 电子态上出现. 复合物从头算的结果显示存在两种异构体, 一是  $\text{Mg}^+$  连接于 O 原子上的构型; 另一个是  $\text{Mg}^+$  连接于 N 原子的构型. 前者的能量比后者低 0.53 eV, 但光解离光谱和产物形成机理分析表明, 实验中仅存在  $\text{Mg}^+$  成键于 O 原子上复合物. 我们对比研究了复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSC}_2\text{H}_5$  和  $\text{Mg}^+\text{-SCNC}_2\text{H}_5$  光诱导反应<sup>[7]</sup>, 发现两者反应通道有明显的不同, 并且它们也与复合物  $\text{Mg}^+\text{-OCNC}_2\text{H}_5$  光诱导反应有很大的差异. 本文进一步考察了复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在 230~440 nm 波段范围的光诱导反应. 对于进一步加深理解功能团  $\text{NCX}$  ( $X=\text{O}, \text{S}$ )、 $\text{R}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) 在复合物中所起的作用是有意义的.

## 1 实验

实验装置与详细的实验过程可参见文献[7]. 这里仅简述一下实验过程. 惰性 He 气流过液体 ( $\text{NCSCCH}_3$ ) 形成混合气体, 通过 0.5 mm 脉冲阀形成 ( $\text{NCSCCH}_3$ )<sub>n</sub> 分子簇束. He 气的压力大约是  $2.2 \times 10^5$  Pa. 能量大约为 40 mJ 的 Nd:YAG 激光 (532 nm) 弱聚焦在镁片上. 激光产生镁离子与分子束垂直相交, 形成复合物  $\text{Mg}^+\text{-(NCSCCH}_3)_n$  团簇. 交叉点距镁片 2 cm, 且与喷嘴出口相距 1.5 cm. 团簇束向下飞行 14 cm 后, 进入反射式质谱仪的加速区. 离子复合物团簇被两级加速板上脉冲高压加速, 自由飞行后, 经反射区反射, 最终由微通道板探测. 在光解离实验中, 在脉冲电压的作用下, 两片金属板式的质量门挑选出所研究的离子复合物. 在反射点处, 离子复合物被可调谐染料激光照射后, 形成光解产物. 母体和碎片同时被反射电压加速, 自由飞行后被探测器检测.

## 2 结果与讨论

图 1 给出了复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在两个特定波长下的光解离差分质谱. 它们是由实验条件都相同的激光照射下的质谱减去无激光质谱所获得. 图 1 中向上的质谱峰表示光解离产物, 向下的峰表示光解时所消失的复合物.

由图 1 看出, 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在光解时,

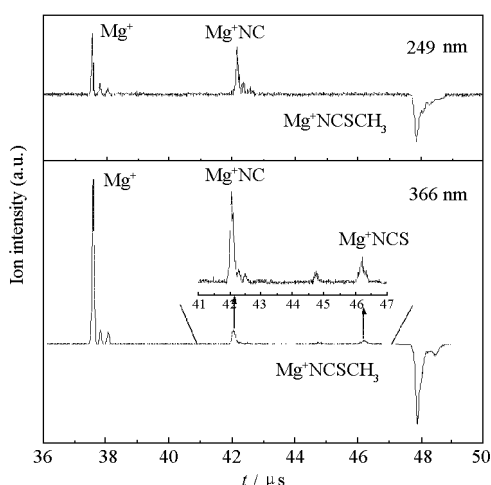


图1 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在 249 nm 和 366 nm 的光解离差分质谱

Fig.1 Photodissociation difference mass spectra of  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  at 249 nm and 366 nm

除蒸发  $\text{Mg}^+$  的通道外也同时打开了两个化学键断裂的反应通道, 反应产物有  $\text{Mg}^+\text{NC}$ 、 $\text{Mg}^+\text{NCS}$ 。为了获得复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  光诱导反应的详尽信息, 本文在 230~440 nm 波段, 研究了光解产物的强度随波长的定量变化关系. 图 2 给出了该复合物的光解离光谱. 图 2 中的光解离光谱对母体强度和激光强度作了归一化修正. 为了减少多光子过程, 实验中激光强度保持在低于  $1 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  范围. 产物离子与光强关系的检测, 显示复合物在光解过程中, 各产物是单光子过程.

复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  的光解离光谱由两个谱峰组成, 它们在  $\text{Mg}^+(3^2P \leftarrow 3^2S)$  原子跃迁谱线的两旁, 蓝边有一个相对高、窄的峰大约位于 245 nm; 红边有一个相对平、宽的峰, 峰值大约位于 366 nm.

为了合理地归属光谱, 本文利用 Gaussian 98 计算程序, 使用基态构型, 对复合物进行了 CIS/6-31+G\*\* 的计算, 获得了能量最低的 8 个电子态的跃迁频率和振子强度信息. 我们和 Kleiber 小组都曾用该方法对  $(\text{Mg}^+\text{-分子})$  复合物进行电子态跃迁频率的计算, 结果显示理论值和实验结果吻合较好<sup>[3-7]</sup>. 由上述的理论计算, 本文获得了该复合物在 230~440 nm 波段内三个强吸收电子态, 即 239.3 nm [ $3^2A'(3P_z) \leftarrow 1^2A'(3S)$ ], 365.6 nm [ $2^2A'(3P_x) \leftarrow 1^2A'(3S)$ ], 374.9 nm [ $1^2A'(3P_y) \leftarrow 1^2A'(3S)$ ]. 它们是对应复合物中金属  $\text{Mg}^+(3P \leftarrow 3S)$  的跃迁, 这些跃迁

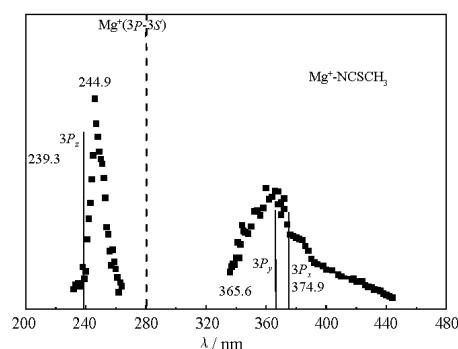


图2 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  的光解离光谱

Fig.2 Photodissociation spectra of  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$

The solid lines show the calculated excitation energies and oscillator strengths using the CIS/6-31+G\*\*.

的振子强度分别为 0.35、0.25、0.21. 尽管在此波段内还存在以分子  $\text{NCSCCH}_3$  为中心的激发态, 但计算显示其跃迁的振子强度小于 0.01, 对吸收谱的贡献可以忽略. 静电相互作用规律揭示,  $\text{Mg}^+$ -based 的  $3P(\pi)$  激发态比基电子态  $3S(\sigma)$  有更强的吸引相互作用, 因为沿复合物  $\text{Mg}^+$ -分子的成键方向上, 这种类型的激发态的电子密度被减少, 从而导致排斥作用下降. 另一方面, 在  $3P(\sigma)$  态上, 复合物成键将比基电子态  $3S(\sigma)$  更弱, 这归因于沿成键方向上电子排斥作用增加. 这就是复合物  $\text{Mg}^+$ -based 跃迁 ( $3^2P \leftarrow 3^2S$ ) 谱线分裂的原因. 理论计算显示, 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  只有一种  $\text{Mg}^+$  连接 N 原子构型. 在这种构型中,  $\text{Mg}^+$  的  $3P_z$  电子轨道近似平行  $\text{Mg}^+\text{-N}$  键, 电子排斥作用增加, 轨道能量将蓝移; 而  $\text{Mg}^+$  的  $3P_x$ 、 $3P_y$  电子轨道都近似垂直于  $\text{Mg}^+\text{-N}$  键, 电子排斥作用减小, 两轨道能量都将红移. 而  $3P_y$  轨道垂直于复合物的对称面,  $3P_x$  轨道则在对称面内 (近似平行  $\text{N-C}$  的  $\pi$  键). 由于  $3P_x$  与  $\text{N-C}$  的  $\pi^*$  轨道作用, 使得  $3P_x$  轨道能量低于  $3P_y$ . 但  $3P_x$ 、 $3P_y$  两电子态能量相差不多, 以至于本文实验上未能明显地分辨, 只观察到了两个谱带.

为了便于讨论, 本文计算了每一个反应通道打开的能量阈值, 其结果列在表 1 中. 实验中, 所用的光子能量最小值是 2.8 eV (440 nm). 对比表 1, 不难看出, 所有反应通道能量都低于或非常接近于光子最小能量. 因此从能量角度看, 本实验的产物都能通过吸收单光子产生, 本文的产物光强指数证实了这一点.

由图 1 可见, 在研究的波段内, 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  吸收一个光子后, 主要的解离通道是形成

表 1 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  光诱导反应能量计算值Table 1 The calculated reaction energies for photo-reaction channels of  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$ 

$\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$	$\Delta E/\text{eV}$
$\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3 \rightarrow \text{Mg}^+\text{NCSCCH}_3$	1.86
$\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3 \rightarrow \text{Mg}^+\text{NC} + \text{SCH}_3$	2.89
$\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3 \rightarrow \text{Mg}^+\text{NCS} + \text{CH}_3$	2.39

$\text{Mg}^+$ 的非反应通道. 这种产物的形成机理有两种可能的方式, 直接解离和预解离. 第一种方式是解离发生在激发态的势能面上, 即复合物吸收一个光子后, 到达  $3P$  类型的激发态, 然后直接在这些态上解离, 形成激发态产物  $\text{Mg}^+(3P)^*$ . 文献[8-9]报道复合物  $\text{Mg}^+\text{-H}_2$  的光解离产物的形成存在着这种机理. 从能量角度讨论, 本文中  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  的光解产物  $\text{Mg}^+$ 不可能是这种机理产生的. 因为在激发态上直接解离的最小能量应是  $\text{Mg}^+(3P \leftarrow 3S)$  跃迁能量(4.43 eV)<sup>[10]</sup>和复合物键能(1.85 eV, 计算值)之和 (~6.3 eV). 它比本实验中光子的最大能量(~5.4 eV) 还要大. 因此本文中的  $\text{Mg}^+$ 只能由电子激发态通过内转换到基电子态的高振动态上 ( $E\text{-}V$  转换), 预解离形成.

对比复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  和  $\text{Mg}^+\text{-NCSC}_2\text{H}_5$ <sup>[7]</sup>在此波段的光解离通道, 两者共有的通道有  $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Mg}^+\text{NC}$ 、 $\text{Mg}^+\text{NCS}$ ; 但复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  并没有产物  $\text{CH}_3^+$  的形成, 而  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  是复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSC}_2\text{H}_5$ <sup>[7]</sup>、 $\text{Mg}^+\text{-SCNC}_2\text{H}_5$ <sup>[7]</sup>、 $\text{Mg}^+\text{-OCNC}_2\text{H}_5$ <sup>[6]</sup> 此波段共同的产物. 这种差异可能来自  $\text{CH}_3$  与  $\text{C}_2\text{H}_5$  的电离电势.  $\text{CH}_3$  的电离电势要比  $\text{C}_2\text{H}_5$  高大约 1 eV. 这种差异可能导致复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  以  $\text{Mg}^+$  为激发中心的  $3P_{x,y,z}$  态与电荷转移态没有交叉点, 或有交叉点, 但远离  $3P_{x,y,z}$  态的 Franck-Condon 跃迁区间, 以致于激发到  $3P_{x,y,z}$  态时, 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  没有产物  $\text{CH}_3^+$  的形成.

### 3 结论

(1)复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在 230~440 nm 的单光子解离光谱由两个宽峰(250 和 366 nm)构成, 并位

于原子  $\text{Mg}^+(3^2P \leftarrow 3^2S)$  跃迁(280 nm)的两旁. 分析表明, 这些谱线来源于复合物中色基  $\text{Mg}^+(3^2P \leftarrow 3^2S)$  的跃迁. 在复合物中, 由于分子  $\text{NCSCCH}_3$  对  $\text{Mg}^+$  离子的电子态  $3^2P$  的影响, 导致了谱线的分裂. 蓝移的谱峰对应于色基  $\text{Mg}^+$  的  $(3P_2 \leftarrow 3S)$  跃迁; 红移的谱峰对应于色基  $\text{Mg}^+$  的  $(3P_{x,y} \leftarrow 3S)$  跃迁.

(2) 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在 230~440 nm 波段的单光子诱导反应存在三个通道, 即形成的产物有  $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Mg}^+\text{NC}$ 、 $\text{Mg}^+\text{NCS}$ . 前者是非反应猝灭产物; 后两个来源于 C-S 化学键的活化反应. 复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  在此波段内的光诱导产物的通道与复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{Mg}^+\text{-SCNC}_2\text{H}_5$ <sup>[7]</sup> 略有不同. 在这两个复合物中, 其光诱导产物除了  $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Mg}^+\text{NC}$ 、 $\text{Mg}^+\text{NCS}$  外, 还存在着电荷转移反应产物  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , 而在复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  中并未观察到产物  $\text{CH}_3^+$ . 分析表明, 这是因为复合物  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  中以色基  $\text{Mg}^+$  为激发中心的  $3P_{x,y,z}$  态与电荷转移态没有交叉点; 或有交叉点, 但远离  $3P_{x,y,z}$  态的 Franck-Condon 跃迁区间所致.

### References

- Duncan, M.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1997**, **48**: 69
- Yeh, C.S.; Pilgim, J.S.; Willey, K.F.; Robbins, D.L.; Ducan, M.A. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, **17**: 231
- Yoshida, S.; Okai, N.; Fuke, F. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **93**: 347
- Lu, W.Y.; Wang, T.H.; Sheng, Y.; Kleiber, P.D. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 6970
- Gao, W.Y.; Liu, H.C.; Yang, S.H. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 9690
- Sun, J.L.; Liu, H.C.; Han, K.L.; Yang, S.H. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 10455
- Hu, Y.H.; Liu, H.C.; Yang, S.H. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 2759
- Ding, L. N.; Young, M.; Kleiber, P. D.; Stwalley, W. C.; Lyyra, A. M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 2181;
- Ding, L.N.; Kleiber, P.D.; Young, M.; Stwalley, W.C. Lyyra, A.M. *Phys. Rev. A*, **1993**, **48**: 2024
- Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*, 79th ed. Boca Raton, Boston, Washington, DC : CRC Press, 1998-1999

## Photo-induced Reaction of the Complex $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$ \*

HU, Yi-Hua ZHANG, Xing-Chu WU, Hua WANG, Xiao-Juan<sup>1</sup> CHEN, Li LIU, Hai-Chuan<sup>2</sup> YANG, Shi-He<sup>2</sup>  
(School of Applied Physics; <sup>1</sup>School of Continual Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090;  
<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Kowloon, Hong Kong)

**Abstract** Photodissociation spectroscopy of the complex  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  in the spectral region of 230~440 nm was observed. Mass spectrometry of the products for photo-induced reaction in the complex  $\text{Mg}^+\text{-NCSCCH}_3$  exhibits the product  $\text{Mg}^+$  from nonreaction quenching and reactive products  $\text{Mg}^+\text{NC}$ ,  $\text{Mg}^+\text{NCS}$  throughout the whole wavelength range. The reactive products originate from the breaking of S-C chemical bonds. The Photodissociation spectrum consists of two broad peaks corresponding to the atomic transition of  $\text{Mg}^+(3^2P \leftarrow 3^2S)$ . The absorption spectrum by using CIS method of quantum chemical calculation agrees with the experimental spectrum.

**Keywords:** Metal cation-molecule complex, Laser photodissociation, Time-flight mass spectrum

Received: August 20, 2004; Revised: November 4, 2004. Correspondent: HU, Yi-Hua (E-mail: yihuahu@tom.com; Tel: 020-87082435).

\* The Project Supported by NSFC (20171014, 20471018) and NSF of Educational Hall of Guangdong Province

## 《物理化学学报》获第三届国家期刊奖百种重点期刊奖

2005年2月28日,中宣部、新闻出版总署和科技部三部委组织的第三届国家期刊奖正式公布了获奖名单,《物理化学学报》获第三届国家期刊奖百种重点期刊奖。

国家期刊奖是我国期刊界唯一的国家级奖项,也是期刊界的最高奖,每两年评选一次。2004年评选活动从全国近5000种科技期刊中由各部委及各省自治区推荐参评期刊491种。科技类期刊最终评出国家期刊奖30种,国家期刊奖提名奖50种,国家期刊奖百种重点期刊奖100种。