由分析高分辨光电子谱得到的丙二烯正离子的扭转角*

杨忠志　　牛淑云　　王来生

(吉林大学理论化学研究所,化学系, 长春 130023)

关键词　　扭转角、丙二烯正离子、光电子谱

丙二烯是一个具有 D_{2d} 对称性的典型分子. 在它的基态,两个 CH_2 基团所在平面是互相垂直的,这与两个互相垂直的 π 分子轨道相对应,即两个 CH_2 基团的扭转角为 90°. 当丙二烯分子电离时,研究这个扭转角的变化是特别有趣的. 众所周知,光电子谱图的各个谱带反映所研究离子的对应状态. 已有几篇论文[1-5]讨论基态丙二烯正离子的扭转角,但不同方法得到的数值不尽符合. 最近已报道了丙二烯的高分辨光电子谱图[6]. 本文以一个简单的模型,模拟和分析其第一条谱带,得到基态丙二烯正离子两个 CH_2 基团的扭转角为 49±3°,在两个方向上的扭转势垒分别为 0.34eV 和 0.42eV,这与某些计算值符合得相当好.

通常,丙二烯正离子的状态仍然用丙二烯 D_{2d} 点群对称性来标记,虽然两者的对称性可能有相当大的差别. 丙二烯光电子谱图的第一条谱带指示丙二烯正离子的基态 X^2E,给出在图 1 中. 它有高分辨的精细的振动结构,尤其是在区域 9.65—10.15eV.

丙二烯的离子态 X^2E 起源于丙二烯的两个互相垂直的 π 轨道的电子电离. 当一个电子从某个 $2e(\pi)$轨道电离时,假若丙二烯的几何构型在这个过程中不发生变化,则产生的离子态 X^2E 将是二重简并的. 按照 Jahn-Teller 效应理论[7],如果有一个非对称模式存在,必将有一个分子骨架的变形导致电子简并性的消除.

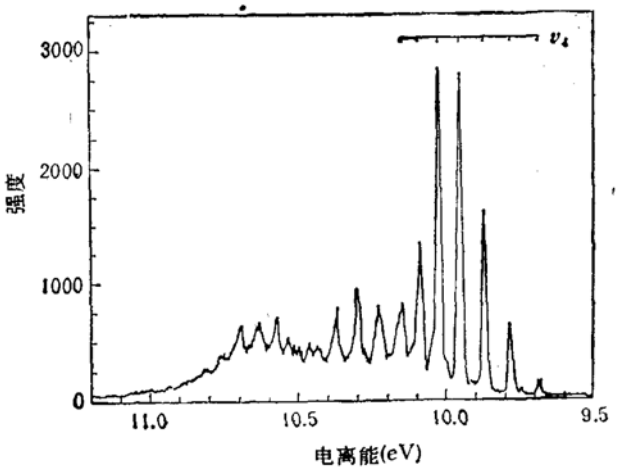

图 1　丙二烯光电子谱图的第一条谱带

Cederbaum 等[2,8,9]提出了一种 Jahn-Teller 效应理论,用以处理非简并振动引起的 Jahn-Teller 效应,并用以计算了一些分子的光电子谱图,其中包括丙二烯[2](见表 1). 他们发现,对于丙二烯正离子的 X^2E 简并电子基态,其 Jahn-Teller 效应是它的扭转振动模式 b_1 和反对称振动式 b_2 与电子态的耦合所造成的.

已经指出,谱图的第一条谱带低能部分的显著谱线系列主要来自于扭转模式的激发[1,2,10],这个系列的迅速收敛是个支持证据[4]. 由于电子振动耦合,在丙二烯离子的基态两个 CH_2 基团平面所构成的角度将小于 90°,一些作者用不同方法得到了这个数值[1-], 不尽符合(表 2).

表 1 列出了第一条谱带的第一部分尖锐峰的数值. 为了模拟丙二烯正离子基态在平衡几

1992-02-09 收稿,1992-05-03 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

表 1　丙二烯光电子谱图第一条谱带的锐峰

电离能 (eV)[a)]	计算电离能(eV)
9.688	9.688
9.780	9.781
9.870	9.869
9.954	9.951
10.025	10.025
10.091	10.092
10.149	10.151

a) 实验误差为±0.002eV

表 2　丙二烯正离子基态两个 CH_2 基团的扭转角

扭转角(°)	方　法	文献
38.0	MINDO/2	[1]
52.0	Vibronic Coupling	[2]
45.0	MNDO	[3]
44.7	ab initio SCF(UHF)	[4]
50-60	ESR	[5]
52.0	ab initio MCSCF	[6]
49±3	PES Fitting	本工作

何位置附近的扭转振动模式，我们考虑一个简单的扭转运动势能曲线：

$$U = k\theta^2 + k_3\theta^3 + k_4\theta^4, \tag{1}$$

其中 k 是谐振项力常数，θ 是从丙二烯正离子平衡几何位置算起而扭转的角度(注意这里不是从平面几何构型为零点算起的)。以谐振项作基础，把 $k_3\theta^3 + k_4\theta^4$ 作为微扰项处理，可以得到能级的计算公式。编写程序，使用计算机优选参数 k、k_3 和 k_4 以得到计算的振动能级与第一谱带的显著扭转振动系列的位置有最好的符合。拟合的能级符合得很好，亦给出在表 1 中。从这个拟合，得到扭转振动频率 $\nu_4 = 806\text{cm}^{-1}$，$k = 16921\text{cm}^{-1}$，$k_3 = 543.6\text{cm}^{-1}$，$k_4 = -5775\text{cm}^{-1}$(这里 θ 以弧度为单位)。这些数值的误差在 1% 以内，丙二烯正离子的 ν_4 略小于中性丙二烯的扭转振动频率 848.59 cm^{-1}，这是由于在正离子中 π 轨道少了一个电子而受到削弱的缘故。采用这些参数，势能曲线(1)画在图 2 中，图 2 曲线(1)的最低点在 $\theta = 0°$(这里单位已改为(°))，表示丙二烯正离子的平衡位置。这意味着，当 θ 增加或减小时，正离子走向两个 CH_2 基团的垂直或共平面构型。曲线有两个极大点，分别在极小点的两边，一个对应于平面构型，有势垒 0.42eV；另一个对应于垂直几何构型，有较小的势垒 0.34eV。这里假定较高的极大对应正离子的平面构型，从此点到平衡位置的极小点的角度为 49±3°，此即为丙二烯正离子的扭转角，这个数值与某些理论计算值相当好地符合。

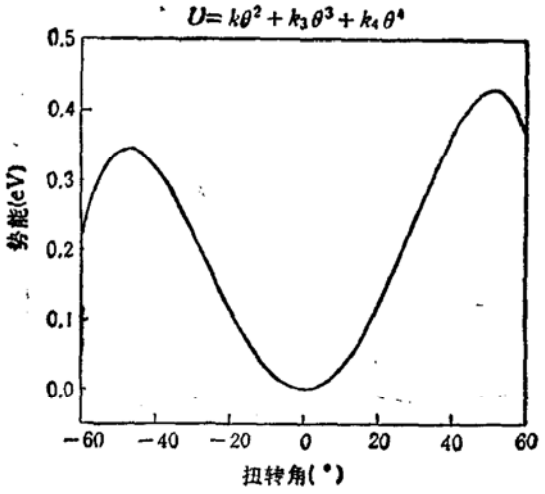

图 2　丙二烯正离扭转运动的势能曲线

参　考　文　献

[1] Haselbach, E., *Chem. Phys. Lett.*, 7(1970), 428.
[2] Cederbaum, L. S., Domcke, W., Koppel, H., *Chem. Phys.*, 33(1978), 319.
[3] Frenking, G., Schratz, H., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 52(1983), 131.
[4] Haddaway, K. et al., *J. Org. Chem.*, 52(1987), 4239.
[5] Takemura, Y., Shida, T., *J. Chem. Phys.*, 73(1980), 4133.
[6] Yang, Z. Z., Wang, L. S., Lee, Y. T. et al., *Chem. Phys. Letters*, 171(1990), 9.
[7] Eland, J. H. D., *Photoelectron Spectroscopy*, Butteworths, London, 1984, 142.
[8] Cederbaum, L. S., Domcke, W., Koppel, H. et al., *Chem. Phys.*, 26(1977), 169.
[9] Cederbaum, L. S., Koppel, H., Domcke, W., *Intern. J. Quantum Chem.*, 15(1981), 251.
[10] Thomas, R. K., Thompson, H., *Proc. R. Soc.*, London, A339(1974), 29.