

灭草隆 S_2 态结构动力学的共振拉曼光谱和理论研究

吴秋霞^a, 郑旭明^{a,b}, 裴克梅^{a,b}

(浙江理工大学, a. 理学院; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 采用共振拉曼光谱技术和量子化学计算方法研究了除草剂灭草隆 $S_0 \rightarrow S_2$ 电子跃迁和 Franck-Condon 区域结构动力学。密度泛函理论计算表明, $S_0 \rightarrow S_2$ 态电子跃迁是 $\pi_{\text{HOMO}} \rightarrow \pi_{\text{LUMO}+1}^*$ 为主体的跃迁。共振拉曼光谱结果表明灭草隆在 Franck-Condon 区域结构动力学具有多维性, 其中 ν_{13} ($1\,600\text{ cm}^{-1}$, 苯环 C=C 伸缩振动)、 ν_{29} ($1\,183\text{ cm}^{-1}$, 苯环 C—H 面内摆动)、 ν_{34} ($1\,091\text{ cm}^{-1}$, 苯环变形振动/苯环 C—H 面内摆动) 的基频、倍频和组合频在 239.5、245.9、252.7 nm 共振拉曼光谱中占主导地位。这表明灭草隆的 S_2 态激发态结构动力学主要沿苯环 C=C 伸缩振动、苯环 C—H 面内摆动、苯环变形振动这三个反应坐标进行。完全活性空间自洽场(CASSCF)方法计算表明, S_2 态和 S_1 态势能面在 Franck-Condon 区域内存在势能面锥形交叉点(S_2/S_1), 该交叉点对了解灭草隆 S_2 态光解动力学具有重要意义。

关键词: 灭草隆; 激发态结构动力学; 共振拉曼光谱; 量子化学计算

中图分类号: O641; O643

文献标志码: A

0 引言

光化学降解强烈影响某些农药在环境中的归趋, 是农药在环境中去除的主要途径之一, 也是农药环境安全性评价的重要指标。这是因为光解作用始终存在于农药本身使用、农药残留物降解等过程, 而且在复杂的光降解过程中有可能产生一系列比母体农药毒性更高的中间产物^[1]。在水体环境中, 农药可发生以水及其共存成分为介质的直接或间接光降解反应。因此, 积极开展水体中农药光化学行为的影响机制具有重要的环境意义和科学价值。

灭草隆(N-对-氯苯基-N', N'-二甲基脒, 英文名 Monuron), 是杜邦公司在 1952 年开发的一种选择性除草剂, 目前已经成为苯基脒类除草剂家族使用最广泛的品种之一^[2]。研究表明, 苯基脒类除草剂作为致癌、致畸变性的难降解污染物, 其光化学环境行为已经成为近年来研究的热点^[3], 但前人的研究更多聚焦于该类除草剂的光反应的机理和光解产物的研究^[4-5]。2012 年, Pei 等^[6]采用共振拉曼光谱结

合理论计算研究了敌草隆(N-(3,4-二氯苯基)-N', N'-二甲基脒)在 S_2 的结构动力学, 认为敌草隆在 S_1 和 S_2 态之间存在强电子耦合。与敌草隆结构相似, 仅苯环上少一个氯原子的灭草隆在 245 nm 波长下有最大吸收谱($\epsilon=17\,800\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)及 280 nm 下有一弱吸收带, 在太阳光作用下可发生一定程度的降解^[6-7]。同时, 共振拉曼光谱技术是研究激发态结构动力学的有效实验手段^[8-10]。本文利用 Nd:YAG 纳秒激光器的倍频激光以及它们产生的氢拉曼位移激光作为共振拉曼光谱实验的激发光源, 结合高精度量子化学计算研究了在甲醇/水溶剂中灭草隆的 S_2 态结构动力学行为, 考察了势能面锥形交叉点在 S_2 态光解动力学中的作用。

1 研究方法

1.1 试剂和仪器

试剂: 灭草隆(纯度 99%, Sigma-Aldrich 公司); 甲醇试剂(纯度 99.9%, 天津市永大化学试剂有限公司); 水为超纯水。仪器: 傅里叶变换拉曼光谱仪

收稿日期: 2014-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21033002); 国家重点基础研究发展规划项目(973 计划)(2013CB834604)

作者简介: 吴秋霞(1989-), 女, 浙江临安人, 硕士研究生, 主要从事光化学反应动力学方面的研究。

通信作者: 裴克梅, E-mail: xiaopei027@sina.com.cn

(Thermo Nicolet FT Ra-man 960 Spectrometer, 美国);傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪(Thermo-Nicolet FTIR Avatar 370, 美国);紫外分光光度计(Shimadzu UV-2501PC, 日本);共振拉曼光谱仪(自制)。

1.2 实验方法

共振拉曼光谱实验装置和方法参照文献[11-15], 此处简略描述。用甲醇和水($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 1:10)做溶剂, 灭草隆的浓度约为 0.005 mol/L, 并采用循环流动方式进样。Nd:YAG 纳秒激光器的倍频激光以及它们的氢拉曼位移 208.8、239.5、245.9 nm 和 252.7 nm 激光作为共振拉曼光谱实验的激发光源。拉曼散射信号经椭球镜等聚焦于单色仪的入口狭缝, 经光栅分光后进入电荷-耦合装置(CCD)检测器收集。共振拉曼光谱的振动频率通过与甲醇拉曼谱带的已知频率值比较进行校正。通过样品溶液的共振拉曼光谱减去相应溶剂的拉曼光谱得到灭草隆在甲醇/水溶剂中的共振拉曼光谱。

1.3 理论计算

本文利用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-311G(d,p)水平计算获得灭草隆的几何结构和简正振动频率及电子跃迁信息, 采用完全活性空间自洽场理论(CASSCF)和态平均方法获得 S_2 态和 S_1 态势能面在 Franck-Condon 区域内存在势能面锥形交叉点(S_2/S_1)。在 CASSCF 计算里, 活性空间包括八个电子和七个轨道(即 CASSCF(8,7))。本文所有量子化学计算均利用 Gaussian 09W 程序包完成。

2 结果和讨论

2.1 基态几何结构

图 1 为基态灭草隆的几何优化结构。结构 a 的能量比 b 高 $13.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。b 构型能使氧原子与氢原子形成氢键, 构成类似于六元环的稳定结构, 使能量更低, 所以在下文的讨论中, 我们都是选择 b 构型进行讨论。

表 1 B3LYP-TD/6-311G(d,p)计算获得的灭草隆的电子跃迁能量、振子强度和跃迁特征(括号中为实验值)

激发态	轨道(系数)	电子跃迁	电子跃迁能($\Delta E/\text{nm}$)		振子强度 f	
			计算值	实验值	计算值	实验值
S_1	$(\pi_{\text{HOMO}}, \pi_{\text{LUMO}}^*)$	50→54(0.25)	260		0.021 6	
		52→53(0.65)				
		52→54(0.11)				
S_2	$(\pi_{\text{HOMO}}, \pi_{\text{LUMO}+1}^*)$	50→53(-0.14)	238	245	0.560 8	0.297 7
		52→53(-0.12)				
		52→54(0.67)				
S_3	$(\pi_{\text{HOMO}}, \text{Ryd}_{\text{LUMO}+2}^*)$	52→55(0.67)	227		0.001 3	
		52→56(0.19)				

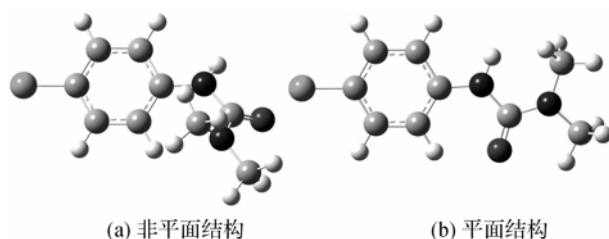


图 1 灭草隆的几何结构比较示意

2.2 电子光谱

图 2 为灭草隆在甲醇/水(体积比 1:10)中的紫外吸收光谱以及共振拉曼实验波长(208.8、239.5、245.9 nm 和 252.7 nm), 表 1 列出了 B3LYP-TD/6-311G(d,p)水平下灭草隆的电子跃迁能量、振子强度和跃迁特征(括号中为实验值)。表 1 表明, 在大于 210 nm 的波谱范围内, 有源于 $S_0 \rightarrow S_2$ 跃迁的强吸收带, 其振子强度 $f=0.560 8$ 。该 $S_0 \rightarrow S_2$ 理论吸收带对应于实验中 245 nm 处的强吸收带, 其振子强度实验值为 0.297 7。计算结果还表明 $S_0 \rightarrow S_2$ 理论吸收带与四个轨道(50, 52, 53 和 54)的跃迁相关, 其跃迁轨道特征如图 3 和表 1 所示。轨道 52(HOMO, π)和 54(LUMO+1, π^*)是电子云分散到整个分子(除了两个甲基)的 π 轨道, 而在轨道 50(HOMO-2, π)和 53(LUMO, π^*)的电子云主要分布在苯环上。依据经典的观点, 共振拉曼实验在 245 nm 的跃迁吸收带主要为整个分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

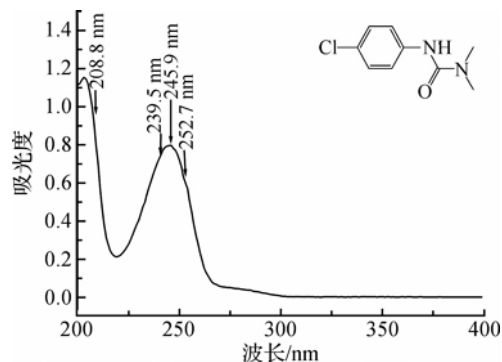


图 2 灭草隆在甲醇/水(体积比 1:10)中的紫外吸收谱及共振拉曼实验波长

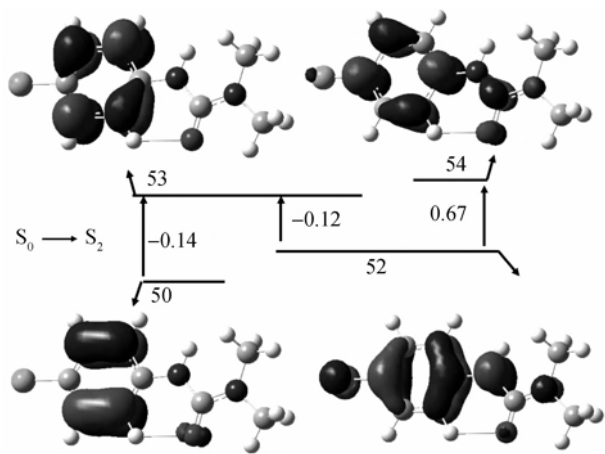


图 3 B3LYP-TD/6-311G(d,p)计算水平下灭草隆在 245 nm 吸收带上的 S₀→S₂ 跃迁的分子轨道特征

2.3 共振拉曼光谱和激发态结构动力学

图 4 为甲醇/水溶液中灭草隆在 208. 8、239. 5、245. 9 nm 和 252. 7 nm 激发波长下的共振拉曼光谱及共振拉曼光谱指认结果。表 2 给出了在 B3LYP/6-311G(d,p)计算水平下的计算频率和实验傅里叶变换红外光谱与傅里叶变换拉曼光谱观察到的振动频率。参照甲酰苯胺、N-(2-甲基苯基)-2,2-二氯乙酰胺和 N-(4-甲基苯基)-2,2-二氯乙酰胺振动光谱的指认^[17-18],甲醇/水溶液中灭草隆的共振拉曼光谱主要指认为以下振动模式的基频、倍频和组合频: ν_{13} (1 600 cm⁻¹, 苯环 C=C 伸缩振动)、 ν_{14} (1 528 cm⁻¹, 苯环变形/N-H 面内摆动)、 ν_{25} (1 299 cm⁻¹, Ph-NH 剪式振动)、 ν_{28} (1 246 cm⁻¹, 环变形振动/N-H 面内摆动)、 ν_{29} (1 183 cm⁻¹, 苯环 C—H 面内摆动)、 ν_{34} (1 091 cm⁻¹, 苯环变形振动/苯环 C—H 面内摆动)、 ν_{37} (1 008 cm⁻¹, 苯环变形振动)、 ν_{41} (850 cm⁻¹, 苯环变形振动)、 ν_{45} (702 cm⁻¹, 苯环扭曲振动)、 ν_{48} (588 cm⁻¹, 分子全骨架变形振动)、 ν_{50} (502 cm⁻¹, 分子全骨架变形振动)、 ν_{52} (427 cm⁻¹, 苯环扭

曲振动/CH₃ 摇摆振动)。此外, ν_{29} 振动模式在 208. 8 nm 激发光作用下的活性比在 239. 5、245. 9 nm 和 252. 7 nm 作用下的共振拉曼活性明显减弱, 239. 5、245. 9 nm 和 252. 7 nm 的共振拉曼光谱图基本相同,说明二者的激发态动力学明显不同, S₀→S₂ 的激发过程并不受来自更高激发态的影响。图 4 和图 5 清楚表明,在甲醇/水溶液中,灭草隆的 S₂ 激发态动力学主要围绕 ν_{13} (1 600 cm⁻¹, 苯环 C=C 伸缩振动)、 ν_{34} (1 091 cm⁻¹, 苯环变形振动/苯环 C—H 面内摆动)和 ν_{29} (1 183 cm⁻¹, 环 C—H 面内摆动)变化,因为这三个模式在其共振拉曼光谱中占主导地位。这一结果说明:¹π_H→π_{L+1}^{*} 激发态动态结构变化主要是沿着苯环 C=C 的伸缩、变形振动,及环 C—H 面内摆动展开的。

势能面锥形交叉点对分子从高级激发态弛豫到低级激发态过程具有重要意义,因此本文利用 CASSCF 理论计算得到了气相灭草隆分子 S₂ 态和 S₁ 态势能面在 Franck-Condon 区域内存在势能面锥形交叉点(S₂/S₁),结果如图 5 所示。比较 S₀ 结构和 S₂/S₁ 差异,发现灭草隆气相条件下结构变化主要体现在苯环 C=C 键长的变化,和苯环的变形,且 S₂/S₁ 中苯环发生扩张变形,改变了 S₀ 苯环的共轭结构。图 4 的共振拉曼光谱表明,在甲醇和水溶液中灭草隆在 Franck-Condon 区域内的结构变化主要集中在苯环 C=C 键长的伸缩振动和苯环变形振动。结合理论计算和共振拉曼光谱动力学结果可见,两者具有很好的一致性。综上所述,灭草隆分子在受到 245 nm 左右激光的激发跃迁到 S₂ 态并在 Franck-Condon 区域内通过 S₂/S₁ 势能面锥形交叉点回到 S₁ 低激发态的过程中, S₂/S₁ 势能面锥形交叉点对灭草隆 S₂ 态光解动力学具有重要意义。

表 2 计算和实验频率及振动方式描述(400~2 000 cm⁻¹)

振动模	计算值		实验值			光谱指认
	a	b	FT-Raman	FT-IR	R-Ramn	
ν_{12}	1 751	1 708	1 645 m	1 647 s		C=O stretch/NH in-plane bend
ν_{13}	1 641	1 603	1 599 s	1 591 s	1 600 vs	Ring C=C stretch
ν_{14}	1 629	1 592	1 593 vs	1 531 s	1 528 m	Ring deformation/NH in-plane bend
ν_{15}	1 557	1 523		1 510 s		NH in-plane bend
ν_{16}	1 530	1 497	1 496 W	1 495 s		CH ₃ sicssor/Ring CH in-plane bend
ν_{17}	1 523	1 490				Ring CH in-plane bend/CH ₃ sicssor
ν_{18}	1 511	1 479				CH ₃ sicssor
ν_{19}	1 507	1 475				CH ₃ twist
ν_{20}	1 501	1 469				CH ₃ twist

表 2 续

振动模	计算值		实验值			光谱指认
	a	b	FT-Raman	FT-IR	R-Ramn	
ν_{21}	1 476	1 445	1 448 W			CH ₃ umbrella
ν_{22}	1 438	1 409	1 410 W			CH ₃ umbrella
ν_{23}	1 430	1 401		1 402s	1 400 W	Ring CH in-plane bend/NH in-plane bend
ν_{24}	1 378	1 351	1 377 W	1 375 s		CH ₃ rock/NH in-plane bend
ν_{25}	1 331	1 306	1 304 m	1 304 s	1 299 m	Ph-NH scissor
ν_{26}	1 321	1 297	1 286 m	1 288 m		Ring CH in-plane bend
ν_{27}	1 292	1 269		1 273 vw		N-CH ₃ stretch
ν_{28}	1 265	1 243	1 246 s	1 246 s	1 246 m	Ring deformation/NH in-plane bend
ν_{29}	1 200	1 181	1 176 m	1 188 s	1 183 s	Ring CH in-plane bend
ν_{30}	1 185	1 166				NH in-plane bend/CH ₃ rock
ν_{31}	1 160	1 142				CH ₃ rock
ν_{32}	1 138	1 121				Ring CH in-plane bend
ν_{33}	1 124	1 108		1 111 vw		CH ₃ rock
ν_{34}	1 103	1 088	1 090 s	1 088 s	1 091 s	Ring deformation/Ring CH in-plane bend
ν_{35}	1 085	1 070		1 065 m		CH ₃ rock
ν_{36}	1 036	1 023	1 028 W			CH ₃ rock/NH in-plane bend
ν_{37}	1 023	1 011	1 012 W	1 012 s	1 008 W	Ring deformation
ν_{38}	983	973		968 W		Ring CH out-of-plane bend
ν_{39}	937	929	951 W	953 vw		Ring CH out-of-plane bend
ν_{40}	893	886	901 s	899 s		HN-C=O scissor
ν_{41}	855	850	850 m	833 s	850 w	Ring deformation
ν_{42}	849	844	825 m	827 s		Ring CH out-of-plane bend
ν_{43}	811	808				Ring CH out-of-plane bend
ν_{44}	748	748	756 W	756 m		C=O out-of-plane bend
ν_{45}	711	712	710 s	710 m	702m	Ring torsion
ν_{46}	696	698	690 m	692 m		Whole skeleton deformation
ν_{47}	656	659		650 m		Whole skeleton deformation
ν_{48}	623	628	636 m	634 m	588 m	Whole skeleton deformation
ν_{49}	515	524		513 s		Ring C=C-H twist
ν_{50}	491	501	497 W	498 m	502 W	Whole skeleton deformation
ν_{51}	453	465				NH out-of-plane bend
ν_{52}	420	433	413 m	424 vw	427 vw	Ring torsion/CH ₃ rock

注:a) B3LYP/6-311G(d,p)计算水平下; b) scaled=calc. * 0.958+31(方法见文献[16]).

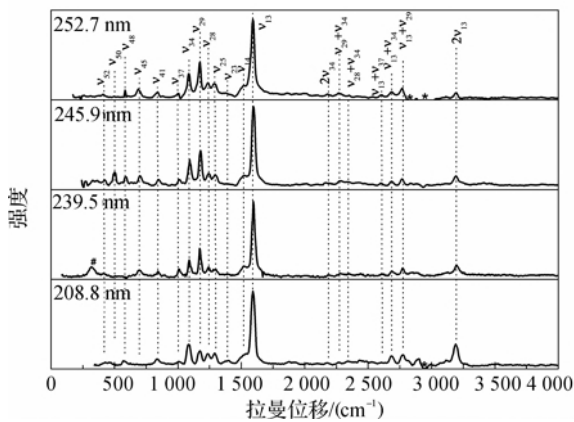


图 4 灭草隆在激发波长 208.8,239.5,245.9 nm 和 252.7 nm 的共振拉曼谱(*表示溶剂扣减峰,#表示激发线)

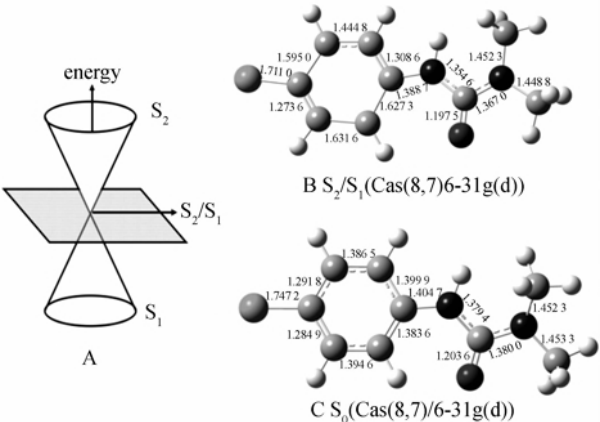


图 5 灭草隆在 Franck-Condon 区域内存在势能面锥形交叉点(S_2/S_1)、基态 S_0 的结构参数

3 结 论

以甲醇和水($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比 1 : 10) 为溶剂, 采用共振拉曼光谱技术和量子化学计算系统研究了灭草隆的 $S_0 \rightarrow S_2$ 电子激发特征以及其在 Franck-Condon 区域的结构动力学。共振拉曼结果表明在甲醇和水中灭草隆 S_2 态激发态结构动力学主要沿苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动、苯环 $\text{C}-\text{H}$ 面内摆动、苯环变形振动这三个反应坐标进行, $S_0 \rightarrow S_2$ 的激发过程并不受来自更高激发态的影响。共振拉曼光谱结合理论计算表明, 在 Franck-Condon 区域内, 灭草隆分子的 S_2 态和 S_1 态存在强烈的耦合作用, 二者通过势能面锥形交叉点 S_2/S_1 快速完成 S_2 态到 S_1 态的弛豫过程。

参考文献:

- [1] Bonnemoy F, Lavédrine B, Boulkamh A. Influence of UV irradiation on the toxicity of phenylurea herbicides using Microtox® test[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(8): 1183-1187.
- [2] Navarro S, Hernáandez-Bastida J, Cazaña G, et al. Assessment of the leaching potential of 12 substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(21): 5279-5286.
- [3] Amine-Khodja A, Boulkamh A, Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2004, 3(2): 145-156.
- [4] Crosby D G, Tang C S. Photodecomposition of 3-(p-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (monuron)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1969, 17(5): 1041-1044.
- [5] Boukhram A, Richard C. Photochemical transformation of aqueous para-halogenophenylureas: evidence for the intermediary formation of carbenes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2000, 24(11): 849-851.
- [6] Pei K, Su M, Chen L, et al. Resonance Raman spectroscopy and theoretical study on the photodissociation dynamics of diuron in S_2 state[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(12): 1969-1974.
- [7] Nêlieu S, Shankar M V, Kerhoas L, et al. Phototransformation of monuron induced by nitrate and nitrite ions in water: contribution of photonitration[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 193(1): 1-9.
- [8] Li M J, Liu M X, Zhao Y Y, et al. Excited state structures and decay dynamics of 1, 3-Dimethyluracils in solutions: resonance Raman and quantum mechanical calculation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(39): 11660-11669.
- [9] Du R, Liu C, Zhao Y, et al. Resonance Raman spectroscopic and theoretical investigation of the excited state proton transfer reaction dynamics of 2-thiopyridone[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(25): 8266-8277.
- [10] Yang Y, Pan S, Xue J D, et al. Structural dynamics of 4-cyanobenzaldehyde in $S_2(\pi\pi^*)$ state[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(1): 105-113.
- [11] Zhu X M, Zhang S Q, Zheng X, et al. Resonance Raman study of short-time photodissociation dynamics of the charge-transfer band absorption of nitrobenzene in cyclohexane solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(13): 3086-3093.
- [12] Wang H, Liu B, Wan J, et al. Excited-state structural dynamics and vibronic coupling of 1, 3-dithiole-2-thione-resonance Raman spectroscopy and density functional theory calculation study[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(8): 992-997.
- [13] Weng K F, Shi Y, Zheng X, et al. Resonance Raman investigation of the short-time photodissociation dynamics of the charge-transfer absorption of the I_2 -Benzene complex in benzene solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(3): 851-860.
- [14] 李少鹏, 吴光明, 郑旭明. I_2 -环己烯复合物的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算研究[J], *高等学校化学学报*, 2004, 25(8): 1495-1498.
- [15] Myers A B, Li B, Ci X. A resonance Raman intensity study of electronic spectral broadening mechanisms in $\text{CS}_2/\text{cyclohexane}$ [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(4): 1876-1886.
- [16] Rauhut G, Pulay P. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(10): 3093-3100.
- [17] Arjunan V, Ravindran P, Subhalakshmi K, et al. Synthesis, structural, vibrational and quantum chemical investigations of N-(2-methylphenyl)-2, 2-dichloroacetamide and N-(4-methylphenyl)-2, 2-dichloroacetamide [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 74(3): 607-616.
- [18] Pei K, Li F, Dong X, et al. Resonance Raman spectroscopy and theoretical study on the photodissociation dynamics of formanilide in S_3 state[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(5): 1034-1038.

Resonance Raman Spectrum and Theoretical Study on the Structural Dynamics of Monuron in S_2 State

WU Qiu-xia^a, ZHENG Xu-ming^{a,b}, PEI Ke-mei^{a,b}

(a. School of Science; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: $S_0 \rightarrow S_2$ electron transition and structural dynamics of monuron in Franck-Condon region were studied with resonance Raman spectrum and quantum chemistry calculation. The calculation of Density Functional Theory (DFT) indicates that $S_0 \rightarrow S_2$ electron transition is the transition dominated by $\pi_{\text{HOMO}} \rightarrow \pi_{\text{LUMO}+1}^*$. The results of resonance Raman spectrum show that monuron has multi-dimensional nature in Franck-Condon region, where fundamental frequency, frequency doubling and combined frequency of ν_{13} ($1\,600\text{ cm}^{-1}$, Ring C=C stretch), ν_{29} ($1\,183\text{ cm}^{-1}$, Ring CH in-plane swing) and ν_{34} ($1\,091\text{ cm}^{-1}$, Ring deformation/Ring CH in-plane swing) dominate in 239.5, 245.9 and 252.7 nm resonance Raman spectrum. This shows structural dynamics of monuron in excited state of S_2 state mainly proceeds along three reaction coordinates: ring C=C stretch, ring CH in-plane swing and ring deformation vibration. CASSCF calculation indicates a conical intersection point S_2/S_1 between S_2 and S_1 potential energy surfaces of monuron exists in Franck-Condon region. This intersection point has important significance for knowing photolysis dynamics of S_2 state of monuron.

Key words: monuron; structural dynamics in excited state; resonance Raman spectrum; quantum chemistry calculation

(责任编辑: 许惠儿)