

研究简报 ·

## BrCl 紫外光电子能谱实验及理论研究

乔志敏<sup>a, b</sup> 孙 巧<sup>a, b</sup> 孙树涛<sup>a, b</sup> 王殿勋<sup>\*, a</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院化学研究所 动态与稳态结构国家重点实验室 北京 100080)

(<sup>b</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要** 采用紫外光电子能谱研究了影响大气臭氧浓度的重要卤素互化物一氯化溴的精细电离能谱. 实验得到 BrCl 的第一绝热电离能和垂直电离能分别为 10.95 eV 和 11.00 eV. BrCl 的最高占据轨道 6 电离产生了明显的旋轨分裂谱带. 这对旋轨分裂谱带分别清晰地显示出 4 个振动精细结构峰. 频率分析显示 BrCl 分子最高占据轨道为弱反键性质. 比较了 HF 方法和外壳层格林函数方法 (OVGF) 对电离能的计算结果, 并对实验值进行了分析比较及指认. 采用实验构型 OVGF 方法给出的电离能结果无论在低电离能区还是在高电离能区都和实验值一致, 特别是第一垂直电离能 10.988 eV 与实验值 11.00 eV 非常好地吻合.

**关键词** 光电子能谱, 一氯化溴, 电离能, OVGF

## Photoelectron Spectroscopy (PES) and Theoretical Studies on Bromine Monochloride

QIAO, Zhi-Min<sup>a, b</sup> SUN, Qiao<sup>a, b</sup> SUN, Shu-Tao<sup>a, b</sup> WANG, Dian-Xun<sup>\*, a</sup>

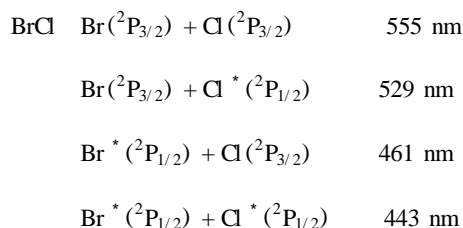
(<sup>a</sup> State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(<sup>b</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** Bromine monochloride has been thought to play an important role in surface ozone depletion at polar sunrise recently. The photoelectron spectroscopy (PES) of BrCl is reported. Research shows that the first adiabatic and vertical ionization potential of bromine monochloride are 10.95 eV and 11.00 eV, respectively. The removal of an electron from the highest occupied orbital (HOMO) of bromine monochloride leads to obvious spin-orbit coupling peaks which exhibit fine vibrational structure. The analysis of vibrational frequencies shows that the HOMO has a slightly antibonding character. Comparison of different calculations indicates that the Outer Valence Green's Function (OVGF) method gives extremely good results in the calculation of ionization potential, which is in excellent accordance with the experimental values, especially the first vertical ionization potential (10.988 eV).

**Key words** photoelectron spectroscopy, bromine monochloride, ionization potential, outer valence green's function (OVGF)

众所周知溴原子严重催化消耗 O<sub>3</sub>. 极地日照臭氧消耗中, Br<sub>2</sub>, BrCl 和 HOBr 均是溴原子的前体<sup>[1]</sup>. 直到最近, 科学家在北极极地日照时检测到了 BrCl, BrCl 含量为 35 ppt, 大于 Br<sub>2</sub> 含量 25 ppt, 研究表明, BrCl 浓度与 O<sub>3</sub> 浓度存在明显负相关, 当 Br<sub>2</sub> 及 BrCl 浓度上升 1 ppt, O<sub>3</sub> 浓度大约降低 1 ppb<sup>[2]</sup>. BrCl 光解有四个通道<sup>[3, 4]</sup>:



\* E-mail: wangdx@infoc3.icas.ac.cn

Received May 7, 2003; revised and accepted October 16, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 29973051, 20073052 和 20073042)资助项目.

Bartlett 等<sup>[5]</sup>研究了 BrCl 的解离常数和气液相平衡,亨利常数  $H_{\text{BrCl}} = 0.94$ , BrCl 溶解焓及溶解熵分别为  $-(46.8 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-(157 \pm 2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . BrCl 气相解离常数 0.097 与 Maric 等<sup>[6]</sup>测定的 BrCl 生成平衡常数 10.1 是一致的. BrCl 与  $\text{O}_3$  混合物光解实验的红外研究指出不同波长激光照射下,分别检测到了 ClBrO, BrClO 及 BrOCl 等卤素氧化物<sup>[7]</sup>. Dyke 等<sup>[8]</sup>曾研究过 BrCl 光电子能谱,但  $\text{Cl}_2$  信号干扰较强.

紫外光电子能谱(PES)能够提供分子的电子结构、振动结构及化学键的性质等多方面信息. 本文采用 PES 实验并结合量子化学计算对 BrCl 进行了研究.

## 1 实验与计算

$\text{KMnO}_4$  与 HCl 反应产生  $\text{Cl}_2$ , 经  $\text{H}_2\text{O}$  吸收 HCl 和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  吸收  $\text{H}_2\text{O}$  后,与少量  $\text{Br}_2$  在  $-80$  混合,逐渐升温到  $-30$ ,保存过夜得到 BrCl 的平衡混合物. PES 实验在改进的 HeI 光电子能谱仪 UPS Machine 上完成<sup>[9]</sup>. 仪器对  $\text{Ar}^{+2}\text{P}_{3/2}$  峰的操作分辨率为 25 meV,样品的实验电离能以 Argon 的  $^2\text{P}_{3/2}$  峰和  $\text{CH}_3\text{I}$  的  $^2\text{E}$  峰作校准.

理论计算部分中,BrCl 分子的构型采用实验值  $r_e = 0.2137 \text{ nm}^{[10]}$ ,分子的电离能分别采用 HF 计算和外层格林函数方法<sup>[11]</sup>进行计算,基组采用 6-311++G(2df, dp). 所有的计算用 Gaussian 98<sup>[12]</sup>程序包,在 Pentium 微机上完成.

## 2 结果与讨论

BrCl 样品是一个平衡混合物,为了得到清晰的 BrCl 光电子能谱,该混合样品在  $-80$  进入光电子能谱仪,连续测定该样品的 PES 谱,从中得到 BrCl 的光电子能谱的整谱图 1 和精细结构谱图 2. 图 1 中 10.55 eV 处的谱峰为  $\text{Br}_2^+$  的  $^2_{3/2,g}$  态的光电离峰. 11.59, 14.30 和 15.90 eV 处谱峰为  $\text{Cl}_2^+$  的  $^2_{g,g}$ ,  $^2_{u,u}$  和  $^2_{g,g}$  离子态的光电离峰<sup>[13]</sup>. 所以 11.00, 11.27, 13.55, 15.15 eV 处峰来自 BrCl 分子光电离跃迁过程. 从精细结构谱图 2 中我们指认 11.00 eV 和 11.27 eV 峰均来自 BrCl 分子 HOMO 6 轨道上电子的电离. 从闭壳层移走电子产生的线形离子双重态会有相同的峰强度,并且总角量子数  $J$  大者具有较低能量. 故 11.00 eV 处峰为  $\text{BrCl}^+$  的  $^2_{3/2}$  离子态光电离峰. 11.27 eV 处峰为  $\text{BrCl}^+$  的  $^2_{1/2}$  离子态光电离峰.  $\text{BrCl}^{+2}$  态旋轨偶合分裂峰为 0.27 eV,而  $\text{Br}_2^+$  的  $^2_{g,g}$  和  $\text{Cl}_2^+$  的  $^2_{g,g}$  分裂值分别为 0.35 eV 和 0.08 eV<sup>[13]</sup>,这说明 BrCl 分子的 HOMO 6 轨道中 Br 原子 3p 轨道占的权重较大. Br 的双原子卤素互化物中  $\text{BrF}^{[14]}$  和  $\text{BrI}^{[15]}$  的光电子能谱 $^2_{g,g}$  分裂峰分别为 0.32 eV 和 0.57 eV. BrF 的 HOMO 轨道中 Br 的 3p 轨道占更大权重,基本定域在了 Br 上. 而  $\text{IBr}^+$  的  $^2_{g,g}$  分裂值更接近于  $\text{I}_2^+$  的  $^2_{g,g}$  分裂值 0.63 eV<sup>[13]</sup>.

图 2 得出 BrCl 的第一绝热电离能为 10.95 eV,第一垂直

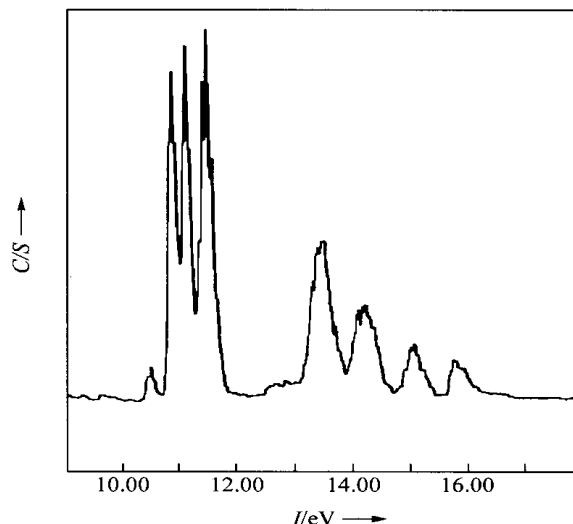


图 1 BrCl 的 PES 谱图

Figure 1 PES of BrCl molecule

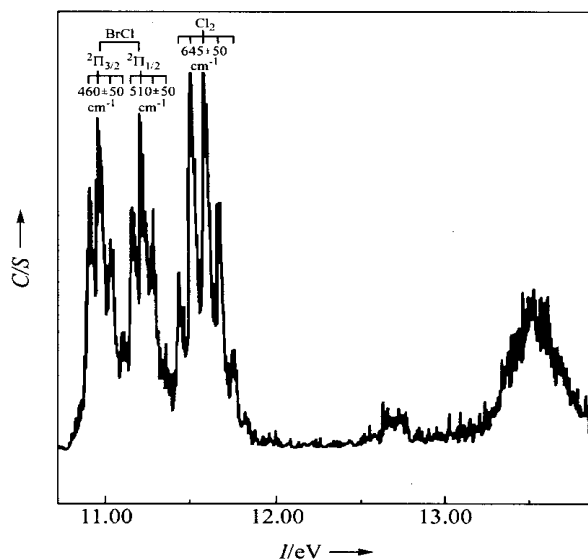


图 2 BrCl 的低电离能区的 PES 扩展谱图

Figure 2 Expanded PES of BrCl molecule in the low ionization energy region

电离能为 11.00 eV, 11.00 eV 处谱带显示 4 个振动结构峰, 振动频率为  $460 \text{ cm}^{-1}$ , 11.27 eV 处谱带对称地也显示出 4 个振动结构峰, 振动频率为  $510 \text{ cm}^{-1}$ , 这两个值均大于 BrCl 中性分子红外所得振动频率  $(440 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup>, 证明了 BrCl 的 HOMO 轨道为反键轨道. 当反键电子激发时, 离子势能曲线的缓慢斜坡部分落在了中性分子势能曲线极小值上方, 只有少数离子振动激发态在电离时达到, 故 PES 谱只显示出四个振动峰. 位于 13.55 eV 处宽的谱带来自 BrCl 分子的 SHOMO 轨道 5 上电子的电离. 这一谱带无可观察到的振动结构显示它来自成键轨道电子的电离, 同时成键电子偏向于 Cl 原子也会减少观察到可能的旋轨分裂峰, Cl 原子的特征分离峰值只有 0.08 eV.  $\text{BrCl}^+$  的最后一个光电子峰 15.15

eV 指认为 BrCl 的 12 轨道上电子的电离。

表 1 列出了 BrCl 的实验电离能及计算值. 用 HF 方法以 BrCl 实验构型及理论构型得出的电离能相当接近, 但与实验值有较大差别. 如第一垂直电离能采用实验构型的 HF 计算值为 11.493 eV, 与实验值相差 0.493 eV. 这是因为 Koopmans 定理的冻结近似、电子相关能近似所引起的. 而从用外壳层格林函数方法计算得到的结果可以看出, 该方法计算得到的电离能大小很好地与实验值相吻合. 如第一垂直电离能 OVGF 计算值为 10.988 eV, 与实验值 11.00 eV 几乎完全一致. 同时大于 13 eV 的高电离能区实验值与计算值两者也非常接近. 一般来讲, HF 计算在高电离能区偏差更大. 从我们的结果也可以看出这一点. OVGF 在计算分子轨道时充分考虑了电子相关效应, 因此较 HF 有更准确的理论计算值. 另外, 我们用 G2 方法得到的第一绝热电离能为 11.010 eV, 与实验值 10.95 eV 也非常接近.

表 1 BrCl 的实验电离能 (IP/eV) 及采用 HF, OVGF 和 G2 方法计算的电离能

Table 1 HeI experimental ionization energies (IP in eV) and calculated ionization energies by HF<sup>a</sup>, OVGF<sup>b</sup> and G2 methods for BrCl

IP/ eV	HF/ eV	HF <sup>b</sup> / eV	OVGF/ eV	G2 (I <sub>la</sub> )	MO
11.00 (10.95 <sup>a</sup> )	11.493	11.470	10.988	11.010	6
13.55	14.702	14.725	13.694		5
15.15	15.404	15.444	15.182		12

<sup>a</sup> Adiabatic ionization potential; <sup>b</sup> Based on the calculated structure of BrCl at 6-311++G(2df, pd) basis set level; \* The calculation of HF and OVGF methods are at 6-311++G(2df, pd) basis set level.

在计算第一绝热电离能时, 也可以使用能量差  $E$  的办法. 由于基态中性分子使用了实验值  $Re = 0.2137$  nm, 因此在计算第一绝热电离能时, 使用 BrCl<sup>+</sup> 实验值是合理的. 利用以下公式<sup>[17]</sup>从我们的光电离谱中可以得到 BrCl<sup>+</sup> 的核间距相对于中性 BrCl 平衡核间距的位移.

$$(Re)^2 = \frac{E_v - E_0}{2^2 \mu_v^2}$$

其中  $\nu$  为离子振动频率,  $\mu$  为离子的约化质量,  $E_v$  与  $E_0$  分别为垂直及绝热电离能. 我们得出  $(Re) = 7$  pm. 同时根据频率分析 BrCl<sup>+</sup> 离子核间的距离应较 BrCl 中性分子减少. 故 BrCl<sup>+</sup> 的  $Re = 0.2067$  nm, 我们用 B3LYP/6-311++G(2df, dp) 进行 BrCl<sup>+</sup> 单点能量计算, 最后得出第一绝热电离能为 10.927 eV; 用 B3LYP/6-311++G(2df, dp) 进行 BrCl<sup>+</sup> 构型优化, 则 BrCl<sup>+</sup> 的  $Re = 0.2072$  nm, 第一绝热电离能为 10.924 eV, 这都与我们实验值 10.95 eV 很好地吻合.

## References

1 Foster, K. L.; Plastringe, R. A.; Bottenheim, J. W.; Shepson,

P. B.; Finlayson-Pitts, B. J.; Spicer, C. W. *Science* **2001**, 291(5503), 471.

2 Spicer, C. W.; Plastringe, R. A.; Foster, K. L.; Finlayson-Pitts, B. J.; Bottenheim, J. W.; Grannas, A. M.; Shepson, P. B. *Atmospheric Environment* **2002**, 36, 2721.

3 Cao, M. J.; Loock, H. P.; Qiao, C. *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 758.

4 Cooper, M. J.; Jackson, P. J.; Roger, L. J.; Orr-Ewing, A. J.; Whitaker, B. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109(11), 4367.

5 Bartlett, W. P.; Margerum, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33(19), 3410.

6 Maric, D.; Burrows, J. P.; Moortgat, G. K. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 83(3), 179.

7 Bahou, M.; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriver, A.; Chaquin, P. *Chem. Phys.* **1997**, 216, 105.

8 Dunlavy, S. J.; Dyke, J. M.; Morris, A. J. *Electron Spec. Related Phenomena* **1977**, 12, 259.

9 Zhao, H.-Q.; Wang, D.-X.; Xu, G.-Z. *Anal. Instrum.* **1992**, 2, 55 (in Chinese).

(赵恒奇, 王殿勋, 徐广智, 分析仪器, **1992**, 2, 55.)

10 Ogilby, J. F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91(18), 3005.

11 Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6348.

12 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

13 Cornford, A. B.; Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Ragle, J. L.; Stenhouse, I. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54(6), 2651.

14 Dekock, R. L.; Higginson, B. R.; Lloyd, D. R. *Mol. Phys.* **1972**, 24(5), 1059.

15 Potts, A. W.; Price, W. C. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1242.

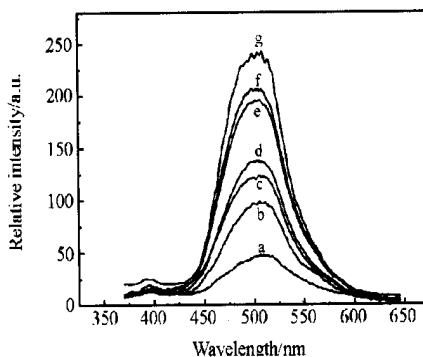
16 Uehara, H.; Konno, T.; Ozaki, Y. *Can. J. Phys.* **1994**, 72, 1145.

17 Eland, J. H. D. *Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., Camelot Press Ltd., Southampton, **1984**, pp. 145~148.

(A0305079 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)

### Influence of Crosslinking Degree of Soluble -Cyclodextrin Polymer on the Fluorescence of 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid and Its ER Properties

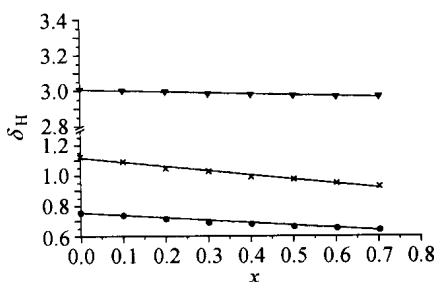
GAO, Zi-Wei; ZHAO, Xiao-Peng

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 418

Six soluble  $\alpha$ -cyclodextrin polymers were prepared by the modified method of Renard. Using 3-hydroxy-2-naphthoic acid as a fluorescence probe, the relationship between the crosslinking degree of the polymer (CLD) and the stability of supramolecular complex, the fluorescence properties and electrorheological properties were investigated, respectively.

### High Resolution NMR Study on Solubilization Behavior of Styrene in CTAB Microemulsion System

SHI, Yuan-Chang; WU, You-Shi; LI, Gan-Zuo

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 424

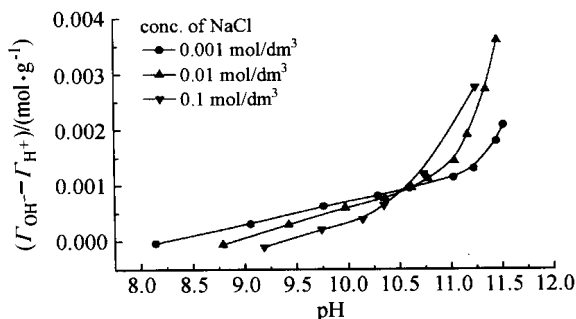
The solubilization of styrene in the O/W type CTAB/ *n*-butanol/ water/ styrene microemulsion systems was investigated by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR method. The results showed that the solubilization site was mainly in the palisade layer of the microemulsions and less of styrene was located in the inner core. Meanwhile, due to

the steric hindrance effect styrene molecules can be hardly distributed near the  $N\text{-CH}_3$  group of CTAB, and the content of styrene was gradually decreased from the outer to inner along the hydrocarbon chain of CTAB.

### Studies of the Point of Zero Net Charge and Isoelectric Point of Zr-Al Hydrotalcite-like Compounds

LI, Li-Fang; HOU, Wan-Guo; DAI, Xiao-Nan;

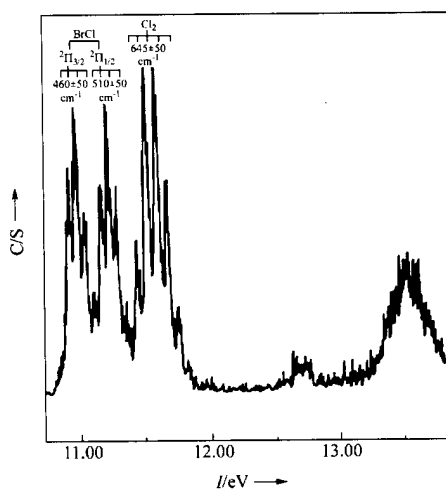
LIU, Chun-Xia

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 429

### Photoelectron Spectroscopy (PES) and Theoretical Studies on Bromine Monochloride

QIAO, Zhi-Min; SUN, Qiao; SUN, Shu-Tao;

WANG, Dian-Xun

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 433

Expanded photoelectron spectroscopy of bromine monochloride in the low ionization energy region shows that the first band is split by spin-orbit coupling into two components which exhibit fine vibrational structure.