

研究简报 ·

ICl₃ 电离能的实验和理论研究

乔志敏^{a, b} 曾艳丽^{a, b} 孙树涛^{a, b} 孙巧^{a, b} 王殿勋^{* , a}

(^a中国科学院化学研究所 分子动态与稳态结构国家重点实验室 北京 100080)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 结合紫外光电子能谱实验和量子化学计算方法研究了三氯化碘的电离能. 实验得到的 ICl₃ 的紫外光电子能谱是一氯化碘和氯气的混合能谱, 这表明 ICl₃ 分解为 ICl 和 Cl₂. 采用 B3LYP 方法在 6-311++G(df) 基组水平上得到了 ICl₃ 分解的过渡态. 计算表明 ICl₃ 分解吸收少量热量, 反应的活化能为 168.4 kJ/mol. 采用 HF 方法和外壳层格林函数方法 (OVGF) 预测了 ICl₃ 不同轨道的电离能, OVGF 方法得到的 ICl₃ 第一垂直电离能为 10.372 eV.

关键词 三氯化碘, 电离能, 紫外光电子能谱, OVGF

PES and Theoretical Studies on the Ionization Potentials of Iodine Trichloride

QIAO, Zhi-Min^{a, b} ZENG, Yan-Li^{a, b} SUN, Shu-Tao^{a, b} SUN, Qiao^{a, b} WANG, Dian-Xun^{* , a}

(^a State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(^b Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract By combining the photoelectron spectroscopy (PES) with theoretical calculations, the ionization potentials of iodine trichloride were studied. The PES experiments showed that the spectroscopy of ICl₃ was made up of the spectra of iodine chloride and chlorine. The structure of the transition state was examined using the B3LYP method with 6-311++G(df) basis set. The energy change for the dissociation reaction was estimated to be a little endothermic, and the activation energy for the process was 168.4 kJ/mol. The vertical ionization potentials of iodine trichloride was estimated using HF and the outer valence Green's function methods with 6-311++G(df) basis set. The OVGF method predicted that the first vertical ionization potential for iodine trichloride was 10.732 eV.

Key words iodine trichloride, photoelectron spectroscopy (PES), ionization potential, OVGF

卤素互化物在合成中有特殊的应用. 由于卤素互化物中不同原子之间形成键的强度要弱于卤素单质的键强, 所以卤素互化物有较高的活性. Alem 等^[1]报道 ICl₃ 和金属 Te 在真空中反应生成 TeCl₄. Troshin^[2]在富勒烯纳米管研究中取得重要进展, 他们使用 ICl₃ 将富勒烯氯代, 得到不同含氯数的纳米富勒烯. 近 10 年来, 卤素物种包括互化物, 对大气臭氧破坏引起科学家的高度关注. 人们将目光转向互化物本身的研究, 如 ClF₃ 的转动光谱^[3], 势能面^[4]和 248 nm 紫外光解过程^[5]被相继报道. Pak 等^[6]得到了 BrF₃ 的电子亲和能为 3.77 eV. 最近 Andrew 等^[7]研究了碘和氯的互化物 ICl 的光电子能谱. 本文利用紫外光电子能谱对 ICl₃ 进行了研究, 并结合量

化计算报道了 ICl₃ 分解的过程及不同轨道的电离能.

1 实验与计算

KMnO₄ (分析纯), HCl (36% ~ 38% 分析纯), 均为北京益利精细化学品有限公司产品; I₂ (分析纯), 北京医药公司. KMnO₄ 与 HCl 反应经除去 H₂O 和 HCl, 将 Cl₂ 收集在液氮冷阱中, 然后在液氮中加无水乙醇, 使冷阱温度回升到 -100 左右, 另一管中放入约 2 g 碘粉, 将它冷冻在同一冷阱中, 随后加入液态氯约 4 mL, 保持在低温冷阱中逐渐升温, 4 h 之后达到 -40, 在此温度再保持 2 h, 随后在室温将样品

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

Received November 13, 2003; revised February 6, 2004; accepted March 20, 2004.

国家自然科学基金 (No. 20073052) 资助项目.

管抽空待测. ICl_3 为橙黄色固体^[8].

紫外光电子谱仪为双室双真空系统的 UPS Machine 型^[9]. 对 Ar^+ 的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰的操作分辨率为 30 meV, 以氙²P 和碘甲烷²E 电子态的双重线作为研究样品实验电离能的标准, X-Y 记录仪给出单扫描的 UPS 谱. 样品管放在保温杯通过针阀与 UPS 仪连接.

理论计算部分中, 分子的构型采用 B3LYP 方法优化, 分子的电离能分别采用 HF 计算和外层格林函数方法^[10] 进行计算, 基组采用 6-311 + G(df). 所有的计算用 Gaussian 98^[11] 程序包, 在 Pentium 微机上完成.

2 结果与讨论

2.1 谱图指认

图 1, 2 给出 ICl_3 样品的紫外光电子能谱的整谱及精细结构谱.

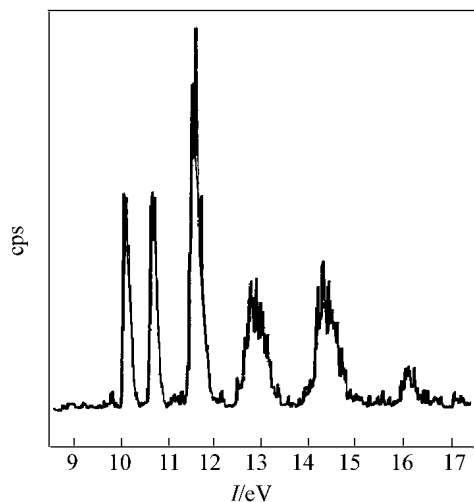


图 1 ICl_3 的分解整谱
Figure 1 PES of ICl_3 molecule

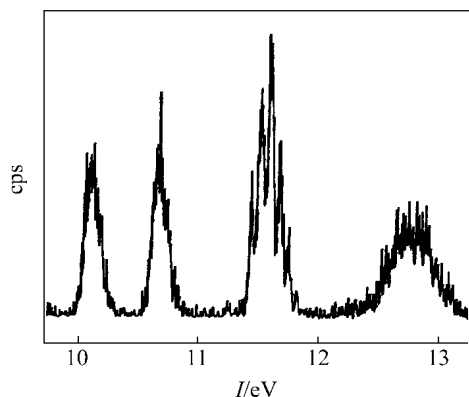


图 2 ICl_3 的分解扩展谱

Figure 2 Expanded PES of ICl_3 molecule in the low ionization energy region

通过分析, 我们认为这是一组 ICl 和 Cl_2 的紫外光电子谱的混合谱. 图中各谱带的归属情况如下:

位于 10.02 eV 处光电离峰是 ICl 的最高占据轨道² 电子的电离产生的 $X^2_{3/2}$ 离子态的 ICl^+ 的 PES 峰, 另 1 个与它基本等强度峰 10.59 eV 显示了 $X^2_{1/2}$ 离子态的 ICl^+ ^[12]. 这两个峰间距为 0.57 eV, 与文献值 0.58 eV 非常吻合; 且这一旋轨分离值与² 态 HI^+ 相差 12 %^[13], 说明 2 电子大部分定域在 I 原子上, 进一步确认 10.02 eV 及 10.59 eV 处光电离峰为 ICl^+ 旋轨分裂峰^[12]; 计算得到的组合系数分别为 0.9140(I) 和 0.086(Cl), 这与实验结果相一致. 另外, 在宽扫描 PES 谱中, 10.59 eV 峰精细结构显示有 400 cm^{-1} 振动频率, 这与文献值 $(390 \pm 30)\text{ cm}^{-1}$ 是吻合的^[12]. 11.59 eV 处光电离峰指认为 Cl_2 分子最高占据轨道² g 上电子电离产生 Cl_2^+ 的 X^2_g 态 PES 峰. 在精细结构谱中得到这一跃迁产生了 650 cm^{-1} 的振动结构. 1^2_g 态 Cl_2^+ 的旋轨耦合正好与振动频率一致, 该峰垂直电离能值及振动频率与文献报道 11.59 eV 及 $(645 \pm 40)\text{ cm}^{-1}$ 一致^[13]. ICl 分子¹ 轨道电离产生的 A^2 态 ICl^+ 的位置在 12.81 eV, 这一光电离峰没有旋轨耦合现象, 理论计算得到的旋轨耦合间距为 84 meV^[14]; 分子轨道主要体现电子为 I—Cl 键的性质. Cl_2 分子² u 轨道上电子电离产生 A^2_u 态 Cl_2^+ 的峰位在 14.38 eV 处, 这与文献值 14.43 eV 是一致的^[13]. 另外 ICl^+ 的 B^2 态位置 14.26 eV 包在了 $\text{Cl}_2^+ A^2_u$ 离子态光电离峰中. 谱图 1 中最后一个峰位是 16.18 eV, 这是 $\text{Cl}_2 5_g$ 轨道电离产生的光电离峰. 光电离峰归属指认结果列于表 1.

因此, ICl_3 的紫外光电子谱实验实际得到的是 ICl 和 Cl_2 分子的混合谱. 实验中, 当把进样温度降到 -40°C , 仅检测到混合谱, 无其它新信号, 进样温度再低, 仪器达到该样品检测极限无信号产生. 文献中报道 ICl_3 在 77°C 气相中完全分解为 ICl 和 Cl_2 ^[8], 本实验表明在两相平衡时到达 -40°C , 气相中只检测到 ICl 及 Cl_2 分解产物而无 ICl_3 .

2.2 反应过程的量子化学研究

采用 B3LYP/6-311 + G(df) 对 $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$ 反应过程中的反应物、过渡态及产物进行构型优化. 首次优化得到过渡态的构型, 并通过频率分析, 有且只有一个虚频. 优化得到的反应物、过渡态及产物的构型及构型参数如图 3. 反应物为 D_{3h} 对称性, 过渡态和产物的对称性降低为 C_{2v} 对称性. 反应过程中 4 个原子始终处于同一平面.

从过渡态出发, 分别向前向后计算 IRC 途径, 计算采用 B3LYP/6-311 + G(df). 从计算结果来看, 过渡态与反应物和产物都直接相连. 随着反应的进行, I(1)—Cl(2) 键长逐渐变短, I(1)—Cl(3) 和 I(1)—Cl(4) 键长逐渐变长, Cl(3) 和 Cl(4) 逐渐靠近, 逐渐地 I(1)—Cl(3) 和 I(1)—Cl(4) 键断开, Cl(3)—Cl(4) 键形成, 到达产物时形成 ICl 和 Cl_2 .

图 4 给出了 $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$ 反应过程的能量变化曲线. 通过计算, 反应的活化能为 168.4 kJ/mol. 能垒比较低, 表明此反应很容易进行.

表 1 ICl 和 Cl_2 的实验电离能与用 HF 和 OVGF 方法计算的电离能值 (eV)Table 1 HeI experimental ionization energies (IP in eV) and calculated ionization energies by using the HF and OVGF methods for ICl and Cl_2

	HF		OVGF		MO coefficient	Exp. of this work	Ref.	Freq. exp.	Freq. calcd
	ν_i	MO	IP	MO					
ICl	10.748		10.431		0.9140(I)	10.05	10.10	400	374
					0.0860(Cl)	10.59	10.68		
	14.176		13.097		0.5800(I)	12.85	12.88		
	14.685		14.291		0.4525(Cl)				
Cl_2	12.339	g	11.442	g		11.59	11.59	600	526
		g		g					
	15.424	u	14.091	u		14.38	14.43		
		u		u					
	16.039	g	15.654	g		16.15	16.10		

HF and OVGF calculations of ICl and Cl_2 are at the 6-311++G(df) basis set level, and their geometries using B3LYP/6-311++G(df) method.

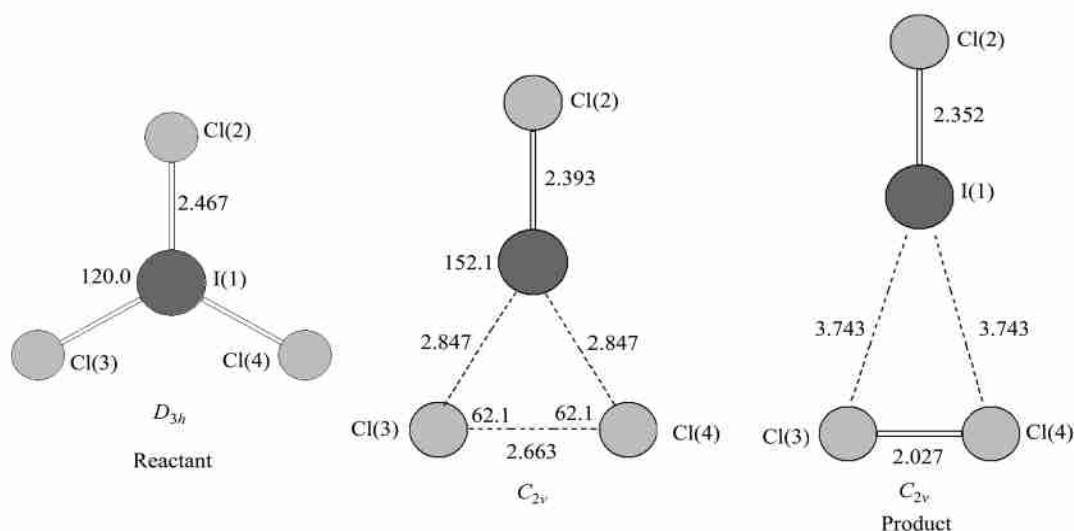
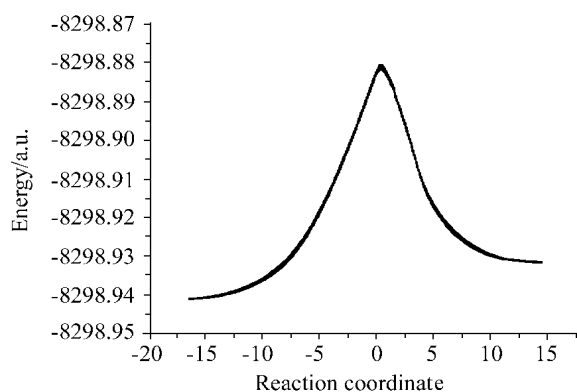
图 3 分子构型和主要参数 [键长: 10^{-1} nm; 键角 ($^\circ$), 两面角 ($^\circ$)]

Figure 3 Structures for the dissociation process

图 4 $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$ 反应过程势能面Figure 4 Intrinsic reaction coordinate of the reaction $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$ 表 2 用 HF 和 OVGF 方法计算的 ICl_3 电离能值 (eV)Table 2 Calculated ionization potentials by using the HF and OVGF methods for ICl_3

	HF		OVGF	
	ν_i	MO	IP	MO
ICl_3	10.999	a_1	10.372	a_2
	11.569	a_2	10.480	a_1
	13.198	a_2	11.852	a_2
	13.548	e	12.172	e
		e		e

HF and OVGF calculations of ICl_3 are at the 6-311++G(df) basis set level, and the geometry using B3LYP/6-311++G(df) method.

2.3 电离能计算

采用 B3LYP/6-311++G(df) 优化了 ICl , Cl_2 和 ICl_3 的构

型并计算了振动频率. ROVGF/6-311++G(df)和HF/6-311++G(df)分别用于计算 ICl 、 Cl_2 的电离能,列于表1. ROVGF/6-311++G(df)计算的 ICl 和 Cl_2 的电离能够很好地与实验值相吻合,明显比HF/6-311++G(df)计算结果要好,这是由于OVGF方法在计算分子轨道能级时充分考虑了电子相关效应.也就是说,在考虑了相关校正后,从外壳层格林函数方法计算电离能结果比建立在Koopmanns定理的基础上的*ab initio*计算结果与实验更吻合^[15,16].采用同样的方法和基组计算预测了 ICl_3 的电离能,列于表2. OVGF方法给出的 ICl_3 第一电离能为10.372 eV.

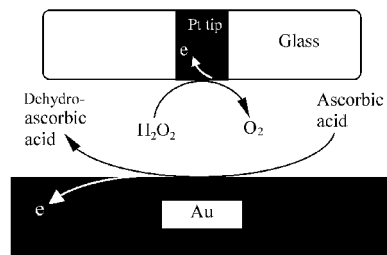
References

- 1 Alem, A.; Soleimani, E.; Starikova, Z. A. *Acta Chim. Slovenica* **2000**, 47(1), 89.
- 2 Troshin, P. A.; Popkov, O.; Lyubovstaya, R. N. *Fullerenes Nano. Carbon Nano.* **2003**, 11(2), 165.
- 3 Muller, H. S. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3(9), 1570.
- 4 Lehman, J.; Goldstein, E. J. *Chem. Edu.* **1996**, 73(11), 1096.
- 5 Sorokin, V. I.; Chichinin, A. I. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 141.
- 6 Pak, C.; Xie, Y.; Van Huis, T. J.; Schaefer, H. F. J. *Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(43), 11115.
- 7 Andrew, J. Y.; Cristina, M.; Gero, C. K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 559.
- 8 Booth, H. S. *Inorganic Syntheses*, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York & London, **1939**, pp. 167~168.
- 9 Zhao, H.-Q.; Wang, D.-X.; Xu, G.-Z. *Anal. Instrum.* **1992**, (2), 55 (in Chinese).
(赵恒齐,王殿勋,徐广智,分析仪器, **1992**, (2), 55.)
- 10 Ortiz J. V. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6348.
- 11 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. *Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 12 Potts, A. W.; Price, W. C. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1242.
- 13 Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Vroom, D. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 4255.
- 14 Dyke, J. M.; Josland, G. D.; Snijders, J. G.; Boerrigter, P. M. *Chem. Phys.* **1984**, 91, 419.
- 15 Li, Y.-M.; Sun, Q.; Li, H.-Y.; Wang, D.-X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1492 (in Chinese).
(李益民,孙巧,李海洋,王殿勋,化学学报, **2003**, 61, 1492.)
- 16 Sun, Z.; Zheng, S.-J.; Wang, D.-X. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 2013 (in Chinese).
(孙政,郑世钧,王殿勋,化学学报, **2001**, 59, 2013.)

(A0311139 SHEN, H.)

Electrochemical Depletion of Ascorbic Acid in the Detection of Hydrogen Peroxide: An Investigation Using SECM

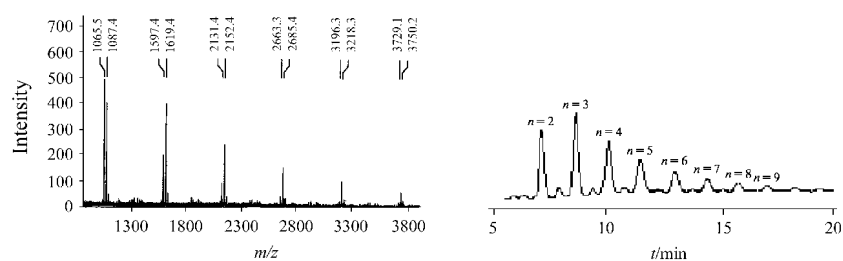
WANG, Kang; WEI, Hui; XIA, Xing Hua
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(14), 1339



By positioning a tip electrode of scanning electrochemical microscopy (SECM) in the diffusion layer of an Au electrode and meanwhile applying a suitable potential on the substrate, selective detection of hydrogen peroxide free from interference of ascorbic acid has been achieved. In addition, potential application of the present method in fabrication of micro-electrochemical sensing devices has been discussed.

Cyclodepolymerization of Several Amorphous Aromatic Polyether Sulfone(Ketone)s and Ring-opening Polymerization of the Products

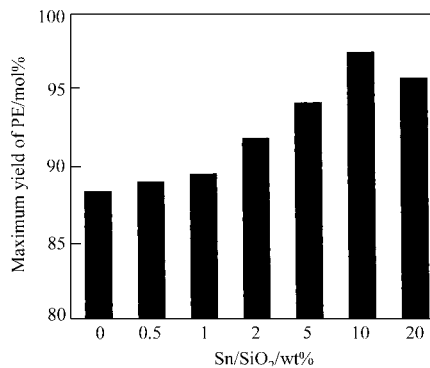
WANG, Hong Hua; LUO, FaLiang; BO, Shu Qin; CHEN, TianLu
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(14), 1344



Three amorphous aromatic polyether sulfone(ketone)s underwent a cyclodepolymerization reaction using CsF as catalyst in dipolar aprotic solvents to afford corresponding cyclic oligomer products with high yields. Figures gave the MALDI-TOF-MS spectra and gradient HPLC trace of PES-C cyclic product, respectively. High molecular weight linear products were regenerated after the ring-opening polymerization of the cyclodeproducts.

Highly Selective Amorphous Ni-Sr-B/ SiO₂ Catalysts in Acetophenone Hydrogenation to 1- Phenyl Ethanol

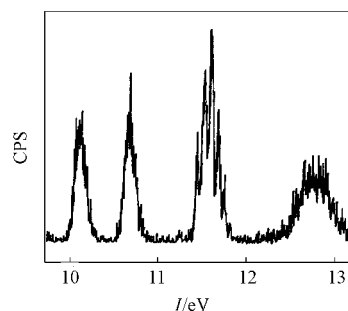
WANG, You-Zhen; QIAO, Ming-Hua; HU, Hua-Rong; YAN, Shi-Run; WANG, Wei-Jiang; FAN, Kang-Nian
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(14), 1349



The maximum yield of PE reaches as high as 97.5 % over the 10 % Sr-NiB/ SiO₂ catalyst.

PES and Theoretical Studies on the Ionization Potentials of Iodine Trichloride

QIAO, Zhi-Min; ZENG, Yan-Li; SUN, Shu Tao; SUN, Qiao; WANG, Dian-Xun
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(14), 1353



Photoelectron spectroscopy (PES) of iodine trichloride shows that it is made up of iodine chloride and chlorine, and the first vertical ionization potential for iodine trichloride predicted by the OVGF method is 10.732 eV.