

大气污染物甲醛光解离动力学的研究进展

尹鸿鸣^①, S. H. Kable^②

① 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;

② School of Chemistry, University of Sydney, NSW 2006, Australia

E-mail: hm_yin@dicp.ac.cn

2007-10-12 收稿, 2007-12-03 接受

中国科学院知识创新工程领域前沿项目(批准号: DICP R200603)和 Australian Research Council (DP0346257)资助

摘要 污染物的光化学解离是当前国际上的研究热点. 本文全面介绍了大气中重要的污染物甲醛在紫外光范围内的光解离, 包括生成稳定的分子 $H_2 + CO$ 以及生成活泼自由基 $H + HCO$ 两个解离通道的研究, 着重从反应机理上解释自由基反应通道的不同解离途径. 最后对甲醛光解离研究的发展方向以及研究趋势进行了展望.

关键词

甲醛

大气污染物

光化学

反应途径

甲醛是一种来源广泛的空气污染物, 因为其化学反应强烈, 价格低廉, 同时具有较强的黏合性和防虫、防腐能力, 早在 100 年前就被广泛应用于工业生产树脂、化学纤维、染料、橡胶制品、塑料、化妆品、清洁剂、杀虫剂、消毒剂、防腐剂、印刷油墨、喷漆和涂料等, 在这些生产过程中均有甲醛被直接排入大气; 另外空气中的甲醛还主要来自石油、煤、天然气等有机物的燃烧, 润滑油的氧化分解, 汽车尾气的排放, 大气中有机物的光化学反应等. 可以毫不夸张地说, 地球上每一种有机物的降解过程都会包含生成甲醛这样一个反应途径^[1].

甲醛是一种无色易溶的微刺激性气体, 它对人体的危害具长期性、潜伏性、隐蔽性的特点. 长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病、女性月经紊乱、妊娠综合症, 引起新生儿体质降低、染色体异常, 甚至引起鼻咽癌. 高浓度甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有毒害. 甲醛还有致畸、致癌作用. 甲醛在不知不觉中直接或间接地危害人的健康, 而它的降解主要是通过光解离过程实现的^[2]. 因此, 深入研究这类大气污染物的光化学反应性质及其演变过程, 对特定污染物的光化学反应控制具有重要意义.

尽管甲醛(H_2CO)是个简单的分子, 它的光化学解离还是非常复杂的. Zare 在《科学》杂志上这样评

述甲醛光解离的工作: “即使对于这样相对小的分子, 解决起来也是不容易的”^[3]. 当甲醛吸收紫外光子后, 至少有 6 个光化学和光物理过程可以发生, 其中最主要的两个解离过程是生成 $H_2 + CO$ 与 $H + HCO$ ^[4,5]. 甲醛早期的光解离研究工作主要集中在 330~345 nm 范围, 即生成稳定分子 $H_2 + CO$ 的通道上. 甲醛在这个范围内被光子激发后又返回到基态, 然后翻越基态上的过渡态能垒进行解离. Moore 与 Green 等人^[6,7]已经对早期的相关工作进行了评述. 最近, Suits 和 Bowman 研究组^[8~11]在甲醛分子通道光解离研究中发现了一种“漫游”机理. 在这个机理中, 甲醛首先光解离生成 $H + HCO$, 但由于 H 原子能量不足以使它远离 HCO, 于是 H 就在 HCO 周围运动, 然后与 HCO 上的 H 结合生成稳定的分子 $H_2 + CO$. 甲醛光解离的自由基通道近 10 年才受到关注^[12~17]. 本文将从甲醛的光解离量子产率、自由基通道的势能面、自由基通道的不同解离途径等几个方面详细介绍甲醛自由基通道光解离的最新研究进展.

1 甲醛光解离的量子产率

甲醛被认为是大气污染物的“指纹”(fingerprint)化合物, 了解它的量子产率对于理解其光化学反应过程非常重要, 同时也是了解其在特定波长下对大气环境造成影响的重要指标. 最近, Troe^[18]重新分析了

紫外光范围的甲醛光解量子产率, 图1给出了甲醛两个主要解离过程的量子产率. 从图中我们可以了解到, 当光的波长大于 325 nm 时, 甲醛光解离的主要产物为 H_2 与 CO ; 在 275~325 nm 范围, 甲醛的光解离主要生成自由基产物 H 与 HCO . 从甲醛光解离的量子产率看, 甲醛光解离的自由基过程在紫外光范围占有很大的比重. 甲醛光解离自由基过程的解离阈值已经被实验精确地确定为 329.7 nm ($30327.6 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$)^[13]. 在 330~340 nm 范围里, 甲醛自由基解离过程仍然能够发生, 这是因为甲醛分子被热激发, 本身具有一定的能量所致.

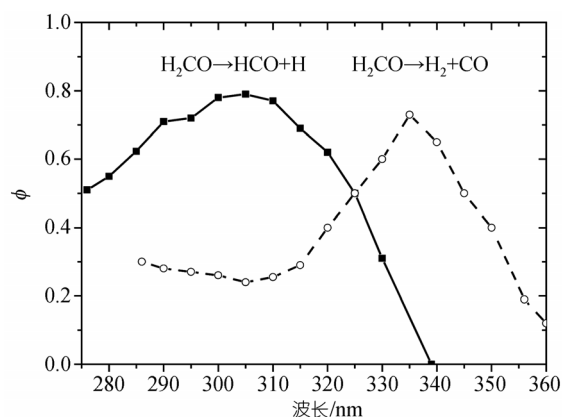


图1 甲醛两个主要解离过程随波长变化的量子产率^[18]

2 甲醛自由基通道光解离的势能面

因为甲醛在紫外光范围的自由基解离过程是其主要的光化学反应过程, 它的解离势能面对于了解其反应动力学解离机理非常重要. 图2给出了甲醛光解离自由基过程的反应势能面. 当甲醛分子被光激发后, 跃迁到它的电子激发态 S_1 上, S_1 激发态有一个很深的势阱, 如果要在 S_1 态上发生解离反应需要很高的能量. 甲醛分子在激发态上不能长时间停留, 它经过内转换过程(IC)回到基态或者通过系间穿越过程(ISC)跃迁到相邻的最低三重激发态上, 然后发生解离. 两个通道解离后的产物是相同的. 甲醛的最低三重激发态是一个有反应能垒的势能面, 如果激发能量不足以越过这个能垒, 三重态上的能垒就像水坝一样阻止解离反应在三重态势能面上发生, 使被激发的甲醛分子回到基态然后解离. 甲醛基态(S_0)自由基解离通道是一个无能垒的反应.

从甲醛解离自由基过程的势能面可以知道, 甲醛在 S_0 势能面上发生解离生成自由基 $H + HCO$ 的

应取决于两个关键点, 一个是这个解离通道的最低能量点——自由基解离通道的阈值 329.7 nm^[13], 另一个是这个通道的最高点, 即甲醛最低三重激发态能垒. 早期的实验^[19]推测甲醛最低三重激发态能垒在 308.4~319.0 nm 范围; Yamaguchi 等人^[20]用从头计算方法得到甲醛最低三重激发态能垒在 308.1~312.1 nm 范围.

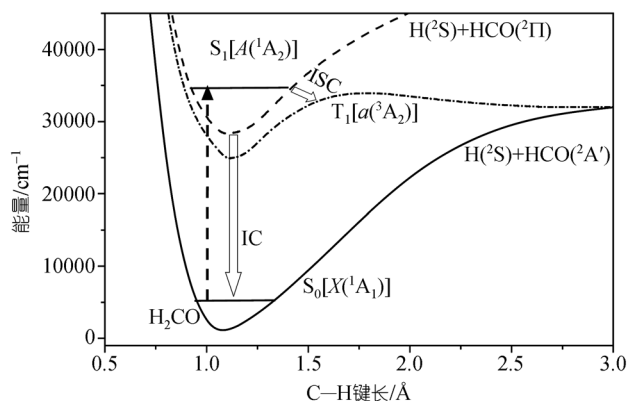


图2 甲醛解离自由基过程的势能面

3 甲醛自由基通道的光解离途径

由于 S_0 反应途径是一个无能垒的反应, 甲醛通过这个途径生成的产物被期望平动能很小, 解离剩余的能量都分配到产物的内能里, 并且产物的内能分布应该是近于统计分布. 甲醛光解离剩余的可资用能量用下式表示:

$$\begin{aligned} E_{\text{Avail}} &= E_{h\nu} + E_0(H_2CO) - D_0(H-CHO) \\ &= E_T + E_{\text{int}}(HCO), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $E_{h\nu}$ 是光解激光的光子能量; $E_0(H_2CO)$ 是甲醛分子的内能; $D_0(H-CHO)$ 是甲醛自由基通道的键解离能; E_T 产物碎片的平动能; $E_{\text{int}}(HCO)$ 是产物的内能, 包括 HCO 的振动和转动. Ho 等人^[21]用时间飞渡质谱方法证实了甲醛自由基光解离的碎片平动能很小. 如果我们忽略平动能, 甲醛光解后的可资用能量将全部分配给产物 HCO 的内能. 利用方程(1), 光子能量、 $E_0(H_2CO)$ 和 $D_0(H-CHO)$ 也都是已知的, 就可以得到产物 HCO 转动量子数 N 的统计分布最大值; 由于 T_1 反应途径是一个有能垒的反应, 甲醛通过这个途径解离剩余的能量主要分配给产物的平动, 而分配给产物的振动与转动的能量很少. 我们从 303.0~329.7 nm 范围中选定 30 个特定的振转态(v, J, K_a, K_c)激发甲醛分子, 然后进而探测初生态产物 HCO 的激光诱导荧

光光谱,从产物的振动与转动性质判断甲醛分子光解离的详细动力学信息.

从已经完成的实验以及理论结果^[4,5]可以了解到,在甲醛自由基通道解离的有效光范围内,只要剩余的能量能够产生HCO的振动激发,就会产生振动激发态的HCO,所以产物的振动不能作为判断产物解离优先途径的依据;在303.0~329.7 nm范围,甲醛光解离却产生两种截然不同的HCO转动分布.一种是在低能量区329.7~318.0 nm ($30327.6\sim31450.0\text{ cm}^{-1}$),甲醛光解离后剩余的能量几乎都分配给产物HCO的内能上,并且分散到所有可能的转动中,随着剩余能量的增加,产物HCO的转动分布会随之增加.例如在 31442.1 cm^{-1} 处,甲醛光解离产生的HCO最大转动量子数 N 可以达到20,同时还能够检测到转动量子数 K_a 为3的HCO碎片荧光.考虑能量守恒以及角动量守恒原则,得到的实验结果与相空间统计理论的结果非常一致,这就很直接地证明了甲醛在低能量区主要是通过内转换过程回到 S_0 态,然后发生解离产生HCO;而在高能区318~303 nm ($31450\sim33000\text{ cm}^{-1}$),甲醛光解离产生的HCO转动很“冷”,例如在 31533.6 cm^{-1} 处,甲醛光解离产生的HCO最大转动量子数 N 只达到13,同时仅能够检测到转动量子数 K_a 为0,1的HCO碎片荧光.虽然 31533.6 cm^{-1} 仅比 31442.1 cm^{-1} 增加了 91.5 cm^{-1} (0.9 nm),产物的转动性质却明显不

同. 在高能区,即使增加能量,产物HCO的转动分布几乎不再发生变化.很明显,在高能量区甲醛光解离主要是通过系间穿越过程到 T_1 态上,然后发生解离.通过产物的转动性质我们把甲醛光解离范围分成两个区,如图3所示,在低的激发能量区,甲醛光解离产物HCO的转动为统计分布,主要是甲醛通过内转换回到基态解离的;在高的激发能量区,甲醛光解离产物HCO的转动为动力学分布,主要是被激发的甲醛通过系间穿越过程到最低三重激发态上解离.

甲醛自由基光解离的优先通道的另一个直接证据是甲醛的母分子光谱.图3(a)给出了甲醛的激光诱导荧光光谱以及光碎片激发谱.在低于甲醛自由基通道解离阈(329.7 nm)能量时,甲醛被光激发后有荧光但没有光碎片激发谱,证明没有产物生成;在329.7~318.0 nm范围内,甲醛的荧光与光碎片激发谱同时存在,表明甲醛被光激发后主要是通过内转换过程回到基态然后再解离;当激发光波长小于318 nm时,甲醛分子的激光诱导荧光消失或者变得非常弱,而光碎片激发谱还存在,表明产物HCO不是甲醛通过内转换过程然后解离生成的,而是通过系间穿越过程从最低三重激发态解离生成的,这也证明了当激发光的能量达到一定程度后,甲醛的系间穿越过程快于内转换过程.

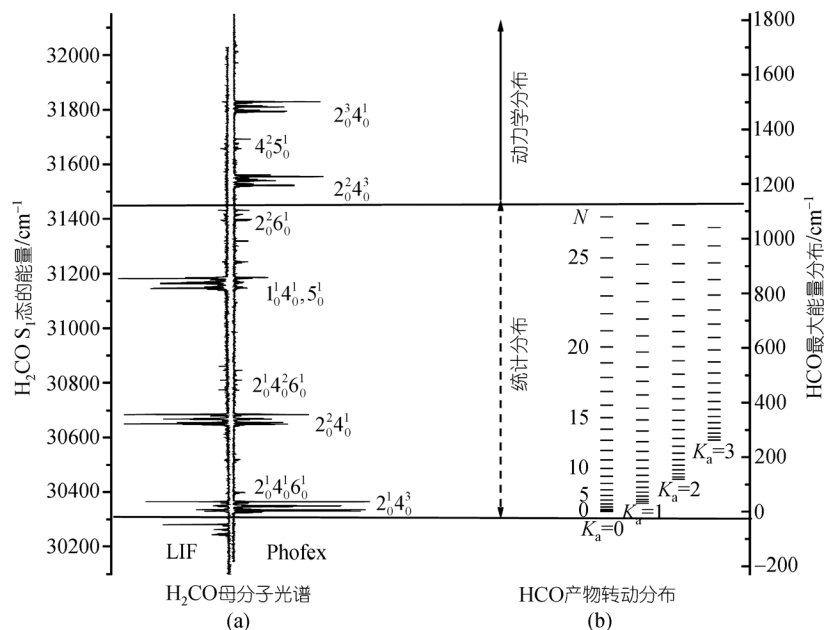


图3 甲醛的激光诱导荧光光谱、光碎片激发谱(a)与产物HCO转动的能量统计分布(b)

4 结论与展望

综上所述, 甲醛光解离主要有两个反应通道, 一种是生成稳定的分子 $\text{H}_2 + \text{CO}$; 另一种是生成自由基产物 $\text{H} + \text{HCO}$. 并且这两个途径又分别有两种不同的反应途径. 生成稳定分子的通道包括过渡态途径与“漫游”途径; 生成自由基的通道包括 S_0 与 T_1 途径. 我们利用分子束和激光诱导荧光技术系统地研究了甲醛自由基通道的光解离机理. 在态-态基础上详细研究了甲醛多通道生成 $\text{H} + \text{HCO}$ 的产物性质; 证明了产物振动不能作为区分甲醛自由基解离通道优先途径的判据; 用产物的转动性质确定了甲醛在不同波长下光解离的自由基优先通道; 通过母分子的光谱和产物的性质证明了甲醛不同电子态间的系间穿越过程快于内转换过程.

大气中的甲醛主要是通过光解离过程消除的, 而当甲醛吸收太阳光中的有效紫外光($> 290 \text{ nm}$)后, 自由基反应通道是其主要的消除过程. 主要体现在当光子的能量大于自由基通道的解离阈 30327.6 cm^{-1} (329.7 nm)后, 自由基反应通道与分子通道相互竞争; 随着激发能量的增加, 自由基通道的分支比也增加. 当解离光的波长小于 325 nm 时, 自由基反应通道为甲醛光解离的主要通道. 甲醛分子光解离是教科书

中典型的反应, 尽管我们做了大量的工作, 但还有一些问题没有完全弄清楚. 比如: (1) 甲醛在基态 S_0 解离途径的产物转动分布的波动(fluctuations)现象^[16]. 这个现象可能是由于分子通道的影响, 也可能是甲醛被激发后系间穿越过程的影响. 目前的实验与经典轨线理论计算还不能解释这个现象, 所以需要非常精细的量子动力学计算来给出合理的解释. (2) 甲醛在最低三重激发态 T_1 解离途径的隧道效应问题. 实验中观察到当激发能量接近 T_1 途径的阈值时, 产物 HCO 的低转动量子数上有更多的粒子数分布, 远远偏出统计分布, 这可能是 T_1 解离途径的隧道效应造成的. 这个问题需要 HDCO 与 D_2CO 光解离实验来验证. (3) 甲醛最低三重激发态 T_1 的垒高问题. 理论计算的甲醛 T_1 的垒高在 310 nm 附近, 但我们的实验结果表明, 在光波长 $< 318 \text{ nm}$ 时, T_1 途径为甲醛光解离的主要解离途径, 所以甲醛 T_1 的垒高需要进一步的实验与理论研究来共同确定. (4) 甲醛多个电子态相互作用问题. 这个问题对于理解内转换过程以及系间穿越过程会有帮助, 这也是相当具有挑战性的问题^[4]. (5) “漫游”机理的问题. 尽管这个机理在甲醛与乙醛的光解离过程被证实了, 但在其他醛类化合物中是否都存在? 比如更大的分子苯甲醛, 这需要进一步的实验来研究验证.

参考文献

- 1 Finlayson-Pitts B J, Ptiis J N. Atmospheric Chemistry. New York: Wiley, 1986
- 2 Feilberg K L, Johnson M S, Bacak A, et al. Relative tropospheric photolysis rates of HCHO and HCDO measured at the European photoreactor facility. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 9034—9046[DOI]
- 3 Zare R N. Resonances in reaction dynamics. *Science*, 2006, 311: 1383—1385[DOI]
- 4 Yin H M, Kable S H, Zhang X, et al. Signatures of H_2CO photodissociation from two electronic states. *Science*, 2006, 311: 1443—1446[DOI]
- 5 Yin H M, Rowling S J, Büll A, et al. Photodissociation dynamics of the reaction $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$ via the singlet (S_0) and triplet (T_1) surfaces. *J Chem Phys*, 2007, 127: 064302[DOI]
- 6 Moore C B, Weishaar J C. Formaldehyde photochemistry. *Ann Rev Phys Chem*, 1983, 34: 525—555[DOI]
- 7 Green W H, Moore C B, Polik W F. Transition-states and rate constants for unimolecular reactions. *Ann Rev Phys Chem*, 1992, 43: 591—626
- 8 Townsend D, Lahankar S A, Lee S K, et al. The roaming atom: Straying from the reaction path in formaldehyde decomposition. *Science*, 2004, 306: 1158—1161[DOI]
- 9 Lahankar S A, Chambreau S D, Townsend D, et al. The roaming atom pathway in formaldehyde decomposition. *J Chem Phys*, 2006, 125: 044303[DOI]
- 10 Lahankar S A, Chambreau S D, Zhang X B, et al. Energy dependence of the roaming atom pathway in formaldehyde decomposition. *J Chem Phys*, 2007, 126: 044314[DOI]
- 11 Farnum J D, Zhang X B, Bowman J M. Formaldehyde photodissociation: Dependence on total angular momentum and rotational alignment of the CO product. *J Chem Phys*, 2007, 126: 134305[DOI]
- 12 Terentis A C, Kable S H. Near threshold dynamics and dissociation energy of the reaction $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$. *Chem Phys Lett*, 1996,

- 258: 626—632[DOI]
- 13 Terentis A C, Waugh S E, Metha G F, et al. HCO (N, Ka, Kc, J) distributions from near-threshold photolysis of H₂CO (J, Ka, Kc). J Chem Phys, 1998, 108: 3187—3198[DOI]
 - 14 Dulligan M, Tuchler M F, Zhang J, et al. HCO rotational excitation in the photoinitiated unimolecular decomposition of H₂CO. Chem Phys Lett, 1997, 276: 84—91[DOI]
 - 15 Valachovic L R, Tuchler M F, Dulligan M, et al. Photoinitiated H₂CO unimolecular decomposition: Accessing H + HCO products via S₀ and T₁ pathways. J Chem Phys, 2000, 112: 2752—2761[DOI]
 - 16 Yin H M, Nauta K, Kable S H. Fully state-resolved photodissociation of formaldehyde, H₂CO→H+HCO: K conservation and a rigorous test of statistical theories. J Chem Phys, 2005, 122: 194312[DOI]
 - 17 Hopkins W S, Loock H P, Cronin B, et al. State-selective photodissociation dynamics of formaldehyde; near threshold studies of the H + HCO product channel. J Chem Phys, 2007, 127: 064301[DOI]
 - 18 Troe J. Analysis of quantum yields for the photolysis of formaldehyde at $\lambda > 310$ nm. J Phys Chem A, 2007, 111: 3868—3874[DOI]
 - 19 Chuang M C, Foltz M F, Moore C B. T₁ barrier height, S₁-T₁ intersystem crossing rate, and S₀ radical dissociation threshold for H₂CO, D₂CO, and HDCO. J Chem Phys, 1987, 87: 3855—3864[DOI]
 - 20 Yamaguchi Y, Wesolowski S S, Van Huis J, et al. The unimolecular dissociation of H₂CO on the lowest triplet potential-energy surface. J Chem Phys, 1998, 108: 5281—5288[DOI]
 - 21 Ho P, Bamford D J, Buss R J, et al. Photodissociation of formaldehyde in a molecular beam. J Chem Phys, 1982, 76: 3630—3636[DOI]