

新颖瞬态物种的产生与表征

曾小庆^{①②} 王殿勋^{①*}

(① 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 基于对紫外光电子能谱(PES)仪的不断改进, 成功地生成与表征了系列新颖瞬态物种. 简要综述了 PES 的基本原理; 系列新颖瞬态物种活性卤素化合物、短寿命自由基、亚稳态拟卤素化合物的 PES 实验和理论量子化学研究; 以及新建立的紫外光电子能谱与 HeI 光光电离飞行时间质谱联合谱仪(PES/HeI-TOFMS)在瞬态物种的研究进展. 而 PES/HeI-TOFMS 联合谱仪的建立使得 PES 在复杂化学过程以及瞬态物种的捕获与表征研究中发挥更大的作用.

关键词 活性卤素物种 自由基 拟卤素化合物 瞬态光电子能谱 量子化学计算

众所周知, 瞬态物种在大气化学、燃烧以及生物化学过程中起着重要的作用, 但是由于寿命短、稳定性差、反应活性高等特殊性质, 限制了人们对这些瞬态物种的了解, 这不仅需要特殊的反应来生成、分离这些瞬态物种, 同时还需要特殊的检测与表征手段来进行结构与性质的研究. 其中研究瞬态物种最常用的方法就是结合光化学或热解反应的原位红外/拉曼光谱法, 如众多在大气光化学过程中重要瞬态自由基(CF_3OOO ^[1], $\text{SF}_5\text{O}_x(x=0\sim3)$ ^[2], C_6H_5 ^[3]等)以及亚稳态化合物(ON-N_3 ^[4], OCN-NCO ^[5], $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ ^[6]等)的性质研究都借助了原位振动光谱; 此外, 闪光光解也被广泛应用于生成基态和激发态的自由基, 然后结合时间分辨红外、吸收或荧光光谱对产生的瞬态物种进行表征^[7,8].

长期以来, 紫外光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)一直被用于研究稳定化合物的电子结构, 而很少用于研究瞬态物种. 本课题组基于对紫外光电子能谱仪的不断改进, 在成功地生成了系列活

性卤素化合物、短寿命自由基以及亚稳态拟卤素化合物的同时, 结合 PES 实验和理论量子化学计算, 研究了这些新颖瞬态物种的结构、轨道特性以及相关反应. 不仅提供了生成这些物种的方法和基本物理化学参数, 同时拓展了 PES 在瞬态物种的捕获与表征领域的应用.

1 PES 基本原理

PES是上世纪 70 年代发展起来的一门新的能谱学技术, 通过其测定的实验数据结合理论量子化学分析能够直接获得化合物分子轨道能级、轨道特性、态密度以及化学键性质等众多信息, 是其他任何一种常规谱学技术难能比拟的. 此外, 它能够为理论量子化学、固体物理、表面科学与材料科学的研究提供重要的直接证据与相应电子结构信息. 而自从 1962 年Turner和其研究小组^[9]第一次使用惰性气体氦气的 HeI_α 共振线($\text{HeI: He1S2P}(^1\text{P}) \rightarrow \text{He1S}^2(^1\text{S}), 21.22 \text{ eV}$)作为电离光源以来, HeI PES就被广泛应用于研究气

本文由执行主编徐光宪先生推荐. 文章介绍王殿勋教授的研究工作, 此项工作获 2006 年国家自然科学奖.

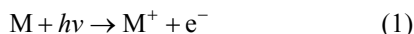
收稿日期: 2007-01-10; 接受日期: 2007-01-11

国家自然科学基金(批准号: 2880168, 27170306, 49392703, 29673049, 29973051, 20073052, 50372071, 20473094, 20477047, 20577052 和 20673123), 中国科学院(百人计划), 中国科学院知识创新工程(批准号: KJCX2-H2, KJCX2-SW-H8 和 KZCX2-YW-205)和“973”计划(批准号: 2006CB403701)资助项目

*联系人, E-mail: wangdx@iccas.ac.cn

相分子的电子结构. 关于PES的基本原理、实验方法以及数据分析已有很多综述 [10-12].

紫外光电子能谱的基本原理是单电子过程的爱因斯坦光电效应, 即用单色短波长的紫外光($h\nu$)辐射分子, 分子吸收一个光子后发射出一个自由电子, 同时, 分子失去一个电子成为阳离子的光电效应过程:

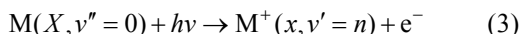


其中 M 和 M^+ 分别为分子和相应阳离子, $h\nu$ 为入射光子, e^- 为发射出的光电子. 当辐射光子的能量 $h\nu$ 大于分子轨道上电子电离所需要的能量时, 电离过程中除了产生阳离子 M^+ 之外, 剩余能量就会完全以电子动能(E_{kin})的形式释放出来. 通过测量电离过程中发射电子的动能 E_{kin} 结合如下方程:

$$IP = h\nu - E_{\text{kin}}(e), \quad (2)$$

就能够得到相应分子轨道的电离能 IP . 而光电子能谱仪正是通过半球电子能量分析器来区分来自不同能级具有不同动能的电子, 并采用电子倍增器记录单位时间光电子数目, 以固定时间内光电子的计数(光电子信号的强度)对光电子动能或电离能作图来获得光电子能谱图.

在光电子能谱图中经常能观察到谱峰具有振动精细结构, 这反映了电离过程中基态中性分子到基态正离子不同振动态之间的跃迁, 而依据 Franck-Condon 原理, 垂直电离能所对应的跃迁为:



这里振动量子数 $v'=n$, 对应于离子的振动能级: 它的振动波函数与分子基态 $v''=0$ 的振动波函数有最大程度重叠, 即有最大的 Franck-Condon 因子. 因此, 这种跃迁是最可几跃迁, 对应于垂直跃迁, 跃迁后的几何构型类似于基态的几何构型. 而绝热电离能则对应于从分子的电子基态 X 到离子的电子态 x 所需要的最小电离能, 即从分子的振动基态到离子振动基态的跃迁:



绝热电离能代表或接近光电子能谱带的起始点, 而垂直电离能代表光电子能谱带的最高点, 有时二者也重合在一起. 可见光电子能谱所反映的电离能与被电离分子轨道的能量直接相关, 而Koopmans定理认为正则Hartree-Fock方程中的第 k 个本征值 ε_k 近似等于第 k 个轨道上电子的电离能 IP_k 的负值 [13], 即:

$$-\varepsilon_k \approx E_{\text{SCF}}(\text{离子}) - E_{\text{SCF}}(\text{分子}) = IP_k, \quad (5)$$

其中, $E_{\text{SCF}}(\text{离子})$ 为在 Ψ_k 轨道分子轨道上失去一个电子后形成的离子的能量. 由此我们可以通过量子化学理论来计算不同分子轨道的电离能, 并与实验所观察的数据相比较, 以此来分析光电子能谱中的电离峰, 并验证理论与实验的可靠性.

对于简单分子的光电子能谱的指认通常只需要分析其电离峰的位置、强度以及谱峰所反映的振动精细结构, 同时考虑Jahn-Teller和Spin-orbital相互作用等因素就足够了, 但是对于多原子复杂体系的光电子能谱的指认就必须依据Koopmans定理相关的理论量子化学计算, 其中就包括半经验方法(MINDO/3, MNDO, PM3)、Hartree-Fock从头算法(HF)、密度泛函理论(DFT)、能量差减法($IP = E(\text{离子}) - E(\text{分子})$), 尤其是最近由Cederbaum研究小组发展的OVGF(Outer Valence Green's Function)方法, 其充分考虑了电子相关和轨道的弛豫效应, 从而能够得到非常准确的理论电离能数据, 并被广泛用于分析复杂分子体系的紫外光电子能谱 [12,14-16].

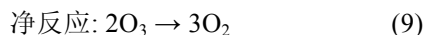
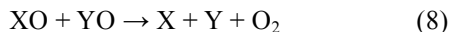
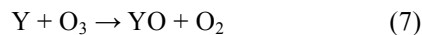
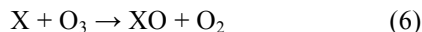
对于一般化合物而言, 最能反映其物理化学性质的就是外壳层最高占据轨道(HOMOs)上的电子, 而采用 HeI(58.43 nm, 21.22 eV)作为电离源, 足以电离绝大多数化合物 HOMOs 轨道上的电子, 同时具有理想的分辨率(约 20 meV), 通过获取化合物的 HeI 光电子能谱就能同时提供关于这些化合物中性分子以及相应离子的结构、成键特性、稳定性、反应活性等众多其他谱学手段所无法提供的有用信息.

2 系列活性卤素化合物的产生与紫外光电子能谱研究

活性卤素化合物(reactive halogen species, RHS)是包括X, X₂, XY, XO, OXO, HOX, XNO₂, XONO₂等在大气环境过程中对臭氧损耗起着重要作用的一类重要卤素化合物, 其中X, Y代表F, Cl, Br, I等卤素原子. 关于RHS消耗臭氧的作用机理研究已经有了相当多的报道 [17,18], 由于这类化合物在大气中多以较低浓度存在, 有些甚至只是大气光化学过程中的反应中间体, 在浓度较高的常温条件下非常不稳定而难于分离与表征, 使得对于系列重要的活性卤素物种的基本物理化学性质研究比较缺乏.

2.1 F, Cl, Br, I 原子

卤素原子F, Cl, Br, I作为最简单的RHS, 其在大气中消耗臭氧的机理主要是以下系列反应 [19].



其中X, Y = Cl, Br, I. 为了能在实验室研究它们在大气光化学反应过程中所发挥的作用, 就需要特殊的实验方法来生成这些瞬态物种. 对于最具代表性的氯原子而言, 已经报道的生成方法包括: 300 nm以上波长范围Cl₂的光解^[20]与流动体系中Cl₂的微波放电^[21], 其中后一种方法被用于生成足够浓度的Cl原子来研究其紫外光电子能谱, 但是研究发现, 即使在流动微波放电体系中涂抹H₃PO₄, H₃AsO₄, H₂SO₄或H₃BO₃来减少因器壁碰撞而发生的氯原子复合, 实验中仍然只有不到50%的Cl₂分子发生了分解, 这样即使获得了其紫外光电子能谱图, 但是分辨较差^[21]. 我们在采用H₃PO₄对微波放电(MR-301, Servo Co., Ltd.)体系进行壁涂层的同时, 将放电点与HeI光电离点之间的距离缩短到16 cm, 同时对放电管的直径进行了优化, 由4.2 mm增加到8.5 mm, 这样减少了碰撞复合, 以此获得了清晰的Cl原子PES谱图^[22].

实验发现虽然分子Br₂的微波放电能获得Br原子的信号, 但是不仅信号本底高, 而且由于产物的复合导致放电石英管被污染而无法长时间产生持续的Br原子流; 通过尝试, 我们幸运地发现了采用SiBr₄作为微波放电前体, 可实现长时间产生持续的高纯度Br原子流, 并获得了Br原子的特征电离谱峰: 11.80, 12.23, 12.34, 13.31, 15.25 eV, 各电离峰所对应的基态向不同离子态的电离跃迁能量列于表1, 这种通过SiBr₄微波放电获取高纯度Br原子流的方法获得了国际同行的认可和广泛采用^[23,24]. De Leeuw等^[25]曾采用CH₃I和I₂的微波放电来产生碘原子, 但是实验结果并没有发现与理论预测电离能相对应的电离峰. 而在我们的实验过程中, 通过对双室双真空系统的UPS-Machine-II型紫外光电子能谱仪与微波放电体系之间的匹配优化, 采用CH₃I的微波放电, 首次获取了高纯度碘原子束流以及低本底、高分辨的光电子能谱图, 报道了从碘原子基态²P_{3/2}到不同离子激发态²P_{2,1,0}, ¹D₂和¹S₀之间的跃迁能(表1), 该方法至今仍被广泛用于实验室高浓度碘原子的生成^[26].

表1 F^[25], Cl^[22], Br^[24], I^[26]原子不同离子态的实验电离能(eV)

离子态	F (² P _{3/2})	Cl (² P _{3/2})	Br (² P _{3/2})	I (² P _{3/2})
³ P ₂	17.42	12.97	11.80	10.44
³ P ₁	17.47	13.06	12.23	11.33
³ P ₀	17.48	13.10	12.34	11.24
¹ D ₂	20.01	14.42	13.31	12.16
¹ S ₀	22.99	16.42	15.25	14.11

2.2 HOBr与BrOBr

含溴物种与大气臭氧损耗之间有着密切的关系, 如平流层臭氧层破坏, 南极臭氧洞形成以及海盐粒子的大气化学环境过程都伴随着含溴物种的参与. 尽管含溴物种在大气中的含量远小于含氯物种, 但是最近研究表明溴原子损耗臭氧的能力是氯原子的100倍, 其对臭氧洞的贡献更是达到了20%; 此外, 随着极地平流层“溴爆炸(bromine explosion)”现象的发现使含溴物种, 尤其是各种含溴不稳定物种的产生、性质以及反应成为了目前研究的焦点^[27].

HOBr是含溴物种光化学反应过程中一个重要的反应中间体, 同时也是大气中活性含溴物种的重要汇之一. 在大气中HOBr的形成主要通过如下反应^[28]:



而实验室研究一般采用BrOBr的水解来制备HOBr, 以此来研究其物化性质和相关反应. 关于HOBr分子结构性质的研究已有诸多报道, 但是由于其在浓度较高的气相条件下极易分解, 而使得未有该物种的电子结构研究.

为了减少HOBr从低温冷阱中气化进入电离室过程中的分解, 我们采用了真空气-固异相反应与原位检测相结合的方法: 首先将热活化(100℃, 5 h)过的黄色HgO放置在反应器中并抽真空; 然后在闭光条件下通入Br₂/H₂O(5:1)混合气体, 体系温度控制在30℃; 反应10 min之后将体系中的气相产物真空转移到液氮冷阱中; 之后逐渐升高体系温度, 并在-50℃时除去Br₂/BrOBr, 同时监测气相产物的紫外光电子能谱, 直到Br₂/BrOBr谱图完全消失; 最终在此温度下得到黄绿色产物HOBr. 在测定HOBr的紫外光电子能谱时, 需要将进样系统温度控制在-60℃, 以防止其分解, HOBr在真空中升华并被HeI光电离^[28].

HOBr分子具有C_s对称性, 其外壳层电子组态可

以描述为 $\sim(14a')^2(5a'')^2(15a')^2(16a')^2(6a'')^2$. PES 实验得到 HOBr 的电离能数据与 OVGF/6-311++G**计算结果列于表 2. 实验得到 HOBr 的第一垂直电离能为 10.73 eV, 与理论计算值 10.69 eV 相吻合; 而自然键分子轨道(natural bonding orbitals, NBO)分析表明此电离峰对应于 HOBr 分子最高占据轨道{HOMO: $6a''(\pi_{Br-O})$ }⁻¹ 上电子的电离. 此电离峰所反映的振动精细结构 $750 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 与中性 HOBr 分子的 Br—O 伸缩振动频率 620 cm^{-1} 相接近, NBO 分析表明 HOMO 的主要成分是反键 π_{Br-O} 轨道, 这意味着从此轨道上电离一个电子后得到的 HOBr⁺离子中 Br—O 键力常数和振动频率增加, 导致离子的振动能级间隔比中性分子的大, 即基态离子 HOBr⁺中的伸缩振动频率高于中性 HOBr 分子中的 Br—O 振动频率, 与实验结果一致. 而第二电离峰对应于从次最高占据轨道 SHOMO $16a'$ 上电离出一个电子, PES 实验得到此电离过程对应的电离能为 11.56 eV, 并伴有 $650 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构. NBO 分析表明该分子轨道主要体现了 Br 原子上的孤对电子 n_{Br} 成分. 其他电离峰的指认列于表 2.

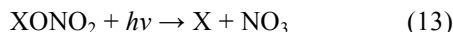
表 2 HOBr 与 BrOBr 实验电离能、理论计算电离能、分子轨道特性以及振动频率

物种	IP ^{exptl} /eV	IE ^{calcd} /eV	分子轨道	特性	振动频率/ cm^{-1}
HOBr	10.73	10.69	$6a''$	π_{Br-O}	750 ± 60
	11.56	11.25	$16a'$	n_{Br}	650 ± 60
	14.20	13.75	$15a'$	σ_{Br-O}	
	17.74	14.72	$5a''$	π_{Br-O}	
BrOBr	10.26	10.40	$6b_1$	n_{Br}	550 ± 60
	11.23	11.11	$13b_2$	σ_{Br-O}	240 ± 60
	11.73	11.33	$15a_1$	σ_{Br-O}	
	13.34	14.82	$5a_2$	n_{Br}	

为了便于比较, 我们对物种 BrOBr 的紫外光电子能谱进行了研究. 在其 PE 谱图的低电离能区的谱峰上出现了具有相应 Br—O 特征振动的精细结构. 实验获得 BrOBr 的第一垂直电离能为 10.26 eV, 对应于具有类似反键特性的最高占据轨道{HOMO: $6b_1(n_{Br})$ }⁻¹ 上电子的电离, 且 BrOBr⁺中 Br—O 振动频率为 $550 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$; 第二电离峰位于 11.23 eV, 对应于次最高占据轨道 $13b_2$ 上电子的电离, 伴有 $240 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构.

2.3 XONO₂ (X = F, Cl, Br, I)

与HOX类似, 化合物XONO₂ (X = F, Cl, Br, I)同样属于活性卤素化合物RHS的一类重要的储库物种, 并且在极地平流层云的表面和大气光化学过程中起着重要作用^[27].



其中X=F, Cl, Br, I. 虽然人们对于这些化合物在大气环境中的反应机理和环境效应已经有了较多认识^[29-32], 但是限于这些化合物的强氧化性, 而且对碰撞敏感易爆炸等特殊性质, 限制了对这类化合物的广泛深入研究, 使得对这类化合物自身分子结构、成键特性, 特别是气相条件下的电子结构仍未有了解. 庆幸的是: 我们找到了安全合成纯的系列化合物XONO₂ (X = F, Cl, Br, I)的方法, 并在此基础上用气相紫外光电子能谱仪对它们的电子结构开展了系统研究.

FONO₂ 的合成采用KNO₃ 的直接F₂/He(10:1)氟化, 将反应 30 min后的气相产物通过多级冷阱分离提纯, 得到-112℃时的无色固体FONO₂, 并直接导入 PES进样室测样, 由于体系的强腐蚀性, 整个反应与分离实验需要在不锈钢体系中进行. PES实验表明 FONO₂ 在低电离能区(12.0~14.0 eV)具有简单的能谱图, 虽然出现了电离峰的叠加, 但是通过对此电离区域的谱峰做扩展谱扫描还是能发现清晰的振动精细结构^[33]. 一般而言, 对振动精细结构的指认主要通过中性分子振动频率的比较; 同时参考该电离峰对应分子轨道所反映的特定基团的属性: 孤对电子(lone-pair)的电离会得到低电离能区的尖峰, 而从反键(anti-bonding)或弱成键(weak bonding)分子轨道上电离电子则会得到具有明显振动精细结构的电离峰.

借助于自然键分子轨道NBO分析, FONO₂ 的第一电离峰(13.21 eV)被指认为HOMO { $4a''(\pi_{O_2N})$ }⁻¹ 上电子的电离, 伴有的振动频率为 $660 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, 对应于电离之后产生的基态 FONO₂⁺离子中NO₂ 基团的伸缩振动, 低于中性分子N—O伸缩振动频率 1301 cm^{-1} ^[34]. 而位于 13.65 eV的第二电离峰所伴有的振动频率为 $1090 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, 分子轨道分析表明此电离峰反映了 NO₂ 基团上 σ 电子的电离 SHOMO: { $16a'(\sigma_{O_2N})$ }⁻¹, 而此振动结构刚好对应于 FONO₂⁺离子中NO₂ 基团的不对称伸缩振动. 具体电离峰的指认列在表 3 中.

表3 系列化合物 XONO₂ (X = F, Cl, Br, I)的 PES 实验垂直电离能与对应前线分子轨道属性

吸收带	FONO ₂ ^[33]			ClONO ₂ ^[35]			BrONO ₂ ^[36]			IONO ₂ ^[37]		
	IP ^{exptl} /eV	分子轨道	特性	IP ^{exptl} /eV	分子轨道	特性	IP ^{exptl} /eV	分子轨道	特性	IP ^{exptl} /eV	分子轨道	特性
<i>I</i> ₁	13.21	4a''	π _{O2N}	11.56	5a''	π _{O2N,ClO}	10.60	8a''	<i>n</i> _{BrO} (S.O.)	9.27	11a''	<i>n</i> _I (S.O.)
<i>I</i> ₂		16a'	σ _{O2N}	12.14	19a'	<i>n</i> _{Cl}	10.91			9.89		
<i>I</i> ₃	13.65	15a'	σ _{O2N}	12.94	4a''	π _{O2NOCi}	11.25	23a'	σ _{BrO}	11.10	31a'	<i>n</i> _I
<i>I</i> ₄	16.24	3a''	π _{OF}		18a'	σ _{O2NO}	11.78	7a''	π _{O2N}	12.05	30a'	π _{NO2}
<i>I</i> ₅	17.05	14a'	σ _{FON}	13.87	17a'	σ _{ClONO2}	12.50	22a'	σ _{O2N}		10a''	<i>n</i> _O
<i>I</i> ₆	18.19	13a'	σ _{FONO2}	14.68	3a''	π _{ClONO2}		21a'	σ _{O2N}	12.88	29a'	π _{NO}
<i>I</i> ₇		2a''	π _{FONO2}		16a'	σ _{ClONO2}	13.12	6a''	π _{OBr}		9a''	π _{IO}
<i>I</i> ₈	19.17	12a'	σ _{O2NOF}	16.10	15a'	σ _{NO2}	13.66	20a'	σ _{OBr,NO2}	16.86	28a'	π _{IO,NO2}

与FONO₂的合成相比, ClONO₂的合成相对复杂,但是由于后者在常温下具有较高的稳定性,所以对于此化合物分子结构的气相电子衍射(gas-phase electron diffraction, GED)研究早有报道^[38],但是紫外光电子能谱研究结果表明:由于Cl原子孤对电子 n_{Cl} 与其他分子轨道之间的相互作用,使得ClONO₂在低电离能区的PE谱图相比FONO₂要复杂的多.最明显的特点就是在低电离能区出现了较多的电离峰,并伴有一定的叠加,相应峰值的确认需要借助于扩展谱扫描. ClONO₂的第一垂直电离能为11.56 eV,远低于FONO₂的第一垂直电离能13.21 eV,这种变化源于Cl原子更低的电负性.而分子轨道分析表明ClONO₂的HOMO(5a'')中除了包括π_{O2N}成分外,还包括了π_{ClO}电子的贡献;同时第一电离峰所反映的1240±60 cm⁻¹振动频率要低于中性分子中N—O伸缩振动频率($\nu_1 = 1735 \text{ cm}^{-1}$),意味着电离产生的ClONO₂⁺中的N—O振动力常数小于中性分子,相应的振动间距增加.有趣的是ClONO₂的第二电离峰(12.14 eV)较窄,而且强度较大, NBO分析表明此电离峰对应的SHOMO(19a')主要体现了分子中氯原子孤对电子 n_{Cl} 的特性,而且扩展谱中此峰低电离能一侧并没有振动精细结构,这刚好反映了此电离峰峰型较窄且强度较大的特点.而仔细的分析此电离峰的右侧,依然能够发现较弱的770 ± 50 cm⁻¹振动结构,与中性分子中Cl—O键的伸缩振动频率($\nu_4=780 \text{ cm}^{-1}$)很接近.低电离能区另一电离谱带12.50~13.50 eV,谱峰中心位于12.94 eV的宽电离峰体现了两个电离过程的叠加: {4a''(π_{O2NOCi})}⁻¹和 {18a'(σ_{O2NO})}⁻¹,分别表现出ClONO₂⁺离子中—ONO₂基团的两种振动频率: 545±50和415 ± 50 cm⁻¹.

由于Br原子的电负性较F和Cl要小,同时通过对溴代烷烃的光电子能谱研究表明:含溴化合物中由

于自旋-轨道耦合(spin orbital: S.O.)相互作用导致了能级分裂,即²Π_{3/2}与²Π_{1/2}两个离子态之间有0.31 eV的能级间隔^[39],于是可以推测BrONO₂的紫外光电子能谱相比FONO₂^[33]和ClONO₂^[35]的PE谱图复杂的多, PES实验结果也印证了这一点^[36],在低电离能区出现了7个明显的电离谱带,而且有一定的叠加. BrONO₂的PES谱图中位于10.60和10.91 eV的两个尖电离峰应该就是代表含Br化合物的特征自旋-轨道耦合双峰,除了之间的间隔刚好为0.31 eV外,扩展谱扫描同样反映了两个峰均具有相同的振动精细结构: 400 ± 50 cm⁻¹,对应于Br—O振动,即具有相近的Franck-Condon因子.而位于11.25 eV的无结构宽峰则体现了反键轨道上电子的电离: {23a'(σ_{BrO})}⁻¹. BrONO₂的PES谱图中位于11.78 eV的宽电离峰与ClONO₂的第一电离峰位(11.56 eV)接近, NBO分析也表明二者具有类似的π_{O2N}分子轨道特性.对于中心位于12.50 eV处的宽电离峰则包含了两个电离峰的叠加,扩展谱扫描发现两个电离峰分别具有1050 ± 60和1130 ± 60 cm⁻¹的振动结构,刚好体现了BrONO₂⁺离子中—NO₂基团的N—O伸缩振动.位于低电离能区的另外一个具有振动结构(670 ± 60 cm⁻¹)的电离峰在13.12 eV,体现了正离子中的Br—O键的伸缩振动.

随着在海洋边界层(marine boundary layer, MBL)的大气化学过程中检测出碘的氧化物IO和OIO^[40],人们对大气中含碘物种的重要性有了重新的认识,作为大气中含碘化合物的重要储库物种的IONO₂更是成为众多理论和实验研究的焦点之一^[32].虽然IONO₂是光化学反应链中的重要中间体,但是由于其非常不稳定而未被直接实验合成与性质表征.我们在大气中海盐粒子表面异相反应(gas-solid heterogeneous reactions)过程的启发下,研究了活性卤素互化物ICl与AgNO₃和AgNO₂之间新颖的气-固异相反应,

采用原位紫外光电子能谱对反应的气相产物进行了原位表征, 结合实验和理论量子化学计算首次合成并表征了重要瞬态物种 IONO_2 和 IONO , 不但提供了它们简单可行的生成方法, 而且获得了相应的基本物理化学参数^[37].

IONO_2 与 BrONO_2 的紫外光电子能谱具有相似性, 在低电离能区的前两个电离峰(9.27 与 9.89 eV)同样较窄, 而且与含碘烷烃 PE 谱图中的特征自旋-轨道耦合分裂峰间距相吻合, 为 0.62 eV. 位于 12.05 eV 的电离峰具有 $1250 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构, 恰好反映了 IONO_2^+ 离子中 N—O 的伸缩振动. 实验和理论计算的一致性, 以及 PE 谱图反映的特征电离峰都证实了产物为 IONO_2 . 而 ICl 与 AgNO_2 之间的反应温度控制在 0°C 时, 获得了与反应物不同的紫外光电子能谱, 无论依据特征碘原子未成对电子的自旋-轨道耦合分裂峰(9.16 和 9.78 eV)间距 $\Delta I_p = 0.62 \text{ eV}$, 还是分析 11.78 eV 处电离峰的特征 N—O 伸缩振动频率 $1760 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 都证实了新颖物种 IONO 的实验室成功合成.

为了比较系列化合物 XONO_2 ($X = \text{H, F, Cl, Br, I}$) 前线分子轨道的组成, 我们利用 NBO 分析方法给出了这些化合物的最具代表性的最高占据轨道 HOMO 与次最高占据轨道 SHOMO 的示意图, 如图 1 所示. 很明显, 随着— ONO_2 基团上取代基团电负性的增加, 前线分子轨道成分发生了变化, 在 HONO_2 和 FONO_2 中, HOMO 与 SHOMO 体现更多的是 NO_2 基团上电子; 而对 ClONO_2 而言, HOMO 轨道电子主要集中在 NO_2 基团上, 而 SHOMO 则主要是氯原子上的孤对电子 n_{Cl} , 但是在 BrONO_2 与 IONO_2 分子中, 前两个最高占据轨道都已经体现出明显的 Br 或 I 原子孤对电子自旋-轨道耦合电子.

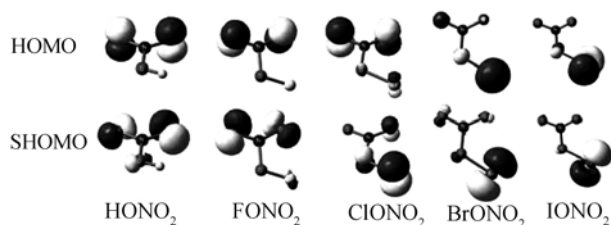
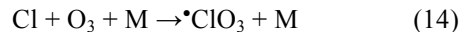


图 1 XONO_2 ($X = \text{H, F, Cl, Br, I}$) 的前线分子轨道示意图

2.4 XOCIO_3 ($X = \text{H, F}$)

自从 Simonaitis 等于 1975 年提出 HClO_4 是平流层含氯物种的汇以来, HClO_4 在大气中的反应机理就得

到了广泛的关注. 研究表明, 大气中重要自由基 $\cdot\text{ClO}_3$ 通过与 HO , F , Cl 等自由基的复合过程就能生成储库物种 XOCIO_3 ($X = \text{H, F, Cl}$)^[41,42]. 而自由基 $\cdot\text{ClO}_3$ 的形成过程主要为:



由于缺乏 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基的产生方法而无法对其结构进行研究, 为此较为稳定的 XOCIO_3 ($X = \text{H, F}$) 就成为了解 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基的替代物. 在 HOCIO_3 中, — OCIO_3 基团呈 C_{3v} 对称性, 但是由于氟原子的较强电负性使得在 FOClO_3 分子中— OCIO_3 基团 C_{3v} 对称性被破坏, 这种对称性的变化必然会导致二者电子结构的差异, 以及出现 Jahn-Teller 效应.

由于高氯酸化合物具有极强的氧化性而且对碰撞敏感, 所以 PES 实验过程中需要特别注意, 并采用必要的安全措施^[43]. 实验发现两个化合物的 PE 谱图具有相似性, 在低电离能区有三个强度较高的电离峰. 对于 HOCIO_3 而言, 位于 12.0~13.0 eV 电离区间的宽电离谱带上出现了明显了两个电离峰 12.37 与 12.77 eV, 借助于理论量子化学计算和分子轨道分析, 前三个最高占据轨道上电子的电离都集中在此电离区间, 并且主要成分都是一 ClO_3 基团上 O 原子孤对电子的组合, 其中位于 12.37 eV 的电离峰对应于 $\text{HOMO} \{8a''(n_{\text{O}_3})\}^{-1}$, 而位于 12.77 eV 的宽峰则是 $\{7a''(n_{\text{O}_3})\}^{-1}$ 与 $\{17a'(n_{\text{O}_3})\}^{-1}$ 两个前线分子轨道上电子电离叠加的结果. — ClO_3 基团上氧原子的孤对轨道的线性组合在 C_{3v} 对称性下可以转变为 $a_1 + e$, 这种简单的轨道重叠通过键间的相互作用使得二重简并的 e 轨道能量高于 a_1 轨道, 在光电子能谱上应该表现为第一电离峰 (12.37 eV) 的面积应该是第二电离峰 (12.77 eV) 的两倍, 但是在实际 PE 谱图中结果刚好相反, 这种实验现象可以理解为一 ClO_3 基团上氧原子孤对电子之间的彼此空间相互作用, e 能级高于 a_1 能级, 这种轨道相互作用发生了 Jahn-Teller 效应, 进而消除了 2E 态的简并度. 在 PE 谱图中, 原本二重简并的 e 轨道发生分裂, 能级间隔为 0.40 eV, 足产生可观察到的峰分裂, 而且存在谱峰强度之间的二倍关系.

由于 FOClO_3 分子中— ClO_3 基团偏离 C_{3v} 对称性, 使得在 FOClO_3 的 PE 谱图中中心位于 13.20 eV 的第一电离峰并没有出现类似于 HOCIO_3 能谱图中峰的分裂, 前线分子轨道分析也表明其前三个分子轨道的成分主要都是 ClO_3 基团上 O 原子孤对电子, 由此可

见此峰是三个轨道上电子电离叠加的结果. 而 13.20 eV 的电离能高于 HOClO_3 的第一垂直电离能(12.37 eV)主要是源于 F 原子的强电负性.

2.5 BrCl

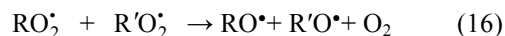
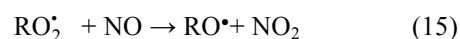
作为活性卤素化合物光化学反应过程中重要的反应中间体, 卤素互化物 IF , Icl , BrCl , ICl_3 等具有特殊的反应活性与成键特性^[27], 借助于紫外光电子能谱实验, 我们分析了具有代表性的卤素互化物 BrCl 的电子结构^[44,45]. BrCl 在常温下不稳定, 与分解产物 Br_2 和 Cl_2 处于动态平衡, 所以制备和相应的表征都需要在 -30°C 条件下进行. 和其他含溴物种的 PES 谱图类似, PES 实验获得 BrCl 的前两个电离峰来自于特征含溴化合物中自旋-轨道耦合分裂峰 11.00 和 11.27 eV, 分别对应于 BrCl 基态向 BrCl^+ 的自旋-轨道耦合离子态: $^2\Pi_{3/2}$ 与 $^2\Pi_{1/2}$ 的跃迁, 此能级分裂间隔 0.27 eV 低于 Br_2 (0.35 eV), BrF (0.32 eV) 和 BrI (0.57 eV) 中自旋-轨道耦合分裂. 通过扩展谱扫描分析发现前两个电离峰具有相近的振动精细结构: 460 ± 50 与 $510 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$.

3 系列瞬态自由基的产生与紫外光电子能谱研究

众所周知, 在大气、生命以及燃烧化学过程中, 往往伴随着许多复杂的自由基反应, 但是由于自由基自身寿命短、反应活性高、不稳定等特殊特性使得人们对于它们的了解还很缺乏. 一般而言, 为了实验室研究瞬态自由基的性质和相关反应, 需要找到合适的产生自由基的方法, 还要具备对瞬态自由基表征的特殊手段, 特别是对于产生高浓度的自由基而言, 找到合适的反应前体、产生方式显得尤为重要. 目前实验室产生高浓度自由基的方法主要包括光解和热解合适的前体化合物, 而表征手段主要采用原位振动光谱法, 通过获取自由基振动光谱结合理论量子化学计算对自由基进行确认. 这些表征方法需要将自由基冷却在低温基质上以达到一定浓度的富积^[1-3]. 然而很多自由基过程都是在气相条件下进行, 基于紫外光电子能谱对气相瞬态物种表征性能, 我们通过寻找到有效的自由基生成方法, 同时结合原位紫外光电子能谱 PES 与高精度理论量子化学计算, 对系列重要自由基的产生、结构与反应机理开展了系统的研究.

3.1 $\text{RO}^\bullet (\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C})$ 自由基

自从 20 世纪 50 年代人们开始意识到碳氢化合物在大气平流层中的重要性开始, 碳氢化合物的光氧化导致城市光化学烟雾的反应就成为了大气科学家关注的重点, 而且发现含氧碳氢化合物通过与大气中的臭氧之间的光氧化反应生成了大气中重要的 OH 与 HO_2 自由基, 引发光化学烟雾和潜在的“温室效应”^[46,47]. 关于这些挥发性有机物 (volatile organic chemicals, VOCs) 的光氧化机理已经有了详细的研究^[48]: 首先是大气中的 OH 自由基与挥发性有机污染物在有氧条件下的快速光氧化反应, 生成有机过氧自由基 $\text{RO}_2^\bullet$, 其中 VOCs 主要包括烷烃、烯烃、芳香烃以及含氧或含氮的挥发性有机物; 然后过氧自由基 $\text{RO}_2^\bullet$ 经过与 NO 自由基或过氧自由基彼此之间的反应被转化成烷基氧自由基 $\text{RO}^\bullet$:



分析以上的反应过程可以发现, 在 $\text{RO}^\bullet$ 自由基产生的整个过程中, RONO 作为一种中性稳定物种是最有可能成为实验室产生高浓度 $\text{RO}^\bullet$ 自由基的前体化合物. 虽然已有部分烷基氧自由基已经被低温原位振动光谱实验所研究, 但是关于这些重要自由基的气相结构, 特别是能体现物种反应活性的价壳层电子结构的研究未有报道. 为此, 我们采用 RONO 作为热解前体化合物, 研究了 $\text{RONO} (\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C})$ 的热解反应, 在实验中开创性地使用了分子筛催化剂, 发现了分子筛的使用不仅明显降低了母体分子的热解温度, 而且极大提高了热解效率. 结合原位紫外光电子能谱实验和理论量子化学计算, 对 $\text{RO}^\bullet (\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C})$ 自由基的电子结构进行了系统研究.

甲基氧自由基 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 是甲醇不完全燃烧过程中产生的重要自由基之一, 同时也是光化学烟雾中一种重要中间物种. 关于该自由基的结构与电离能已有诸多理论报道: Curtiss 等^[49]采用 G2 计算方法精确计算 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的绝热电离能为 10.78 eV; 而 Berkowitz^[50]与 Liebman^[51]两个研究小组分别采用光电离质谱 PIMS 研究了 $\text{CD}_3\text{O}^\bullet$ 的第一电离能, 得到的

实验值分别为 10.726 ± 0.008 与 10.74 ± 0.02 eV. 虽然有了第一电离能的实验和理论研究, 但是由于缺乏适于 PES 研究的高浓度 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基束流的产生方法, 限制了对其电子结构的认识.

为了获得高分辨 PES 谱图所需的高浓度 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基源, 我们采用原位产生与原位探测的 PES 装置, 以 CH_3ONO 作为热解前体, 首次采用 $4 \text{ \AA}$ 分子筛作为催化剂, 并将热解点与电离点之间的距离缩短到 1.5 cm , 当热解温度达到 $275 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 时, 得到了与母体分子 CH_3ONO 完全不一样的 PES 谱图, 通过与已有的 PIMS 实验数据和理论计算值的比较, 证实我们第一次获得了 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的 PES 谱图. $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的首次成功 PES 研究不仅提供了获得高浓度 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的方法及其基本物理化学参数, 而且也第一次发现了分子筛在热解 CH_3ONO 产生 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基过程中的有效催化作用, 在为其他自由基的产生提供一种新颖方法的同时, 促进了 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基大气化学研究的实验室研究. 结合理论量子化学计算对相应的电离峰进行了指认, 分析结果列于表 4^[52].

根据 $\text{CH}_3^\bullet$ 自由基的 C_{3v} 对称性, 其基态为 2E , 外壳层电子组态可以表示为: $\sim(3a_1)^2(4a_1)^2(1e)^4(5a_1)^2(2e)^3$. 可见其最高占据轨道 HOMO($2e$) 为二重简并, 分子轨道分析表明其主要体现了氧原子的孤对电子成分, 当从该分子轨道上电离一个电子的时候必将导致三种电子态的 CH_3O^+ 离子, 分别为 3A_2 , 1E 和 1A_1 . 依据光电子能谱基本理论, 由基态 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet(^2E)$ 向这三个离子态之间的跃迁所产生的电离峰不仅峰型较窄, 而且三个电离峰的统计权重比应该为 $3:2:1$, 而这种理论预测刚好与 PES 实验结果一致. 热解产物的紫外光电子能谱中除了明显的 NO 特征电离峰之外, 在 10.78 eV 处出现了明显的窄电离峰, 这与之之前 G2 理论计算和 PIMS 实验获得的 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的第一电离能值非常吻合, 对应的电离跃迁为 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet(^2E) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+(^3A_2)$; 此外, 扩展谱分析表明此电离峰上出现

了反映基态离子 $\text{CH}_3\text{O}^+(^3A_2)$ 中 C—O 伸缩振动的振动精细结构: $1950 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$. 此外, 在低电离能区 ($< 14.0 \text{ eV}$) 出现了另外两个较窄的电离峰, 分别位于 12.50 与 13.72 eV , 与 DFT 方法计算值 12.501 和 13.728 eV 非常接近, 各自对应于 1E 和 1A_1 离子态的 CH_3O^+ , 而且前三个电离峰的相对强度为 $3.11:2.01:1.00$, 证实了三个电离峰均来自于二重简并的 HOMO($2e$) 轨道上电子的电离. PE 谱图显示在 15.20 eV 处出现了一个较宽的谱带, 来自于 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基次最高占据轨道 SHOMO($5a_1$) 上电子的电离, 而根据自由基的电子组态可以推测从 SHOMO 上电离一个电子会得到 3E 和 1E 两个离子态的 CH_3O^+ , 且相应计算电离能分别为 14.994 与 15.381 eV , 以此推断 15.20 eV 处的宽电离峰是两者叠加的体现. 显然, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基电子结构的特殊性导致了由物种同一基态分子轨道上电子电离而得到不同离子态正离子的实验现象的出现.

乙基氧自由基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 的生成方法与 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基的相似, 通过前体化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ 的热解失去 NO 来实现, 具体实验中采用的催化剂为 $8 \text{ \AA}$ 分子筛, 而且实验发现 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ 稳定热解的温度为 $(223 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 此时母体分子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ 的特征电离峰完全消失, 出现了分解产物 NO 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 自由基的电离峰^[53]. 理论计算表明基态自由基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet(^2A'')$ 具有 C_s 对称性, 其外壳层电子组态可以表示为 $\sim(7a'')^2(8a'')^2(2a'')^2(9a'')^2(10a'')^2(3a'')^1$. 分子轨道分析表明自由基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet(^2A'')$ 的最高占据轨道 HOMO($3a''$) 具有氧原子孤对电子属性; 而次最高占据轨道 SHOMO($10a''$) 则反映了 C—O 反键 π 属性, 且主要集中在氧原子上. 依据这种分析可以推断 HOMO($3a''$) 轨道上电子的电离将得到尖锐的电离峰, 对应于 $^2A''$ 态自由基向单态正离子 $^1A'$ 的电离跃迁; 而 SHOMO($10a''$) 轨道上电子的电离将产生两个反映 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$ 正离子中 C—O 键振动的具有振动精细结构的电离峰, 分别

表 4 PES 实验获得系列烷氧自由基 $\text{RO}^\bullet$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}$) 不同离子态的电离能

$C_{3v}\text{-CH}_3\text{O}^\bullet(^2E)$ ^[52]		$C_s\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet(^2A'')$ ^[53]		$C_s\text{-(CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet(^2A'')$ ^[54]		$C_{3v}\text{-(CH}_3)_3\text{CO}^\bullet(^2E)$ ^[55]	
离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV
3A_2	10.78	$^3A''$	10.21	$^3A''$	9.70	3A_2	9.40
1E	12.50	$^1A'$	10.87	$^1A'$	10.21	1E	10.75
1A_1	13.72	$^1A''$	11.36	$^1A''$	11.35	1A_1	11.31
3E	15.20	$^3A''$	12.96	$^3A'$	12.10	3E	12.10
				$^1A'$	13.14	1E	13.30

对应于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 的两个离子态 $^3A''$ 与 $^1A''$ 。PES 实验发现位于 10.21 eV 的第一电离峰的强度是 11.36 eV 处谱峰的 2.97 倍, 而位于 10.87 eV 的第二电离峰强度是 11.36 eV 处谱峰的 5 倍, 这意味着 10.21 和 11.36 eV 的两个电离峰应该是基态自由基同一轨道上电子电离所产生的三重态($^3A''$)和单重态($^1A''$), 同时扩展谱图分析显示在这两个电离峰上出现了明显的振动精细结构, 相应振动频率分别为 1260 ± 60 和 $1170 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$, 而位于 10.87 eV 处的则为无振动精细结构的尖锐电离峰, 刚好反映了孤对电子电离的特性, 这也更进一步证实了前面的谱峰指认。具体电离峰指认列于表 4。很明显, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 自由基 HOMO 轨道上电子的电离能高于 SHOMO 轨道上电子的电离能, 这为我们提供了一个能级交错的直接实验证据。

通过热解 $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$ 成功获得了具有 C_s 对称性的 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$ 自由基, 实验中热解温度进一步降到 $(145 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 而且改用 20 Å 分子筛作为催化剂^[54]。与 C_s 对称性的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 自由基相类似, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$ 自由基的外壳层电子组态可以表示为: $\sim(3a'')^2(9a'')^2(4a'')^2(5a'')^2(10a'')^2(6a'')^2(11a')^1$, 意味着其 PE 谱图也应该与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ ^[53] 的相似, 而且会出现类似的能级交错情形。在 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$ 自由基的 PE 谱图中, 位于 9.70 eV 的第一电离峰的高电离能一侧出现了 $1200 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构; 而谱峰的低电离能一侧快速上升, 表明绝热电离能与垂直电离能近似相等; 位于 10.21 eV 的尖锐电离峰反映了非键电子的电离; 位于 11.35 eV 的第三个电离峰的强度则是第一电离峰的 3.03 倍。更具自由基的电子组态可以推测: 从最高占据轨道 $11a'$ 上电离一个电子将产生 $^1A'$ 离子态的正离子, 而从次最高占据轨道 $6a''$ 上电离一个电子将导致 $^3A''$ 与 $^1A''$ 两个离子态的正离子。借助于理论分析和紫外光电子能谱的谱峰强度反映离子态统计权重 $(2J+1)$ 的原理, 将第一和第三个电离峰都指认为 SHOMO($6a''$) 上电子的电离, 这与 G2 理论计算值 9.878 eV 吻合, 而 SHOMO($6a''$) 轨道上电子的电离对应于 10.21 eV 处的电离峰。

叔丁基氧自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ 与 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 自由基具有同样的 C_{3v} 对称性和类似的外壳层电子组态结构: $\sim(4e)^4(8a_1)^2(5e)^4(1a_2)^2(6e)^3$ 。为了获得 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ 自由基, 我们首先采用了热解 $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$ 的方法, 实验表明其完全热解的温度为 $(115 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 而且催化

剂为 20 Å 的分子筛^[55]。此外, 我们还研究了过氧化物 $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 在 20 Å 分子筛催化下的热解, 实验发现在 $(87 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 时得到了与 $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$ 在热解产物 PE 谱图中除去 NO 电离峰之后类似的电离峰, 这表明两种化合物的热解都能得到稳定的叔丁基氧自由基束流。由于 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 基团的较强给电子作用, 使得自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ 的第一电离谱峰与 NO 的电离峰在 9.0~10.0 eV 的电离区间发生了重叠, 但是由于在低电离能区 NO 的电离峰只是等间距(0.28 eV)的尖峰, 所以分析时易于从 PE 谱图中剥离。于是在 9.40 eV 处发现了具有 $1130 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 振动精细结构的电离峰, 而在 10.75 与 11.31 eV 处发现了属于 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ 自由基电离的第二与第三个电离峰。前三个电离峰的强度比为 3.12:1.97:1.00, 分别对应于从基态自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet(^2E)$ 向 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^+$ 正离子的 A_2 , 1E , 1A_1 三个离子态的电离跃迁, DFT 计算三个电离能分别为: 9.497, 10.520 与 11.20 eV, 与 PES 实验值吻合。

通过系列化合物 $\text{RONO}(\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C})$ 在不同尺寸分子筛催化条件下的热解反应, 成功地对相应烷基氧自由基 $\text{RO}^\bullet(\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C})$ 的电子结构进行了系统研究。在热解反应过程中, 首次发现催化剂分子筛起到了明显降低热解温度的作用, 有利于自由基的稳定与捕获; 此外, 母体分子的热解对于分子筛的尺寸具有选择性, 随着母体分子中烷基基团的增加, 起催化作用的分子筛的尺寸也相应增加。

3.2 $\text{RS}^\bullet(\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{S}, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH})$ 自由基

挥发性有机硫化物(volatile organic sulfur compounds, VOSCs)同样是燃烧、酸雨形成等大气化学过程中一类重要化合物, 参与了全球变暖、酸沉降以及云的形成等复杂过程, 在地球硫循环过程中起着重要的作用。VOSCs 的来源主要是海洋中生物体系的排放, 约占大气中挥发性有机硫化物总量的 98%。随着人们对 VOSCs 在大气环境中所起作用的认识的加深, 关于这些化合物在大气中参与的反应也成为了研究的热点之一^[56,57]。了解这些释放到大气中的 VOSCs 的热分解及光氧化反应过程对于了解这些化合物在大气中的行为和作用有着重要的指导意义, 但是对于 VOSCs 最简单的分解产物烷基硫自由基 $\text{RS}^\bullet$ 的相关性质研究却因为缺乏合适的实验室生成方法和相应

的表征手段而少有报道. 为此, 我们在烷基氧自由基 PES研究方法的启发下, 找到了生成高浓度烷基硫自由基 $RS^\bullet$ ($R = CH_3, CH_3S, CH_3CH_2, (CH_3)_2CH$)的方法, 同时结合PES实验和理论量子化学计算对这些瞬态自由基的电子结构进行了研究.

虽然已有 $CH_3S^\bullet$ 自由基的实验和理论研究报道 [58,59], 但是由于缺乏产生足够浓度的自由基粒子源而未有其完整紫外光电子能谱的研究. 在分子筛催化热解产生系列 $RO^\bullet$ 自由基的基础上, 我们又将该方法应用于获取 $RS^\bullet$ 自由基的实验中. 我们在 $(285 \pm 0.5)^\circ C$ 条件下, 采用 5 Å分子筛催化热解母体分子 CH_3SSCH_3 的方法, 首次获得了稳定 $CH_3S^\bullet$ 自由基束流, 利用原位紫外光电子能谱仪获得其完整的PE谱图 [52]. 其中在 9.26, 9.91 和 10.32 eV三个位置出现了不同于母体分子 CH_3SSCH_3 的窄电离谱峰, 其中最能反应物种性质的第一电离峰值与之前报道的G2 理论计算值 9.25 eV [60]和PIMS实验值 9.26 eV [61]非常吻合, 证实了热解产物确实为 $CH_3S^\bullet$ 自由基. 拓展谱扫描显示此电离峰上出现了频率为 $1100 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的清晰振动精细结构, 这刚好反映了电离所得正离子 CH_3S^+ 中的C—S伸缩振动. 基于 $CH_3S^\bullet$ 自由基的 C_{3v} 对称性, 其基态 $CH_3S^\bullet(^2E)$ 外壳层电子组态可以表示为: $\sim(5a_1)^2(2e)^4(6a_1)^2(7a_1)^2(3e)^3$. 分子轨道分析表明HOMO(3e)主要反映了硫原子孤对电子属性, 当从HOMO 轨道上电离一个电子时, 会得到三个不同离子态的 CH_3S^+ 正离子, 相应的离子态分别为 3A_2 ($J = 1$), 1E ($J = 1/2$)和 1A_1 ($J = 0$), 而 PE 谱图中分别位于 9.26, 9.91 和 10.32 eV 的三个电离峰则刚好反映了这三个离子态所对应的电离能. 三个电离峰的强度比为 3.02:1.95:1.00, 与统计权重比 3:2:1 相吻合, 且 DFT 理论计算从基态 $CH_3S^\bullet(^2E)$ 向 CH_3S^+ 正离子的三个离子态跃迁的电离能分别为: 9.266 eV (3A_2), 10.024 eV (1E)和 10.421 eV (1A_1), 与实验值相近. 此外, 中心位于 11.92, 13.60 和 14.73 eV 的电离峰较宽, 说明了这些谱带主要源于甲基硫自由基中成键电子的电离.

结合 DFT 计算结果分析, 11.92 eV 的谱带是由 SHOMO($7a_1$)上电子电离所致, 包括了 3E 和 1E 两个离子态所对应谱带的叠加; 同样, 13.60 eV 的谱带则是由 $6a_1$ 轨道上电子电离产生的 3E 和 1E 两个离子态对应电离峰的叠加; 而 14.73 eV 附近的宽电离谱带是由更内层轨道电子的电离所致.

有趣的是, 在 5 Å分子筛催化热解 CH_3SSCH_3 的实验中, 通过降低热解温度到 $(215 \pm 0.5)^\circ C$ 时, 我们首次获得了自由基 $CH_3SS^\bullet$ 的光电子能谱图 [62]. 其中第一电离峰位于 8.63 eV, 与之前文献 [63]报道的绝热电离能值 $I_a = 8.62 \text{ eV}$ 非常相近. 此外, 扩展谱扫描表明第一电离峰上出现了体现 S—S 特征振动的精细结构: $600 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$, 而且进一步的 DFT 计算也证明了在此温度条件下获得的其他电离峰都归属于 CH_3SSCH_3 异裂产物 $CH_3SS^\bullet$ 自由基不同外层轨道上电子的电离. 基态自由基 $CH_3SS^\bullet(^2A'')$ 的外壳层分子电子组态可以表示为: $\sim(13a')^2(14a')^2(4a'')^2(15a')^2(16a')^2(5a'')^1$. 从最高占据轨道 HOMO($5a''$)上电离一个电子会产生 $^1A'$ 态的正离子 CH_3SS^+ , NBO 分析表明 HOMO 轨道主要体现了自由基特征 S—S 反键电子特性, 因而在第一电离峰上出现了相应的振动精细结构. 分析自由基的电子组态可以发现从 HOMO 以外的其他外壳层电离一个电子都会得到单重态与三重态两种离子态的正离子, 而且反映在 PE 谱图中应该是强度比为 3:1 的两个电离峰. PES实验结果表明: 在 9.36 eV 处的谱峰强度是 9.94 eV 处谱峰强度的 3.05 倍; 10.29 eV 处的电离峰的强度则是 10.72 eV 处谱峰的 2.97 倍, 分别源于 16a'和 15a'轨道上电子电离, 对应的离子态分别为 $^3A''$ 与 $^1A''$, 具体电离峰的指认列于表 5.

乙基硫自由基 $CH_3CH_2S^\bullet$ 的生成是通过 $(CH_3CH_2)_2S_2$ 在 $(242 \pm 0.5)^\circ C$ 温度下 8 Å分子筛催化分解 [64]. 在此条件下, PES实验检测到了与母体分子 $(CH_3CH_2)_2S_2$ 完全不一样的PE谱图. 在低电离能区的

表 5 PES 实验获得系列烷基硫自由基 $RS^\bullet$ ($R = CH_3, CH_3S, CH_3CH_2, (CH_3)_2CH$)不同离子态的电离能

$C_{3v}-CH_3S^\bullet(^2E)$ [52]		$C_s-CH_3SS^\bullet(^2A'')$ [62]		$C_s-CH_3CH_2S^\bullet(^2A'')$ [64]		$C_s-(CH_3)_2CHS^\bullet(^2A'')$ [65]		$C_{3v}-CH_3Se^\bullet(^2E)$ [66]	
离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV
3A_2	9.26	$^1A'$	8.63	$^3A''$	9.08	$^3A''$	8.95	3A_2	8.78
1E	9.91	$^3A''$	9.36	$^1A'$	10.31	$^1A'$	10.30	1E	9.26
1A_1	10.32	$^1A''$	9.94	$^1A''$	10.50	$^1A''$	10.72	1A_1	9.71
3E	11.92	$^3A''$	10.29	$^3A''$	12.55	$^3A'$	11.85	3E	12.19
1E		$^1A''$	10.72	$^1A''$		$^1A'$		1E	
3E	13.60	$^3A'$	11.82	$^3A'$	13.41			3A_2	14.76

9.08, 10.31 和 10.50 eV 处都出现了明显的尖峰, 意味着电离峰归属于非键电子的电离, 同时第一电离峰上出现了振动频率为 $700 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构, 刚好对应于电离之后正离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$ 中 C—S 伸缩振动相对应. 具有 C_s 对称性的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^\bullet$ 自由基的外壳层电子组态可以描述为: $\sim(10a')^2(11a')^2(3a'')^2(12a')^2(13a')^2(4a')^1$, 这表明 HOMO($4a''$)轨道上电子的电离后得到的是单态正离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+(^1A')$; SHOMO ($13a'$)轨道上电子的电离则会同时产生 $^3A''$ 和 $^1A''$ 两种离子态的正离子. 自然键轨道分析表明 HOMO 主要体现了硫原子上孤对电子属性; 而 SHOMO 则主要体现了反键 $\pi_{\text{C-S}}$ 特性. 仔细分析 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ 热解产物的 PE 谱图, 在 9.08 eV 处的电离峰强度是 10.50 eV 处电离峰的 3.05 倍, 而 10.31 eV 处电离峰强度则是 10.50 eV 处电离峰的 5 倍. 参考具有类似电子结构的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 自由基 PE 谱图的分析方法, 即同一轨道上电子电离产生的不同离子态对应的谱带强度之比应该等于它们各自对应离子态的统计权重 $(2J+1)$ 之比, 所以第一与第三电离谱带分别对应于乙基硫自由基 SHOMO 轨道上电子电离后产生的 $^3A''$ 和 $^1A''$ 两种离子态, 而 HOMO 轨道上电子的电离所对应的则是第二个电离峰. 这种不同离子态能级交错的情形与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ 自由基的类似.

此外, 我们还研究了 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSSCH}(\text{CH}_3)_2$ 的分子筛催化热解, 获得了 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}^\bullet$ 自由基的完整紫外光电子能谱图, 具体实验条件为 $(227 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下 30 Å 分子筛催化热解^[65]. 基于基态自由基 $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}^\bullet$ ($^2A'$) 的外壳层电子组态: $\sim(12a')^2(6a'')^2(13a')^2(7a'')^2(14a')^1$, 以及与 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$ 自由基之间的相似电子结构, 相应电离峰的指认参考 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$ 自由基的指认, 结果列于表 5.

上面的实验表明: 分子筛催化热解二硫化合物是实验室产生高浓度烷基硫自由基 $\text{RS}^\bullet$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{S}, \text{CH}_3\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$) 的有效方法, 母体分子的热解产物取决于所选分子筛的尺寸以及热解温度, 随着母体分子中烷基基团的增加, 热解产生烷基硫自由基所需温度降低, 而有效分子筛催化剂的尺寸变大. 借助于与热解反应体系相耦合的原位紫外光电子能谱实验, 我们获得了这些瞬态自由基的不同离子态所对应的电离能, 以及相应离子的振动精细结构, 此外, 在此体系的电离过程中也观察到了能级交错现象.

3.3 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$ 自由基

与烷基氧和烷基硫自由基不同, 很少有关于烷基硒自由基的研究报道. 而作为植物新陈代谢产物的硒化物在大气的全球硒循环中起着重要作用, 最简单的烷基硒自由基 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$ 也被认为是有机硒化物在大气演变过程中的重要中间物种, 但是缺乏此瞬态物种的产生方法, 以及相应的结构与性质认识^[67]. 在成功发现母体分子的分子筛催化热解产生 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ 与 $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$ 自由基^[52]的基础上, 我们采用 $(145 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 条件下 15 Å 分子筛催化热解母体化合物 $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$, 生成并捕获了人们至今尚未实验得到的 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$ 自由基, 结合 PES 实验和密度泛函理论 DFT (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) 计算研究了其电子结构^[66].

在 $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$ 的热解产物 PE 谱图的低电离能区出现了三个峰宽窄的电离峰: 8.78, 9.26 和 9.71 eV, 其中第一电离峰值 8.78 eV 与自由基 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$ 的第一电离能的 G2 计算值 8.821 eV 以及 OVGF 的计算值 8.764 eV 都相近, 而且扩展谱显示此峰上出现了频率为 $600 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构, 与 DFT 计算的中性自由基中 C—Se 伸缩振动频率 585.4 cm^{-1} 相近. 依据自由基所具有的 C_{3v} 对称性, 基态 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$ 的外壳层电子组态为: $\sim(8a_1)^2(9a_1)^2(5e)^4(10a_1)^2(6e)^3$, 从 HOMO ($6e$) 轨道上电离一个电子必然得到 3A_2 , 1E 与 1A_1 三个不同离子态的正离子, 而且分子轨道成分分析表明 HOMO 主要属性是 Se 原子上孤对电子, 由此可以推测在 PE 谱图上应该出现三个尖电离峰, 而且谱峰强度比接近 3:2:1, 这与 PES 实验得到前三个电离峰之间的强度比值 2.89:1.93:1 吻合, 进一步证实了热解产物就是瞬态自由基 $\text{CH}_3\text{Se}^\bullet$.

3.4 $\text{R}_2\text{N}^\bullet$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) 自由基

N-亚硝基化合物 $\text{R}_2\text{N-NO}$ 是一类致癌物质, 这些化合物广泛存在于食物, 尤其是熏制食品中, 而且在大气环境中也有少量挥发性的 *N*-亚硝基化合物. 大多数 *N*-亚硝基化合物不稳定, N—N 键易发生断裂, 产生具有生物活性的 $\text{NO}^\bullet$ 自由基和 $\text{R}_2\text{N}^\bullet$ 自由基. 虽然 $\text{R}_2\text{N}^\bullet$ 自由基是一类重要的生物活性自由基和有机化学反应中重要的中间体, 但是对于这类自由基的研究报道主要集中于电子顺磁共振光谱 (ESR) 研究, 缺乏对其结构和分子轨道特性的了解^[68,69]. 之前我们

采用分子筛催化热解反应与原位紫外光电子能谱之间的联合,成功的生成了稳定烷基氧和烷基硫自由基束流,并结合理论量子化学计算对这些重要物种的紫外光电子能谱进行了分析,加深了对这些瞬态物种的物化性质的了解.而在*N*-亚硝基化合物 R_2N-NO 中, $N-N$ 键强度较弱,而且具有代表性的母体化合物 R_2N-NO ($R = CH_3, CH_3CH_2, CH_3CH_2CH_2$) 易于实验室合成^[70],虽然在热解实验过程中发现分子筛对于*N*-亚硝基化合物 R_2N-NO 的热解没有明显的催化作用,但是我们还是通过紫外光电子能谱仪的双加热进样装置,直接采用镍铬双螺旋加热丝原位真空热解(vacuum flash pyrolysis)气相母体分子 R_2N-NO ,成功获得了系列自由基 $R_2N^\bullet$ ($R = CH_3$ ^[71], CH_3CH_2 ^[72], $CH_3CH_2CH_2$ ^[73]) 的紫外光电子能谱,结合实验和理论量子化学计算分析了其电子结构,系列化合物 R_2N-NO 的分解以及相应自由基的性质研究促进了人们对于这类化合物致癌作用机理的了解.

$(CH_3)_2N-NO$ 的热解温度控制在 $(850 \pm 0.5)^\circ C$, 此时母体分子的特征 PE 谱峰消失,在低电离能区除了出现明显的具有特征 $N-O$ 伸缩振动精细结构 $(2260 \pm 60 \text{ cm}^{-1})$ 的分解产物 NO 的谱峰之外,还出现了与 DFT 计算的 $(CH_3)_2N^\bullet$ 自由基的电离能相吻合的电离谱峰.实验和理论计算电离能数据,以及各个电离峰所对应离子态列于表 6.

$(CH_3)_2N^\bullet$ 自由基的 PE 谱图中第一电离峰位于 9.01 eV , 根据峰型可以判断垂直电离能 I_v 与绝热电离能 I_a 相等,意味着电离前的基态自由基 $(CH_3)_2N^\bullet(^2B_1)$ 与电离后的基态阳离子 $(CH_3)_2N^+(^1A_1)$ 的结构相似,而且对应基态之间的电离跃迁能为 9.01 eV . 依据基态自由基 $(CH_3)_2N^\bullet(^2B_1)$ 的 C_{2v} 对称性,其外壳层电子组态为: $\sim(5a_1)^2(3b_2)^2(6a_1)^2(4b_2)^2(1a_2)^2(2b_1)^1$. 可以推测从 HOMO($2b_1$) 上电离出一个电子会产生 1A_1 态的正离子,分子轨道分析表明自由基 $(CH_3)_2N^\bullet$ 的 HOMO 轨

道主要是垂直于 $C-N-C$ 平面的氮原子上 p_π 成分.而次最高占据轨道 SHOMO($1a_2$) 上一个电子的电离必将导致 3B_1 和 1B_1 两种离子态正离子的产生,反映在 PE 谱图上应该是谱峰强度比为 3:1 的两个电离峰. PES 实验结果证实了这种推测,在 9.65 和 11.25 eV 处的电离峰的强度比接近理论值 3:1,而且在前者的谱峰上出现了频率为 $1980 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构,较高的振动频率表明 $(CH_3)_2N^\bullet(^2B_1) \rightarrow (CH_3)_2N^+(^3B_1)$ 的跃迁过程主要反映了成键分子轨道上电子的电离.而位于 13.40 eV 的宽电离谱带则为 $4b_2$ 分子轨道上电子电离得到的 3A_2 与 1A_2 两个电子态所对应跃迁过程的叠加.

$(CH_3CH_2)_2N^\bullet$ 自由基的生成是通过母体分子 $(CH_3CH_2)_2N-NO$ 的原位真空热解,具体的热解温度为 $(725 \pm 0.5)^\circ C$, 此时出现了热解产物 NO 的特征电离峰,同时在低电离能区还出现了新的电离峰.通过与理论计算 $(CH_3CH_2)_2N^\bullet$ 自由基的垂直电离能之间的比较(表 6),以及与 $(CH_3)_2N^\bullet$ 自由基的 PE 谱峰峰型的对比,可以判断分解产物中产生了大量的 $(CH_3CH_2)_2N^\bullet$ 自由基.由于 $(CH_3CH_2)_2N^\bullet$ 与 $(CH_3)_2N^\bullet$ 具有同样的 C_{2v} 对称性以及相似的外壳层电子结构,所以 PE 谱峰的指认相对比较简单.位于 8.56 eV 的无结构电离峰反映了垂直电离能与绝热电离能相等,且 NBO 分析表明 HOMO($3b_1$) 轨道上电子主要体现氮原子上的 p_π 成分,实验值与 DFT 计算值 8.57 eV 一致.从 SHOMO($3a_2$) 上电离一个电子则会得到 3B_1 和 1B_1 两个离子态的正离子,由于烷基基团的较强给电子作用使两个离子态所对应的电离谱峰在 9.85 eV 发生叠加,出现了较宽的电离谱带.

热解 $(CH_3CH_2CH_2)_2N-NO$ 产生 $(CH_3CH_2CH_2)_2N^\bullet$ 自由基的温度为 $(615 \pm 0.5)^\circ C$, 且基态为 2B_1 的中性 $(CH_3CH_2CH_2)_2N^\bullet$ 自由基的外壳层电子组态为: $\sim(9b_2)^2-(3b_1)^2(3a_2)^2(10b_2)^2(12a_1)^2(4b_1)^1$, HOMO($4b_1$) 上

表 6 系列自由基 $R_2N^\bullet$ ($R = CH_3, CH_3CH_2, CH_3CH_2CH_2$) 不同离子态的实验与理论计算电离能

$C_{2v}-(CH_3)_2N^\bullet(^2B_1)$ ^[71]			$C_{2v}-(CH_3CH_2)_2N^\bullet(^2B_1)$ ^[72]			$C_{2v}-(CH_3CH_2CH_2)_2N^\bullet(^2B_1)$ ^[73]		
离子态	IP ^{exptl} /eV	IP ^{calcd} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	IP ^{calcd} /eV	离子态	IP ^{exptl} /eV	IP ^{calcd} /eV
1A_1	9.01	9.26	1A_1	8.56	8.57	1A_1	8.36	8.35
3B_1	9.65	9.68	3B_1	9.85	9.25	3B_1	9.37	9.28
1B_1	11.25	10.78	1B_1		9.68	1B_1		9.64
3A_2	13.40	12.62	3B_2	11.15	11.35	3A_2	11.10	10.73
1A_2		12.75	1B_2		11.38	1A_2		11.05
3B_2	14.87	13.17	3A_2		11.40	3B_2		11.22

电子的电离对应于 PE 谱图中 8.36 eV 处的尖电离峰, 得到了基态为 1A_1 的 $(CH_3CH_2CH_2)_2N^+$ 正离子, 其他电离谱带的指认列于表 6.

3.5 RN: (R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, Ph) 自由基

烷基氮自由基 RN: 是一类重要的双自由基 (diradical), 是许多有机化学反应中的重要中间体. 虽然有很多关于这些自由基的实验和理论研究, 但是由于其寿命很短不易捕获; 此外, 已有的实验研究表明, 双自由基 RN: 极易发生异构化作用而生成具有闭壳层结构的稳定分子 $R'C=NH$, 这使实验室捕获与表征这些瞬态自由基具有一定的难度. 尽管 Berry 认为烷基氮自由基应该与 HN: 自由基具有类似的电子结构, 但是由于物种的不同对称性直接影响其电子组态和相应的轨道特性, 可以预测系列双自由基 RN: (R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, Ph) 应该具有特殊的电子结构 [74].

甲基氮自由基 CH₃N: 是烷基氮自由基系列中最简单的成员, 也是被实验和理论研究得最多的自由基之一. 理论计算表明 CH₃N₃ 分子中连接 CH₃N—与—N₂ 两个基团之间的 N—N 键相对较弱, 易发生分裂, 这表明 CH₃N₃ 是产生 CH₃N: 自由基理想的母体化合物之一. 但是 Bock 等 [75] 曾经采用紫外光电子能谱仪研究过 CH₃N₃ 在 500°C 条件下的热解过程, 他们的实验结果表明在实验中除了获得 H₂C=NH 的光电离信号之外, 并没有获得瞬态自由基 CH₃N: 的 PE 谱图. 仔细分析 Bock 等 [75] 的实验条件, 可以发现有两方面的因素不利于 CH₃N: 自由基的稳定产生与 PES 表征: (1) CH₃N₃ 的热解点与电离点之间的距离较远 (约 50 cm), 导致自由基从产生点到电离点之间就发生了异构化; (2) 热解温度过高 (500°C), 不利于稳定活性较高的瞬态自由基. 为了获得稳定的 CH₃N: 自由基 PE 谱图, 我们对 PES 实验中 CH₃N₃ 的热解与检测条件进行了优化: 首先选取了 5 Å 分子筛作为热解催化剂, 实验发现分子筛的利用大大的降低了 CH₃N₃ 的热解温度, 由原来的 500°C 降低到了 (145±0.5)°C; 其次缩短了热解点与电离点之间的间距, 由原来的约 50 cm 缩短到 1.5 cm; 此外在 R₂N· 自由基产生方式的启发下, 选取 NO 作为保护载气, 这样在 CH₃N: 产生之后可以与 NO 自由基之间复合形成中间体 CH₃N-NO, 有利于自由基的稳定, 同时也方便了低电离能区电离峰振动精细结

构的定标 [76]. 在实验过程中, 我们对不采用分子筛催化和 NO 保护两种实验条件下的热解反应分别进行了对比实验研究, 结果表明: 不采用分子筛时, CH₃N₃ 的热解温度需要升高到 (650±0.5)°C, 而且 PES 实验获得的是异构化产物 H₂C=NH, N₂ 与少量 CH₃N: 信号的混合 PE 谱图; 在分子筛催化而不采用 NO 作保护气时, 当温度到达 (215±0.5)°C 时 CH₃N₃ 发生完全分解, 但是获得的也只是 H₂C=NH, N₂ 与少量 CH₃N: 信号的混合 PE 谱图.

以 NO 为保护载气下 CH₃N₃ 的热解 ((145±0.5)°C) 产物的紫外光电子能谱图中除了保护气 NO 和分解产物 N₂ 的特征电离峰之外, 在 11.04, 11.40, 12.85 和 15.53 eV 处分别出现了明显的电离谱带, 而且扩展谱显示在低电离能区的前三个电离峰都具有清晰的振动精细结构, 其中第一电离峰所体现的振动频率为 1040±60 cm⁻¹, 刚好与之前文献 [77] 报道的 CH₃N:(³A₂) 自由基的 C—N 伸缩振动频率 1040 cm⁻¹ 吻合, 而且位于低电离能方向的较窄电离峰型也表明了此峰主要对应于非键电子的电离. 基于 CH₃N:(³A₂) 自由基的 C_{3v} 对称性, 其电子组态可以表示为: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (4a_1)^2 (1e)^4 (5a_1)^2 (2e)^2$. 从 HOMO(2e) 上电离一个电子会得到 ²E 离子态的 CH₃N⁺ 自由基正离子, 而且分子轨道分析表明 HOMO 轨道主要体现了 C—N 反键特性, 主要集中于 N 原子上的未成对电子, 这意味着此电离过程必然得到较窄的电离峰和反映 C—N 伸缩振动的精细结构. G2 理论计算基态自由基 CH₃N:(³A₂) 与基态正离子 CH₃N⁺(²E) 之间的跃迁能为 11.06 eV, 与 PES 实验获得的第一电离能值 11.04 eV 相吻合.

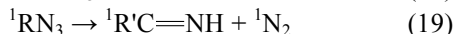
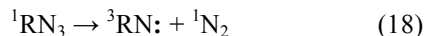
SHOMO(5a₁) 上电子的电离将会产生 ⁴A₂ 和 ²A₂ 两种离子态的 CH₃N⁺ 自由基正离子, 同时分子轨道分析表明 SHOMO 的主要成分是氮原子上的孤对电子(n_N), 依据光电子能谱基本原理, 两个离子态所对应的电离峰应该具有相似的 Franck-Condon 因子, 即相似的电离峰型和振动精细结构, 而且电离峰的强度比应该为 2:1. PES 实验结果证实了这种推测, 对应于 CH₃N:(³A₂)→CH₃N⁺(⁴A₂) 与 CH₃N:(³A₂)→CH₃N⁺(²A₂) 跃迁的两个电离峰分别位于 11.40 和 12.85 eV, 各自具有 750±60 与 730±60 cm⁻¹ 的振动精细结构, 而且电离峰的强度比为 1.95:1. 而位于高电离能区 15.53 eV 处的宽电离峰则源于更深壳层轨道上电子的电离, 相应离子态的指认列于表 7.

表 7 系列自由基 RN: (R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, Ph)不同离子态的实验与理论计算电离能

C _{3v} -CH ₃ N:(³ A ₂) ^[76]			C _s -CH ₃ CH ₂ N:(³ A'') ^[78]			C _s -(CH ₃) ₂ CHN:(³ A'') ^[79]			C _{2v} -PhN:(³ A ₂) ^[80]		
离子态	IP ^{exptl} /eV	G2	离子态	IP ^{exptl} /eV	G2	离子态	IP ^{exptl} /eV	G2	离子态	IP ^{exptl} /eV	G2
² E	11.04	11.06	² A'	10.19	10.63	² A'	9.70	10.31	² B ₂	8.21	8.36
⁴ A ₂	11.40	11.30	² A''	10.48	10.66	² A''	10.72	10.32	² B ₁	9.30	
² A ₂	12.85	12.88	⁴ A''	12.06	11.94	⁴ A''	12.56	12.44	⁴ A ₁	10.79	
⁴ E	15.53	15.50	² A'	13.89	13.73	² A''	14.05	13.96	² A ₁		

CH₃N[•]自由基的成功捕获不仅使我们得到了自由基自身的基本物理化学实验数据,而且正是由于CH₃N[•]自由基的公认纳秒(ns)寿命,使得我们实验室建立的PES技术捕获自由基寿命的能力也从以往公认的μs提高到了现在的ns,这意味着通过改进的原位产生与原位检测瞬态光电子能谱极大提高了其表征瞬态物种的能力,扩展了原有PES技术的适用范围^[76].

为了获得稳定的CH₃CH₂N:自由基源,选取了20 Å的分子筛作为热解催化剂,而且CH₃CH₂N₃的热解温度控制在(135±0.5)°C,NO同时用作保护载气和定标试剂^[78].基于C_s的对称性,基态CH₃CH₂N:自由基外壳层电子组态可以描述为:~(7a')²(8a')²(2a'')²(9a')²(10a')¹(3a'')¹.依据自旋守恒原理,热解反应是一个自旋允许的过程,那么作为分解产物之一的CH₃CH₂N:自由基应该是¹A''单重态的双自由基.但是依据CH₃CH₂N:自由基的电子组态,即两个电子分别占据HOMO(3a'')和SHOMO(10a')两个轨道,可以推测该自由基可能是自旋平行的三重态³A'',或者是自旋相反的单重态¹A'',理论量子化学计算表明³A''态自由基要比自由基处于¹A''时能量更低:1.389 eV (G2)或1.730 eV (DFT),这意味着PES实验最终得到的自由基应该是更稳定的三重态自由基(反应(18))或者是单重态CH₃CH₂N:自由基异构化之后的单重态稳定异构体CH₃CH=NH(反应(19)):



为了验证这种推测,我们对CH₃CH₂N₃热解产物的PE谱图结合理论量子化学计算进行了分析.在(135±0.5)°C下得到CH₃CH₂N:自由基的第一垂直电离能为10.19 eV,而且扩展谱图表明其具有750 ± 60 cm⁻¹的振动精细结构,分子轨道成分分析表明HOMO轨道主要体现了自由基中氮原子的2p孤对电子特性.G2计算CH₃CH₂N:(³A'') → CH₃CH₂N⁺(²A')的电离跃迁能为10.63 eV,而CH₃CH₂N:(¹A'') →

CH₃CH₂N⁺(²A')跃迁电离能为12.02 eV,显然与实验值较接近的是前一电离过程,这也反映了基态的CH₃CH₂N:自由基应该是处于三重态.当从SHOMO(10a')轨道上电离一个电子时,得到²A''离子态的自由基正离子,对应的电离跃迁为CH₃CH₂N:(³A'') → CH₃CH₂N⁺(²A''),G2计算这一电离能为10.66 eV,刚好与PE谱图上位于10.48 eV的第二电离峰相接近,同时谱峰上出现的910 ± 60 cm⁻¹振动精细结构体现了CH₃CH₂N⁺离子中N—C伸缩振动(1040 ± 60 cm⁻¹).前两个电离峰之间0.29 eV的间距与G2计算²A'与²A''两个离子态之间的0.031 eV相差较大,主要是源于CH₃基团上π_{CH3}电子与氮原子上的孤对电子N_{2p}之间的相互作用,而这种电子相互作用在G2计算中并没有得到完全的考虑.从HOMO-2(9a')轨道上电离一个电子则会同时得到⁴A'',²A''与²A'三个离子态的正离子,反映在PE谱图上的三个电离峰,具体电离峰的指认见表7.

前面已经讨论了RN₃的热解可以得到瞬态双自由基RN:,也可以得到自由基的异构体R'C=NH,为了从实验观察到这种过程,我们研究了(CH₃)₂CHN₃在不同条件下的热解产物.原位紫外光电子能谱实验结果表明可以通过简单控制热解条件就可以分别获得(CH₃)₂CHN:自由基或(CH₃)₂C=NH^[79].维持(CH₃)₂CHN₃的分解条件在NO载气保护时(113±0.5)°C条件下30 Å分子筛催化热解,为了获得不同分解产物,我们对热解石英管的进样口尺寸做了不同的调整,PES结果表明:采用8 mm口径的石英进样管时,得到的分解产物为N₂与(CH₃)₂CHN:自由基;而采用0.4 mm口径的石英进样管时,得到的产物则为N₂与(CH₃)₂C=NH.实验现象可以解释为:当缩小进样管的口径时,原本由(CH₃)₂CHN₃热解产生的(CH₃)₂CHN:自由基在产生点与电离点之间要停留更长的时间,使得大量的自由基发生了异构化,而得到更稳定的闭壳层化合物(CH₃)₂C=NH.为此,结合PES实验和理论量子化学计算分别对(CH₃)₂CHN:自

由基和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ 的电子结构进行了研究。

具有 C_s 对称性的基态 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$:自由基外壳层电子组态为: $\sim(9a')^2(5a'')^2(10a')^2(11a')^1(6a'')^1$, 其中 HOMO($6a''$)与 SHOMO($11a'$)分别为单占据分子轨道。与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ 的热解情况相似, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}_3$ 热解产生的应该是单态 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$:自由基, 但是理论计算了 $^3A''$ 与 $^1A''$ 之间的能量差, 发现前者比后者的能量低 1.750 eV (G2)或 1.717 eV (DFT), 意味着 PES 实验观察到的基态自由基应该是 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$:($^3A''$)。从 HOMO($6a''$)轨道上电离一个得到的自由基正离子将是 $^2A'$ 离子态, 而从 SHOMO($11a'$)上电离一个电子得到的是 $^2A''$ 离子态的自由基正离子。NBO 分析表明 HOMO 轨道的成分是氮原子上的 2p 孤对电子, SHOMO 则主要体现了较强的 C—N 成键电子, 从而可以推测 HOMO 轨道上电子的电离会得到强度较大的窄电离峰, 而 SHOMO 轨道上电子电离反映在 PE 谱图上应该是具有振动精细结构的宽电离谱带。

在 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$:自由基的 PE 谱图中出现了四个明显的电离峰, 分别位于 9.70, 10.72, 12.56 和 14.05 eV。其第一电离能值 9.70 eV 明显低于 CH_3N :(11.04 eV)与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$:(10.19 eV)的第一垂直电离能, 体现了烷基基团的给电子效应, 扩展谱扫描显示前两个电离峰上的振动精细结构分别为 1140 ± 60 和 $850\pm60\text{ cm}^{-1}$ 。在与计算结果相比较时, 发现对应于 $^2A'$ 和 $^2A''$ 两个离子态的实验电离能差值(1.02 eV)明显大于 G2 计算差值(0.003 eV), 这源于甲基基团的 π_{CH_3} 电子与氮原子孤对电子之间的相互作用。通过改变 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}_3$ 的热解条件, 我们得到了同样具有 C_s 对称性的自由基异构体 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ 的 PE 能谱图, 其中前两个电离峰的位置分别为 8.95 和 9.80 eV, 基于其外壳层电子组态为: $\sim(9a')^2(4a'')^2(5a'')^2(10a')^2(6a'')^2$, 很容易对其电离峰进行指认。此外, 通过升高热解温度到 $(345\pm0.5)^\circ\text{C}$, 得到了包括 HCN, NH_3 , N_2 等小分子在内的 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}_3$ 完全分解产物的混合 PE 谱图。

与烷基氮自由基不同, 苯基氮自由基PhN:中氮原子容易与芳香环之间发生成环异构化, 但是理论研究表明苯基氮自由基异构化过程需要克服一定的势垒^[81,82]。作为系统研究工作的一部分, 我们采用 30Å分子筛分别催化热解母体化合物PhN₃和PhNCO, 两种方法都成功获得了PhN:自由基, 同时结合原位紫外光电子能谱实验和量子化学计算研究了其电子

结构^[80]。

PES 实验中, PhN₃和 PhNCO 的分子筛催化热解温度分别为 (83 ± 0.5) 和 $(105\pm0.5)^\circ\text{C}$, 在前者的热解产物 PE 谱图中出现了 N_2 的特征电离峰, 而后者热解产物 PE 谱图中则出现了 CO 的特征电离峰, 除此之外的其余电离峰对应的电离能值完全一样, 而且 PES 实验获得的电离能值(8.21, 9.30, 10.79 和 12.28 eV)与 DFT 计算得到的苯基氮自由基电离能值(8.337, 9.567, 10.480 和 11.671 eV)接近, 同时实验得到的第一电离能 8.21 eV 与 G2 精确计算值 8.356 eV 也符合, 由此可以初步推测此 PE 谱图对应于苯基氮自由基的电离。具有 C_{2v} 对称性的 PhN:自由基的外壳层电子组态为: $\sim(12a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2(3b_1)^1(8b_2)^1$, 其中最外层轨道 $8b_2$ 与 $3b_1$ 上分别只被一个电子占据, 体现其双自由基的特性。理论计算得出三重态 PhN: (3A_2)比单重态 PhN: (1A_2)的能量低 0.320 eV (DFT)/1.157 eV (G2), 意味着 PES 实验所观察到的应该是三重态 PhN: (3A_2)自由基。

从 $3b_1$ 轨道上电离一个电子对应的电离过程为 $\text{PhN:} (^3A_2) \rightarrow \text{PhN}^+ (^2B_2)$, 在 PE 谱图中得到相应电离能为 8.21 eV, 主要体现了苯环上共轭 π 电子成分; 而位于 9.30 eV 处的窄电离峰则对应于 $\text{PhN:} (^3A_2) \rightarrow \text{PhN}^+ (^2B_1)$ 电离过程, 主要体现了氮原子上的孤对电子, 所以谱峰较窄且垂直电离能与绝热电离能之间接近相等。其他轨道上电子的电离同时会得到二重态与四重态两种离子态的正离子, 具体的电离能和对应离子态列于表 7。

3.6 热解机理的理论模型

为了解释烷基叠氮化合物RN₃在不同温度条件下有不同热解产物的实验现象, 我们对RN₃(R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C)系列化合物的可能裂解途径和机理进行了系统的理论研究, 借助于量子化学中的过渡态理论分析方法, 成功提出了与实验一致的分解机理, 解释了实验现象^[83]。理论计算结果表明单重态的RN₃分解经过两个步骤: 首先是自旋允许过程 $^1\text{RN}_3 \rightarrow ^1\text{RN:} + ^1\text{N}_2$, 然后单重态自由基 $^1\text{RN:}$ 异构化成相应的产物 $^1\text{R'C}=\text{NH}$, 具体过程可以描述为: $^1\text{RN}_3 \rightarrow \text{ISC1} \rightarrow ^1\text{TS}$ (单态过渡态) $\rightarrow ^1\text{RN:} + ^1\text{N}_2 \rightarrow ^1\text{R'C}=\text{NH} + ^1\text{N}_2$, 也就是单态的自由基 $\text{CH}_3\text{N:}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N:}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN:}$ 与 $(\text{CH}_3)_3\text{CN:}$ 分别异构化成单态的闭壳层化合物 $\text{CH}_2=\text{NH}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$, 这与不采用分子

表 8 不同自由基产生过程中热解实验所选取的母体分子、分子筛催化剂尺寸以及热解温度

自由基	R	母体分子	分子筛	温度/°C	参考文献
RO•	CH ₃	CH ₃ ONO	4 Å	275	[52]
	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂ ONO	8 Å	223	[53]
	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CHONO	20 Å	145	[54]
	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ CONO	20 Å	115	[55]
		(CH ₃) ₃ COOC(CH ₃) ₃	20 Å	87	[55]
RS•	CH ₃	CH ₃ SSCH ₃	5 Å	285	[52]
	CH ₃ S	CH ₃ SSCH ₃	5 Å	215	[62]
	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂ SSCH ₂ CH ₃	8 Å	242	[63]
	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CHSSCH(CH ₃) ₂	30 Å	227	[64]
RSe•	CH ₃	CH ₃ SeSeCH ₃	15 Å	145	[65]
R ₂ N•	CH ₃	(CH ₃) ₂ NNO	—	850	[71]
	CH ₃ CH ₂	(CH ₃ CH ₂) ₂ NNO	—	725	[72]
	CH ₃ CH ₂ CH ₂	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NNO	—	615	[73]
RN:	CH ₃	CH ₃ N ₃	5 Å	145	[76]
	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂ N ₃	20 Å	135	[78]
	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CHN ₃	30 Å	113	[79]
	Ph	PhN ₃	30 Å	83	[80]
		PhNCO	30 Å	105	[80]

筛催化高温热解RN₃的实验现象一致. 而过渡态理论计算也表明单态解离势能面和三态解离势能面之间存在交叉点ISC1(过渡态TS), 而且出现在各自单态过渡态之前, 这意味着采用催化剂后的较低温度条件下的热解机理为: $^1\text{RN}_3 \rightarrow \text{'TS' (ISC1)} \rightarrow ^3\text{RN:} + ^1\text{N}_2$, 其中ISC1 可以理解为自旋禁阻反应 $^1\text{RN}_3 \rightarrow ^3\text{RN:} + ^1\text{N}_2$ 的“过渡态”. 此外, 基态反应物与单重态/三重态的交叉点ISC1 之间的能量差分别比各自基态反应物与单态过渡态之间的能量差小, 按照CH₃N₃, CH₃CH₂N₃和(CH₃)₂CHN₃的顺序, ISC1 与单态过渡态之间的能量差越来越小, 这不仅解释了我们采用分子筛催化热解RN₃获得的是基态三重态的³RN:双自由基, 而且热解温度随着母体分子中烷基基团的增加而逐渐降低的实验事实一致 [76,78,79].

此外, 我们还对分子筛在叠氮化合物热解过程中的催化机理进行了理论探讨 [84]. 选取“T3”化合物Al(OHSiH₃)(OSiH₃)(OH)₂ 作为分子筛簇模型, 采用DFT方法研究了简单叠氮化合物XN₃(X = Cl, Br)与T3分子筛模型化合物之间的相互作用.

理论研究表明: 母体分子与分子筛模型化合物之间形成了化学键相互作用, 形成了具有稳定结构的分子簇化物. 振动频率分析结果表明: 热解 XN₃ (X=Cl, Br)产生的单重态自由基与分子筛模型化合物T3 之间形成的单重态络合物分解过渡态的虚振动频率强度降低, 而对于三重态解离过程中与分子筛模

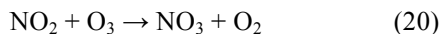
型 T3 之间形成的三重态络合物分解过渡态的虚振动频率强度增加, 这表明在与分子筛络合后, 通过XN₃(X=Cl, Br)热解产生三重态解离产物³XN 要比没有分子筛存在时容易一些; 此外, 分析XN₃络合分子筛前后解离反应的势垒表明: 在与分子筛之间发生络合作用之后, 基态反应物与解离过渡态之间的势垒减小, 也就是解离变得更容易. 结合以上两个方面的分析结果可以得出结论: 分子筛的加入不仅减小了叠氮化合物的分解势垒, 同时使分解过程更加有利于三重态烷基氮自由基的产生, 这正与 PES 实验结果一致.

通过分子筛选择性催化热解产生自由基的方法以及原位紫外光电子能谱PES相结合的方式, 我们成功找到了产生大气过程中系列重要瞬态物种烷基氧RO•、烷基硫RS•、烷基硒RSe•、烷基氮R₂N•以及双自由基RN:的产生方法, 同时结合PES实验与理论量子化学计算首次对这些重要瞬态物种的完整电子结构进行了系统研究, 相应的实验数据均被完整地收录在国际物理化学数据库中 [85]. 此外, 结合量子化学对热解过程中分子筛的催化机理进行了探讨, 揭示了母体分子与分子筛之间的相互作用, 以及三重态烷基氮双自由基的产生机理; 提出分子筛与被热解化合物间形成络合分子簇化物的概念, 并从理论上论证了这种分子簇化物的稳定存在, 揭示了被热解化合物在分子筛表面断裂形成自由基的机理, 为分子

筛热解产生自由基方法提供理论依据。

3.7 NO₃ 自由基

NO₃ 自由基是大气中一种重要的瞬态物种, 它的形成主要是通过夜间平流层NO₂的氧化反应^[86]:



在白天, NO₃ 自由基通过光解生成NO₂或NO, 对平流层臭氧消耗起着重要作用; 此外, NO₃ 自由基还是大气中重要氧化剂, 参与挥发性有机物VOCs的氧化分解反应。虽然对于这一重要自由基的大气化学反应有了很多实验和理论的研究, 但是关于NO₃ 自由基结构到底是D_{3h}还是C_{2v}对称性的争议由来已久, 至于它的电子结构更有大量互相矛盾的实验和理论研究, 虽然不少理论计算预测具有C_{2v}对称性的NO₃ 自由基能量最低, 但是光谱实验结果却表明基态时自由基应该具有D_{3h}对称性^[87]。其中最具代表性的研究工作就是Monks等^[88]采用光电离质谱(PIMS)研究了NO₃ 自由基的第一电离过程, 通过实验获得的第一绝热电离能I_a为 12.57 eV, 依据实验和理论计算推测此电离过程对应于具有D_{3h}对称性的NO₃ 自由基的NO₃(²A'₂) → NO₃⁺(¹A'₁)电离跃迁。但是仍然有理论研究支持C_{2v}对称性的NO₃ 自由基才应该是实验最可能观察到的物种。众所周知, 紫外光电子能谱能够提供中性基态物种和电离之后正离子的几何结构、电子组态、成键特性以及能级等众多信息。为此, 我们采用紫外光电子能谱原位探测N₂O₅ 在(280±0.5)℃条件下的真空热解产物, 获得了高分辨的NO₃ 自由基的完整紫外光电子能谱图, 并结合量子化学计算分析了其对称性与电子结构^[89]。PES实验与DFT理论计算得到NO₃ 自由基的电离能列于表9。

表9 PES 实验与 DFT 计算得到 D_{3h}-NO₃ 自由基不同离子态所对应的电离能

IP ^{exptl} /eV	DFT 电离能/eV	离子态
12.55	13.027	¹ A' ₁
13.18	13.507	³ E''
13.62	13.741	³ E'
14.05	14.039	¹ E''
15.54	15.843	¹ E'

在PE谱图中, 12.55 eV处出现了强度较高且无振动精细结构的窄电离峰, 对应于NO₃ 自由基的第一垂直电离能, 谱图反映垂直电离能与绝热电离能接近相等, 依据Franck-Condon原理可以推测NO₃ 自由基

从中性基态向NO₃⁺基态正离子的电离跃迁过程中并没有发生明显的几何结构变化。基于D_{3h}对称性, NO₃ 自由基的电子组态可以表达为: (s₁s₂s₃)⁶(1a'₁)²(1a''₁)²(3e')⁴(4e')⁴(1e'')⁴(1a'₂)¹, 所以NO₃ 自由基的基态应该为²A'₂。当从HOMO(1a'₂)轨道上电离一个电子时, 将产生单重态¹A'₁正离子NO₃⁺, 而从其他满价壳层轨道上电离一个电子将同时产生单重态和三重态的正离子。因此, 第一电离峰源于NO₃ 自由基HOMO轨道上电子的电离, 对应的光电离跃迁过程为NO₃(²A'₂) → NO₃⁺(¹A'₁), 这与Monks等^[88]的PIMS研究结果吻合。从NO₃ 自由基的扩展PE谱图中可以发现在13.18 eV处的第二电离峰上出现了清晰的振动精细结构, 振动频率为1050 ± 60 cm⁻¹, 这表明导致此谱峰的电离源于中性NO₃ 自由基向一个强的束缚态的跃迁, 即从SHOMO(1e'')轨道上电离一个电子得到³E''离子态正离子的过程, 13.18 eV 的实验电离能值与DFT计算值13.507 eV相对应。而从SHOMO(1e'')轨道上电离一个电子得到¹E''离子态正离子的过程在PE谱图中体现的电离能为14.05 eV, 与理论计算值14.039 eV非常接近, 此电离峰与13.18 eV处电离峰的强度比接近1:3, 反映了分子轨道上电子电离的多重度效应。位于13.62 eV的第三电离谱带较宽, 且无明显的振动精细结构, 对应于NO₃(²A'₂) → NO₃⁺(³E')光电离跃迁, 与理论计算值13.741 eV相对应。

PES实验与理论计算之间的一致性不仅为我们提供了基态NO₃(²A'₂)自由基具有D_{3h}对称性以及NO₃⁺正离子存在单重态和三重态的有力直接证据, 同时也表明PES技术也能成为确定自由基对称性以及构型的新方法。之后Yeager等^[87]采用精确的理论计算方法对我们的实验结果进行了进一步分析与论证, 支持了我们的PES实验结果。

4 亚稳态拟卤素化合物的产生与表征

自从1925年首次提出拟卤素(pseudohalogen)的概念以来, 各种新颖拟卤素化合物不断地被合成与表征, 而且拟卤素的概念也在不断发展, 目前拟卤素基团成员已经包括—CN, —N₃, —OCN, —CNO, —SCN, —SeCN, —TeCN, —CS₂N₃等^[90]。依据拟卤素基团与卤素原子之间的相似性, 很多拟卤素化合物的结构、稳定性、反应以及物理性质都可以结合理论进行

预测,但是由于拟卤素基团自身特殊的性质,使得仍然有一些拟卤素化合物还只是理论预测,并没有得到实验制备与表征^[91,92]。例如含叠氮基团(N_3)的拟卤素化合物,这些化合物不仅不稳定易分解,而且还具有一定的爆炸性,这使得很多叠氮化合物没有被制备和表征;此外,NC, NCO, NCS等基团的共轭结构使得相应拟卤素化合物的成键方式可以多样化,存在多种异构体。此外,多数拟卤素化合物在室温下往往不稳定,这意味着要制备和表征这些亚稳态化合物都需要特殊的反应和表征手段。而我们基于对原位紫外光电子能谱的不断改进,不仅发现一批活性卤素化合物与银盐之间的真空气-固异相新反应与可控温原位紫外光电子能谱相结合的产生与表征手段,而且进一步建立了紫外光电子能谱与HeI光光电离飞行时间质谱联合谱仪(PES/HeI-TOFMS),实现物种电离之后电子动能与电离碎片离子的同步检测。结合这些实验研究与理论量子化学计算,在首次产生和表征了系列含 $-\text{N}_3$, $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$ 等拟卤素基团的亚稳态拟卤素化合物的同时,建立了新的研究方法,拓展了紫外光电子能谱仪PES的应用领域。

4.1 含 $-\text{N}_3$ 基团拟卤素化合物

尽管第一个共轭叠氮化合物 HN_3 的合成是在一个世纪以前^[93],但是由于叠氮化合物特殊的不稳定性和对热、摩擦以及碰撞的敏感性,使得人们对于共轭叠氮化合物的研究直到20世纪60年代才受到人们的关注。近来,随着对含能材料的不断探索,人们又开始把研究目光投向了含能极高的叠氮化合物上。一般而言,每当往分子中加入一个叠氮基团,化合物的能量增加将近 292.6 kJ/mol,包含多个叠氮基团的化合物就自然成为了众多理论与实验研究工作者的热点,也成为目前高能量密度物质(high energy density materials, HEDM)研究领域的重要组成部分。但叠氮化合物的制备充满挑战性,由于在常温条件下易快速分解而引发潜在的爆炸,使得仍然有很多叠氮化合物,尤其是不少主族非金属元素的叠氮化合物还只是理论研究并未被实验证实。为了产生并表征这些亚稳态高能化合物,我们设计了与原位紫外光电子能谱仪相匹配的可控温气-固异相反应附件,通过选取不同活性卤素化合物与高反应活性的叠氮银之间的真空气-固异相反应,并控制反应体系的温度来产生不同 $-\text{N}_3$ 基团取代的亚稳态叠氮化合物,

在真空中,这些气相物种产生之后即被 PES 表征,从而避免了因叠氮化合物的分离表征而带来的爆炸危险。由于实验中需要对叠氮化合物进行实验操作,所以必须采取一定的安全防护措施。

4.1.1 单叠氮化合物(Monoazides)

卤素原子的拟卤素 N_3 基团之间形成的 XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)是一类重要的化合物,由于它们在高浓度的时候极易爆炸,所以关于这些化合物的性质研究多在溶液中进行,而这些物种的成键特性以及电子结构都没有得到表征^[94]。为此,我们采用不同的方法产生了这些不稳定物种,结合原位PES实验与理论计算研究了它们的电子结构^[95]。PES实验所需的气相 FN_3 的产生过程是通过He气稀释的 F_2 (10:1)与石英棉分散的 NaN_3 之间异相反应,体系的温度控制在 0°C ,而且He气稀释的 F_2 需要控制在较低的流速,以避免因快速反应而导致 FN_3 的过量所引发的爆炸。气相 ClN_3 与 BrN_3 的产生条件则比较温和,分别采用低流速的 Cl_2 或 Br_2 与 NaN_3 在常温下的反应即可获得纯度较高的产物。然而 IN_3 的制备则需要使用反应活性更高的 AgN_3 作为反应前体,并将碘蒸气与 AgN_3 的反应体系温度控制在 -10°C ,反应得到的产物 IN_3 通过真空升华到达PES实验的电离点。

系列叠氮化合物 XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的PE谱图具有明显的相似性和变化规律。首先,这些化合物的第一电离能从 FN_3 到 IN_3 依次降低,这与化合物中卤素原子的电负性变化趋势一致;其次,每个化合物的PE谱图中的第一个电离峰强度相对较高而且均表现出明显的振动精细结构,这反映了这些电离峰源于反键分子轨道上电子的电离,而且振动频率随着分子中卤素原子的原子量的增加而减小。其中 FN_3 的第一电离能为 10.86 eV,谱峰上出现的 $850 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 振动精细结构对应于 FN_3^+ 离子中的 $\text{F}-\text{N}$ 伸缩振动;化合物 ClN_3 与 BrN_3 的第一电离能分别为 10.32 和 10.08 eV,第一电离峰上各自体现的振动频率为: 725 ± 60 和 $700 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 。而在 IN_3 的PE谱图中,特征自旋-轨道耦合分裂峰位于 9.34 和 10.34 eV,对应 IN_3^+ 离子中 $\text{I}-\text{N}$ 伸缩振动频率为 $390 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 。化合物 XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的PES实验与OVGF理论计算的垂直电离能值,以及相应分子轨道的主要成分列于表 10。

表 10 化合物 XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 PES 实验与 OVGF 理论计算的垂直电离能以及相应分子轨道的主要成分 [95]

物种	$\text{IP}^{\text{exptl}}/\text{eV}$	$\text{IP}^{\text{calcd}}/\text{eV}$	分子轨道	特性
FN_3	10.86	10.84	$3a''$ (15)	π_{NF}
	13.73	14.10	$12a'$ (14)	σ_{NF}
	16.05	15.49	$11a'$ (13)	π_{NNN}
		15.97	$2a''$ (12)	π_{FNNN}
ClN_3	17.80	17.32	$10a'$ (11)	σ_{FNNN}
	10.32	10.18	$4a''$ (19)	π_{NCl}
	12.00	12.01	$15a'$ (18)	σ_{NCl}
	13.38	13.40	$14a'$ (17)	n_{Cl}
		13.41	$3a''$ (16)	π_{ClNNN}
BrN_3	15.96	16.57	$13a'$ (15)	σ_{ClNNN}
	10.08	10.00	$7a''$ (28)	π_{NBr}
	11.35	11.41	$21a'$ (27)	n_{Br}
	12.40	12.38	$20a'$ (26)	π_{BrNNN}
	12.67	12.60	$6a''$ (25)	σ_{BrNNN}
IN_3	15.70	16.28	$19a'$ (24)	σ_{BrNNN}
	9.34	9.47	$10a''$ (37)	π_{NI}
	10.34	10.45	$27a'$ (36)	n_{I}
	11.27	11.51	$26a'$ (35)	π_{IN}
	11.89	11.73	$9a''$ (34)	π_{INNN}
	15.16	15.90	$25a'$ (33)	σ_{INNN}

通过 N—N 单键与 N_3 基团相连接的叠氮化合物如 N_4O , N_4O_2 , N_6 等被认为是一类新的潜在低温火箭推进剂, 这些化合物完全分解成 N_2 , N_2O 等稳定分子的同时, 释放出高的能量, 所以备受理论和实验研究. Klapötke 等 [96,97] 曾通过 ClNO 与 NaN_3 在 -95°C 时的低温反应, 借助于原位拉曼光谱首次获得了 N_4O 的实验数据, 证实了该分子为链式结构, 且完全分解产物为 N_2 和 N_2O . 而关于 N_4O_2 的实验研究却存在争议, 1973 年 Doyle 等 [98] 研究了室温下 CCl_4 溶剂中 LiN_3 与 NO_2BF_4 的反应, 首次报道了 N_4O_2 的红外光谱, 并指出 N_4O_2 应该比 N_4O 更稳定 [98]; 但是在 1994 年 Klapötke 等 [99] 重新研究了这一反应, 实验并没有得到 Doyle 等 [98] 的研究结果, 为此他们采用 CO_2 的溶剂中 NaN_3 和 NO_2SbF_6 的低温反应, 重新给出了在 -49°C 下 N_4O_2 的拉曼光谱, 并依据实验和理论计算推断该分子是开链而非环式的平面结构, 同时指出由于其非常容易分解而几乎不可能得到纯的 N_4O_2 产物.

为了对 N_4O_2 分子的结构、成键特性以及稳定性进行详细的研究, 我们研究了 AgN_3 与 ClNO_2 在不同温度条件下的气-固异相反应, 找到了产生稳定气相 N_4O_2 的方法, 同时获得了其紫外光电子能谱, 依据不同反应条件下的产物, 结合理论量子化学计算分析了 N_4O_2 的异构化以及分解机理 [100]. 实验采用可控温

气-固异相反应附件, 当反应温度控制在 -50°C 时, 得到了气相产物 N_4O_2 的 PE 谱图; 而当反应温度升高到 -30°C 时, 得到了完全分解产物 N_2O 的 PE 谱图; 在实验中尝试将气相 ClNO_2 在低温条件下冷却到 AgN_3 固体表面, 之后升高体系温度以此积累 N_4O_2 的量, 但是当温度升高到 -60°C 附近时往往会发生强烈的爆炸.

N_4O_2 的 PE 谱图中第一个电离峰位于 11.39 eV, 与 OVGF/6-311+G(d) 计算 $\text{O}_2\text{N}-\text{N}_3$ 分子的开链异构体的第一垂直电离能 11.19 eV 相近, 分子轨道分析表明此电离峰源于 HOMO $\{4a''(\pi_{\text{nb}}(\text{N}_4-\text{N}_5-\text{N}_6))\}^{-1}$ 轨道上电子的电离; 中心位于 12.52 eV 的第二电离峰较宽, 而且具有频率为 $1600 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构, 体现了分子中硝基基团— NO_2 的特征振动模式, 对应于 SHOMO $\{3a''(\pi_{\text{nb}}(\text{ONO}))\}^{-1}$ 轨道上电子电离, 具有硝基振动频率的实验事实也证明了反应产物为开链结构. 此外, 我们采用 DFT(B3LYP/6-311+G(d)) 方法对于 $\text{O}_2\text{N}-\text{N}_3$ 分子开链和环式两种异构体之间的异构化过程和分解机理进行了理论研究. 结果表明: 开链异构体比环式异构体能量低 48.1 kJ/mol, 且异构化势垒为 88.6 kJ/mol, 而环式异构体完全分解成两分子 N_2O 只需要越过 24.2 kJ/mol 的势垒, 这使得气相条件下几乎不可能得到环式异构体. 此外, 开链异构体还可以经过一个四元环式过渡态而分解成两分子的 N_2O , 但是这个过程需要克服 209.0 kJ/mol 的势垒, 所以 N_4O_2 的分解过程应该是开链异构体经过五元环过渡态异构化为五元环式异构体, 然后只需要克服较小的势垒就分解成实验观察到的完全分解产物 N_2O .

4.1.2 二叠氮化合物(diazides)

对于主族非金属元素而言, 叠氮基团之间存在空间排斥作用, 使分子呈现出有趣的结构与光谱性质. 但是随着分子中叠氮基团数目的增加, 其能量增加的同时稳定性却下降, 相应的合成与表征难度增加. 我们采用类似于产生 $\text{O}_2\text{N}-\text{N}_3$ 的实验方法 [100], 用原位紫外光电子能谱仪分别研究了 $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 和 SOCl_2 与 AgN_3 之间异相反应的气相产物, 首次产生了二叠氮化合物 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ [101] 和 $\text{SO}(\text{N}_3)_2$ [102], 并结合量子化学研究了两者的电子结构.

通过对 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 分子在 B3LYP/6-311++G(3df) 水平上的理论计算, 在其势能面上找到了能量接近的五个构像异构体, 其中具有平面 C_{2h} 对称性, 且两个羰基基团相对于 C—C 键呈反式结构时的异构体能

量最低、最稳定. PES 实验得到 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 分子第一电离峰的中心位于 10.50 eV, 扩展谱扫描显示此电离峰上出现了频率为 $1560 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构. 分子轨道成分分析表明 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 的 HOMO 轨道主要体现了羰基基团上氧原子的孤对电子成分($n_{\text{O}(\text{C}=\text{O})}$), 而且 $1560 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构与羰基特征振动频率一致. 仔细分析第一电离峰得出其绝热电离能 I_a 为 10.11 eV, 较垂直电离能低了 0.39 eV, 依据 Franck-Condon 原理可以推测 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 分子在被电离过程中发生了明显的结构变化. PE 谱图中第二、第三个电离峰强度较大且峰型很窄, 各自的电离能分别为 10.98 和 11.22 eV, NBO 分析表明这对电离峰主要源于两个叠氮基团上垂直于分子平面(out-of-plane)轨道上的 $\pi_{\text{N-N-N}}$ 电子的电离; 而两个叠氮基团上分子对称面内(in-plane)轨道上的 $\pi_{\text{N-N-N}}$ 电子的电离则分别对应于 11.97 和 13.11 eV 处的一对电离峰. 产生这种谱峰分裂的主要原因是平面结构的 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 分子中的一 N_3 基团与羰基基团 $\text{C}=\text{O}$ 之间形成了一定的共轭相互作用, 基团上电子得到离域的同时使得原本简并的分子轨道能级发生了分裂.

与 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_3)_2$ 分子结构不同, 理论计算结果表明 $\text{SO}(\text{N}_3)_2$ 分子中两个 N_3 基团相对于 $\text{S}=\text{O}$ 基团处于不对称的位置, 而且整个分子呈非平面结构, 这意味着不同 N_3 基团上电子的电离将导致不同的电离峰. PES 实验也证实了这种推测, 在低电离能区(10.0~12.0 eV), 出现了两对电离峰. 第一对电离峰分别位于 10.18 和 10.50 eV, 均源于与 $\text{S}=\text{O}$ 基团距离较近(2.884 Å)的那个 N_3 基团上具有 $\pi_{\text{N-N-N}}$ 特性的轨道上电子的电离; 而第二对电离峰分别位于 11.15 和 11.48 eV, 均源于与 $\text{S}=\text{O}$ 基团距离较远(3.001 Å)的那个 N_3 基团上具有 $\pi_{\text{N-N-N}}$ 特性的轨道上电子的电离. 由此可见, $\text{S}=\text{O}$ 基团与 N_3 基团之间的相互作用使得原本简并且具有 $\pi_{\text{N-N-N}}$ 特性的轨道发生了能级分裂.

4.1.3 三叠氮化合物(triazides)

目前关于多叠氮化合物的实验室研究最成功的就是 Klapötke 等^[91,96]采用低温原位红外和拉曼光谱手段, 得到并表征了系列主族非金属元素的多叠氮化合物. 而我们所感兴趣的不仅是新颖二元三叠氮化合物(binary triazides) $\text{B}(\text{N}_3)_3$, $\text{P}(\text{N}_3)_3$, $\text{As}(\text{N}_3)_3$ 的产生方法, 更重要的是这些多叠氮化合物中中心原子与各个叠氮基团之间的相互作用所导致的分子结构与

相应光谱性质. 为此, 我们通过气相含卤素化合物 BBr_3 , PCl_3 , AsCl_3 与固体 AgN_3 之间的异相反应, 产生了这些亚稳态二元叠氮化合物, 然后结合原位 PES 实验和量子化学计算研究了这些化合物的分子、电子结构^[103,104].

$\text{B}(\text{N}_3)_3$ 分子中心 B 原子的三个 sp^2 杂化轨道位于互成 120° 的平面上, 且三个 N_3 基团处于等价位置, 分子具有平面 C_{3h} 对称性, 虽然分子包含十个原子, 但是其紫外光电子能谱依然显得相对简单, 而且谱峰上出现了明显的振动精细结构, 具体的 PE 谱图见图 2.

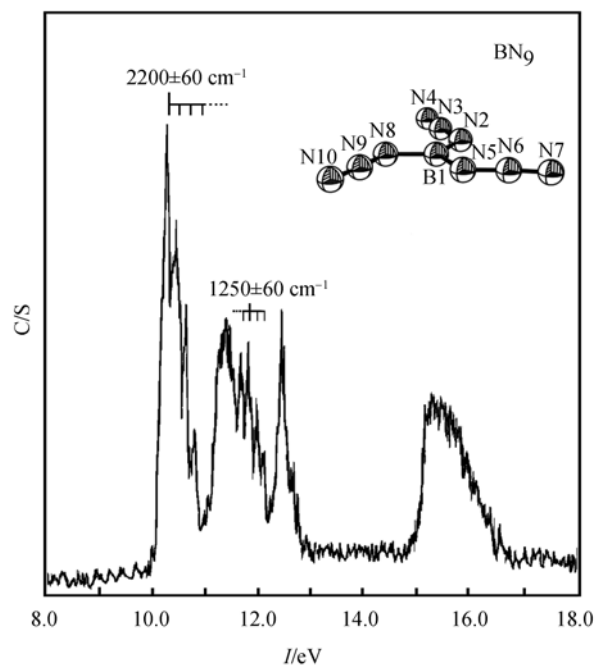


图 2 $\text{B}(\text{N}_3)_3$ 的紫外光电子能谱图

$\text{B}(\text{N}_3)_3$ 的第一垂直电离能为 10.30 eV, 而且从图 2 中可以看出第一电离峰左侧上升很快, 表明 $\text{B}(\text{N}_3)_3$ 分子在电离前后结构几乎不发生变化, 而在电离峰的右侧则出现了明显的振动精细结构, 相应的振动频率为 $2200 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$. 分子轨道分析表明: $\text{B}(\text{N}_3)_3$ 分子的 HOMO($2e''$)轨道是二重简并, 而且体现了定域在三个 N_3 基团上垂直于分子平面(out-of-plane)的 π 轨道, 其中 HOMO($34(2e'')$)和 HOMO($33(2e'')$)分别定域在不同的 N_3 基团上, 如图 3 所示. 此外, 谱峰上的振动精细结构刚好反映了 N_3 基团的特征振动. 而中心位于 11.52 eV 的第二个电离峰则较宽, 且无明显的振动结构, 分子轨道分析表明此电离峰同样来源于一

个二重简并的 SHOMO(32(9e')与 31(9e'))轨道上电子电离, 主要成分三个 N₃ 基团上平面内(in-plane) π 电子的电离. 位于 11.80 eV 的第三个电离峰虽然与第二电离峰之间有叠加, 但是仍然可以观察到频率为 $1250 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ 的振动精细结构, 分析此电离峰所对应的分子轨道 30(10a')可以发现其具有 $\sigma_{\text{B-N}}$ 属性, 所以该振动结构反应了 B(N₃)₃ 分子被电离之后正离子中 B—N 的伸缩振动, 而且与中性分子中 B—N 伸缩振动频率 1360 cm^{-1} 相接近. B(N₃)₃ 的实验与计算电离能值, 以及相应前线分子轨道的主要成分列于表 11.

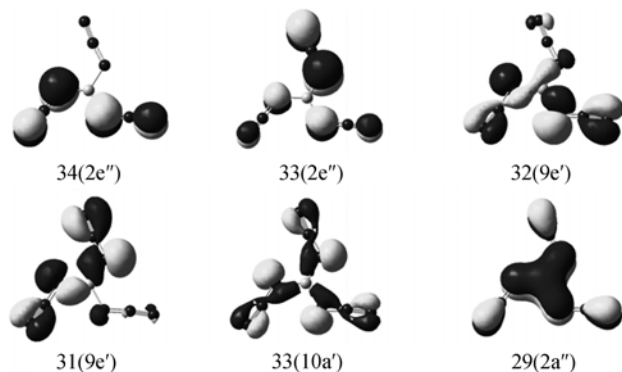


图3 B(N₃)₃ 分子前线轨道(HOMOs)示意图

与具有 C_{3h} 对称性的 B(N₃)₃ 分子不同, P(N₃)₃ 和 As(N₃)₃ 分子中中心原子上的孤对电子与三个叠氮基团之间的空间排斥作用, 使得两者不再具有平面结构; 虽然中心 P/As 原子和与之相连接的三个 N 原子之间呈三角锥结构^[105], 但是理论计算结果表明两个化合物最稳定的分子结构中三个 N₃ 基团并不处在等价位置, 即不具有 C₃ 对称性. 正是中心原子上的孤对电子与—N₃ 的相互作用, 使得 P(N₃)₃ 和 As(N₃)₃ 的 PE 能谱和 B(N₃)₃ 的相比变得复杂, 在低电离能区不仅电离

峰的数目增加, 而且有明显的叠加. 尽管如此, 电离峰的外形都较窄, 无明显的振动精细结构, 通过对 P(N₃)₃ 和 As(N₃)₃ 的前线分子轨道 HOMOs 的分析发现, 两个化合物的前四个 HOMOs 的主要成分均对应于—N₃ 基团上的 π 电子、或是中心 P/As 原子上的孤对电子. PES 实验得出 P(N₃)₃ 的第一电离能为 9.74 eV, 对应于 HOMO {14a''($\pi_{\text{N-N-N}}$)}⁻¹ 轨道上电子的电离; 而 As(N₃)₃ 的第一电离能为 9.98 eV, 对应于 HOMO {17a''(As4p)}⁻¹ 轨道 As 原子 4p 孤对电子的电离.

4.2 含—NCO 基团拟卤素化合物

为了进一步拓展 PES 的研究领域, 增强对新颖物种的产生、反应以及动力学等研究能力, 我们在原有紫外光电子能谱仪的基础上, 不仅在国际上开创了动力学研究的新方法—PES 法, 首次获得了 FSSF/F₂SS^[106], CH₃CN/CH₃NC^[107] 等异构化反应体系的反应级数、速率常数和反应活化能等动力学参数, 而且最近还成功研制了目前国际上唯一的与 PES 共享同一 HeI(21.22 eV) 的光电离飞行时间质谱, 建成了紫外光电子能谱-HeI 光光电离飞行时间质谱联合谱仪(photoelectron spectroscopy-HeI time of flight mass spectrometer, PES/HeI-TOFMS)^[108], 结构如图 4 所示. 这样就实现了对检测样品光电离过程中光电子和光电离碎片的同步检测, 在根据光电子能谱分析物种电子结构的同时, 还能结合理论量子化学计算对电离后产生的离子的分解过程进行研究. 不仅表征了瞬态物种自身性质, 还实现了对反应过程的时间分辨检测, 结合理论分析就能够对反应过程和机理进行研究.

采用新建立的 PES/HeI-TOFMS 手段对系列—NCO 亚稳态化合物进行了研究, 在生成新颖含

表 11 化合物 B(N₃)₃, P(N₃)₃, As(N₃)₃ 的实验与理论计算(OVGF/6-31+G(d))电离能值, 以及相应前线分子轨道的主要成分

C _{3h} -B(N ₃) ₃ ^[103]				C _s -P(N ₃) ₃ ^[104]				C _s -As(N ₃) ₃ ^[104]			
IP ^{exptl} /eV	E _v /eV	分子轨道	特性	IP ^{exptl} /eV	E _v /eV	分子轨道	特性	IP ^{exptl} /eV	E _v /eV	分子轨道	特性
10.30	10.322	2e''	$\pi_{\text{N-N-N}}$ $\pi'_{\text{N-N-N}}$	9.74	9.81	14a''	$\pi_{\text{N-N-N}}$	9.98	9.73	17a''	As4p
		2e''	$\pi''_{\text{N-N-N}}$		9.83	25a'	P3p		9.87	31a'	$\pi_{\text{N-N-N}}$
11.52	11.557	9e'	$\pi_{\text{N-N-N}}$ $\pi'_{\text{N-N-N}}$	10.37	10.43	24 a'	$\pi_{\text{N-N-N}}$	10.22	10.18	30a'	$\pi_{\text{N-N-N}}$ As4p
		9e'	$\pi'_{\text{N-N-N}}$ $\pi''_{\text{N-N-N}}$	11.08	10.79	13a''	$\pi_{\text{N-N-N}}$	10.70	10.36	16a''	$\pi_{\text{N-N-N}}$
11.80	11.737	10a'	$\sigma_{\text{B-N}}$		11.93	12a''	$\sigma_{\text{P-N}}$	11.43	11.61	15a''	$\sigma_{\text{As-N}}$
12.49	12.448	2a''	$\pi_{\text{B-N}}$	12.17	12.19	23a'	$\pi_{\text{P-N}}$	11.91	11.72	29a'	$\pi_{\text{As-N}}$
15.45	16.131	8e'	$\sigma_{\text{N-N-N}}$	13.59	13.82	22a'	P3p	12.95	13.99	28a'	As4p

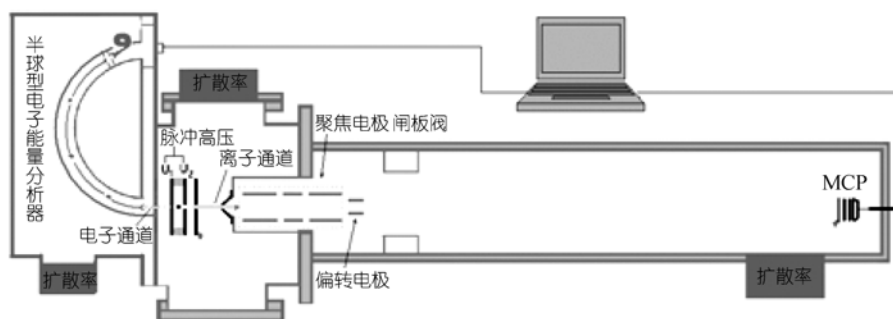


图4 紫外光电子能谱-HeI 光光电离飞行时间质谱联合谱仪(PES/HeI-TOFMS).

—NCO基团拟卤素化合物时,我们选取AgNCO作为气-固异相反应的前体化合物,而气相物种则为CINO, SCl₂, SOCl₂等,首次得到了新颖物种ON-NCO^[109], S(NCO)₂^[110], OS(NCO)₂^[111]等.一个典型例子就是采用PES/HeI-TOFMS研究了SOCl₂与AgOCN反应的气相产物在不同温度条件下的异构化反应过程,在获得不稳定物种OS(NCO)₂和OC(NCO)(NSO)的同时,对两个化合物的电子结构进行了研究,结合理论计算探讨了电离过程中离子的分解机理^[111].在室温条件下,反应得到气相产物的TOFMS谱图中出现了母体离子SN₂C₂O₃⁺ ($m/z = 132$)以及碎片离子峰: $m/z = 90$ (OSNCO⁺)和 $m/z = 42$ (NCO⁺);而且此时的PE谱图中电离峰所对应的电离能与OS(NCO)₂的理论计算值一致,由此可以判断在此温度条件下SOCl₂与AgOCN的反应产物应该是OS(NCO)₂.当对此气相产物在真空中加热到350℃时,得到了完全不同的TOFMS和PE谱图,在质谱图中,除了母体离子峰SN₂C₂O₃⁺ ($m/z = 132$)仍然存在外,之前的 $m/z = 90$ 与 $m/z = 42$ 离子峰消失,出现了 $m/z = 62$ (NSO⁺)和 $m/z = 70$ (OCNCO⁺)两个新的离子峰;此外,PE谱图中电离峰所对应的电离能则与OS(NCO)₂的异构体分子OC(NCO)(NSO)的理论计算值相吻合,由此可以判断在350℃时,原本产生的OS(NCO)₂异构化为OC(NCO)(NSO).实验获得OS(NCO)₂与OC(NCO)(NSO)的第一垂直电离能分别为10.60和11.20 eV,对应于{HOMO 33a'(9n_S)}⁻¹和{HOMO 33a(π_{ab}(NSO))}⁻¹轨道上电子的电离.另外,采用PES/HeI-TOFMS研究了SCl₂与AgOCN之间的异相反应,实验不仅获得了瞬态物种S(NCO)₂的紫外光电子能谱,同时结合光电离质谱数据和理论,分析了S(NCO)₂电离之后

S(NCO)₂⁺离子的解离机理,绘制了其解离势能曲线^[110].而采用原位PES研究不同温度下CINO和AgOCN之间的异相反应,获得了亚稳态高能量化合物ON-NCO,报道了其光谱实验数据^[109,112].

4.3 含—SCN基团拟卤素化合物

在产生含—SCN基团亚稳态拟卤素化合物的研究中,我们选取AgSCN作为固相反应前体,而气相反应物则是Icl, CINO, SCl₂等含卤素化合物,采用原位PES/HeI-TOFMS对反应的气相产物进行了原位表征^[113–116].比如通过CINO与AgSCN在-60℃温度下的异相反应,首次在气相条件下产生了具有生物活性的瞬态物种ON-SCN^[117],依据TOFMS碎片离子峰(30(NO⁺), 58(SCN⁺), 88(ONSCN⁺))推断分子的连接方式应该是ON-SCN而不是ON-NCS;此外,PE谱图得出ON-SCN的前两个电离峰分别位于10.45和10.65 eV,各自源于最高占据轨道HOMO面内(in-plane)和次最高占据轨道SHOMO面外(out-of-plane)具有π_{SCN}属性的电子的电离.当反应体系温度升高到室温时,得到了ON-SCN分解产物NO和(SCN)₂的混合PE谱图.采用类似的实验方法,我们获得了ClSO₂-NCS^[118]、I-SCN与I-SeCN^[113]、ClS-SCN^[116]等亚稳态化合物的紫外光电子能谱,结合理论量子化学计算分析了这些化合物的电子结构.

5 总结与展望

通过对紫外光电子能谱仪的不断改进,包括微波放电、分子筛催化热解、原位气-固异相反应、动力学PES法以及PES/HeI-TOFMS等新颖方法的建立,使得我们实现了对系列重要瞬态物种:活性卤素化合物、短寿命自由基、以及亚稳态拟卤素化合物的产

生和表征, 不仅提供了这些新颖物种的实验室产生方法, 而且还结合紫外光电子能谱 PES 实验和理论量子化学计算对其分子结构、稳定性、电子结构以及相关反应进行了实验和理论研究. 在发现新颖瞬态物种的同时, 拓展了 PES 在新领域的应用.

特别是在原有 PES 的基础上搭建了共享 HeI 电离源的飞行时间质谱分析仪(PES/HeI-TOFMS), 这使得在对分子被电离之后产生的光电子动能分析的同时, 也实现了对电离过程中产生的离子碎片进行同步分析, 极大地拓展了 PES 在新领域的研究能力, 除了分析分子自身的几何结构与电子结构性质, 同时结合 TOFMS 实验数据和高精度理论量子化学计算就能详细地分析在电离过程中新颖物种可能发生的变化过程, 以及相应的动力学研究. 此外利用 PES/HeI-TOFMS 还能实现对复杂化学过程的在线原位检测与动力学研究, 为复杂的大气环境异相过程研究提供了非常有效的研究方法. 通过不断的改进和创新, PES/HeI-TOFMS 必然在新的研究领域发挥更大的作用.

参 考 文 献

- 1 von Ahn S, Willner H, Francisco J S. The trifluoromethyltrioxy radical, CF_3OOO . *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(38): 4690—4693 [\[DOI\]](#)
- 2 Kronberg M, von Ahn S, Willner H, Francisco J S. The SF_5O_x radicals, $x = 0-3$. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(2): 253—257 [\[DOI\]](#)
- 3 Friderichsen A V, Radziszewski J G, Nimlos M R, Winter P R, Dayton D C, David D E, Ellison G B. The infrared spectrum of the matrix-isolated phenyl radical. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(9): 1977—1988 [\[DOI\]](#)
- 4 Schulz A, Tornieporth-Oetting I C, Klapötke T M. Nitrosyl azide, N_4O , an intrinsically unstable oxide of nitrogen. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32(11): 1610—1612 [\[DOI\]](#)
- 5 Maier G, Teles J H. Isolation and photoisomerization of simply substituted nitrile oxides. *Angew Chem Int Ed*, 1987, 26(2): 155—156 [\[DOI\]](#)
- 6 Khabashesku V N, Kudin K N, Tamas J, Boganov S E, Margrave J L, Nefedov O M. Transient 1,1-dimethyl-1-germene, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}=\text{CH}_2$. Gas-phase pyrolytic generation and EIMS, matrix isolation FTIR, and theoretical studies. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(20): 5005—5016 [\[DOI\]](#)
- 7 Johnston L J. Photochemistry of radicals and biradicals. *Chem Rev*, 1993, 93(1): 251—266 [\[DOI\]](#)
- 8 Chatgililoglu C, Crich D, Komatsu M, Ryu I. Chemistry of acyl radicals. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 1991—2070
- 9 Turner D W, Al-Joboury M I. Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement. *J Chem Phys*, 1962, 37(12): 3007—3008
- 10 Rabalais J W. *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley, 1977
- 11 Ghosh P K. *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley, 1983
- 12 Rademacher P. Photoelectron spectra of cyclopropane and cyclopropene compounds. *Chem Rev*, 2003, 103(4): 933—975 [\[DOI\]](#)
- 13 Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica (in German) (Amsterdam)*, 1934, 1(1): 104—113
- 14 Deleuze M S, Delhalle J. Outer-valence Green's function study of cycloalkane and cycloalkyl-alkane compounds. *J Phys Chem A*, 2001, 105(27): 6695—6702 [\[DOI\]](#)
- 15 Lemierre V, Chrostowska A, Dargelos A, Chermette H. Calculation of ionization potentials of small molecules: a comparative study of different methods. *J Phys Chem A*, 2005, 109(37): 8348—8355 [\[DOI\]](#)
- 16 Zeng X Q, Ge M F, Sun Z, Wang D X. Bis(trifluoroaceto) disulfide ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CF}_3$): a HeI photoelectron spectroscopy and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2006, 110(17): 5685—5691 [\[DOI\]](#)
- 17 Platt U, Hönninger G. The role of halogen species in the troposphere. *Chemosphere*, 2003, 52(2): 325—338 [\[DOI\]](#)
- 18 Peters C, Pechtl S, Stutz J, Hebestreit K, Hönninger G, Heumann K G, Schwarz A, Winterlik J, Platt U. Reactive and organic halogen species in three different European coastal environments. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 3357—3375
- 19 Montzka S A, Butler J H, Myers R C, Thompson T M, Swanson T H, Clarke A D, Lock L T, Elkins J W. Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: implications for stratospheric ozone depletion. *Science*, 1996, 272(5266): 1318—1322 [\[DOI\]](#)
- 20 Wang L, Arey J, Atkinson R. Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(14): 5302—5310 [\[DOI\]](#)
- 21 Ogryzlo E A. Surface recombination of chlorine and bromine atoms. *J Phys Chem*, 1961, 65(1): 191—192
- 22 Li S, Li Y, Wang D X. HeI photoelectron spectroscopic (UPS) study of microwave-discharge species of the freon compounds. *Chin Sci Bull*, 1995, 40(7): 557—560
- 23 王殿勋, 李颖, 李胜, 陈本明, 赵恒奇. 瞬变种的 HeI 紫外光电子能谱(UPS)——一个溴原子的 HeI 光电子谱. *科学通报*, 1994, 39(24): 2244—2246
- 24 Wang D X, Li C H, Qian X M, Gablin S D. A HeI photoelectron spectrum of bromine atoms—the use of SiBr_4 as a bromine atom source. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1998, 97(1-2): 59—61 [\[DOI\]](#)
- 25 De Leeuw D M, Mooyman R, De Lange C A. He(I) photoelectron spectroscopy of halogen atoms. *Chem Phys Lett*, 1978, 54(2): 231—234
- 26 Wang D X, Li Y, Li S, Zhao H Q. HeI photoelectron spectroscopy (UPS) of iodine atoms. *Chem Phys Lett*, 1994, 222(1-2): 167—170 [\[DOI\]](#)
- 27 Rossi M J. Heterogeneous reactions on salts. *Chem Rev*, 2003,

- 103(12): 4823—4882 [\[DOI\]](#)
- 28 Qiao Z M, Sun S T, Sun Q, Zhao J C, Wang D X. Vacuum synthesis and determination of the ionization energies of different molecular orbitals for BrOBr and HOBr. *J Chem Phys*, 2003, 119(14): 7111—7114 [\[DOI\]](#)
- 29 Casper B, Dixon D A, Mack H, Ulic S E, Willner H, Oberhammer H. Molecular structure of fluorine nitrate: dangerous for experiment and theory. *J Am Chem Soc* 1994, 116(18): 8317—8321 [\[DOI\]](#)
- 30 Parthiban S, Lee T J, Guha S, Francisco J S. Theoretical study of chlorine nitrates: implications for stratospheric chlorine chemistry. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(34): 10446—10458 [\[DOI\]](#)
- 31 Spencer J E, Rowland F S. Bromine nitrate and its stratospheric significance. *J Phys Chem*, 1978, 82(1): 7—10 [\[DOI\]](#)
- 32 Golden D M. Evaluating data for atmospheric models, an example: $\text{IO} + \text{NO}_2 = \text{IONO}_2$. *J Phys Chem A*, 2006, 110(9): 2940—2943 [\[DOI\]](#)
- 33 Wang D X, Jiang P, Zhang Q Y. HeI photoelectron spectrum (PES) of fluorine nitrate, FONO₂. *Chem Phys Lett*, 1996, 262(6): 771—775 [\[DOI\]](#)
- 34 Jensen J O. Vibrational frequencies and structural determination of fluorine nitrate. *J Mol Struct (Theochem)*, 2005, 716(1-3): 11—17 [\[DOI\]](#)
- 35 Wang D X, Li Y, Jiang P, Wang X H, Chen B M. The study of HeI photoelectron spectroscopy (PES) of the electronic structure for ClONO₂. *Chem Phys Lett*, 1996, 260(1-2): 99—102 [\[DOI\]](#)
- 36 Wang D X, Jiang P. The HeI photoelectron spectroscopy study on the electronic structure of bromine nitrate, BrONO₂. *J Phys Chem*, 1996, 100(11): 4382—4384 [\[DOI\]](#)
- 37 Sun S T, Zeng Y L, Meng L P, Zheng S J, Wang D X, Mok D K, Chau F T. A new reaction: vacuum synthesis and characterization of IONO and IONO₂. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2005, 142(3): 261—264 [\[DOI\]](#)
- 38 Casper B, Lambotte P, Minkwitz R, Oberhammer H. Gas-phase structures of chlorine nitrate and bromine nitrate (ClONO₂ and BrONO₂). *J Phys Chem*, 1993, 97(39): 9992—9995 [\[DOI\]](#)
- 39 Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, Yamazaki T, Iwata S. Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules. Tokyo: Japan Scientific Society Press, 1981
- 40 Allan B J, Plane J M C. A study of the recombination of IO with NO₂ and the stability of IONO₂: implications for the atmospheric chemistry of iodine. *J Phys Chem A*, 2002, 106(37): 8364—8641 [\[DOI\]](#)
- 41 Simonaitis R, Heicklen J. Perchloric acid: possible sink for stratospheric chlorine. *Planet Space Sci*, 1975, 23: 1567—1569
- 42 Dasgupta P K, Martinelango P K, Jackson W A, Anderson T A, Tian K, Tock R W, Rajagopalan S. The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(6): 1569—1575 [\[DOI\]](#)
- 43 Li C H, Hong G Y, Chen B M, Wang D X. HeI photoelectron spectroscopic (PES) study on the electron structure of perchloric acid, HOClO₃, and fluorine perchlorate, FOClO₃. *J Phys Chem A*, 1998, 102(22): 3877—3879 [\[DOI\]](#)
- 44 Bryce D L, Wasylishen R E, Autschbach J, Ziegler T. Periodic trends in indirect nuclear spin-spin coupling tensors: relativistic density functional calculations for interhalogen diatomics. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(17): 4894—4900 [\[DOI\]](#)
- 45 乔志敏, 孙巧, 孙树涛, 王殿勋. BrCl 紫外光电子能谱实验及理论研究. *化学学报*, 2004, 62(4): 433—435
- 46 Orlando J J, Tyndall G S. The atmospheric chemistry of alkoxy radicals. *Chem Rev*, 2003, 103(12): 4657—4689 [\[DOI\]](#)
- 47 Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem Rev*, 2003, 103(12): 4605—4638 [\[DOI\]](#)
- 48 Wang D X, Li, S, Li Y, Zheng S J, Ding C F, Gao Y Q, Chen W. HeI photoelectron spectroscopic (PES) studies of the electronic structure for alkyl nitrites CH₃(CH₂)_nONO ($n = 0, 1, 2, 3$). *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1996, 82(1-2): 19—22 [\[DOI\]](#)
- 49 Curtiss L A, Kock L D, Pople J A. Energies of CH₂OH, CH₃O, and related compounds. *J Chem Phys*, 1991, 95(6): 4040—4043 [\[DOI\]](#)
- 50 Ruscic B, Berkowitz J. Photoionization mass-spectrometric studies of the isomeric transient species CD₂OH and CD₂O. *J Chem Phys*, 1991, 95(6): 4033—4039 [\[DOI\]](#)
- 51 Kuo S, Zhang Z Y, Klemm R B, Liebman J F, Stief L J, Nesbitt F L. Photoionization of hydroxymethyl (CD₂OH and CD₂OD) and methoxy (CD₃O) radicals: photoion efficiency spectra, ionization energies, and thermochemistry. *J Phys Chem*, 1994, 98(15): 4026—4033 [\[DOI\]](#)
- 52 Zhu X J, Ge M F, Wang J, Sun Z, Wang D X. First experimental observation on different ionic states of both methylthio (CH₃S⁺) and methoxy (CH₃O⁺) radicals. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(11): 1940—1943 [\[DOI\]](#)
- 53 Wang J, Sun Z, Zhu X J, Ge M F, Wang D X. First experimental observation on different ionic states of the CH₃CH₂O radical: a HeI photoelectron spectrum of the ethoxy CH₃CH₂O radical. *Chem Phys Lett*, 2001, 340(1-2): 98—102 [\[DOI\]](#)
- 54 Sun Z, Zheng S J, Meng L P, Wang D X. HeI photoelectron spectroscopy of the isopropoxy (CH₃)₂CHO radical. *Chem Phys Lett*, 2003, 369(1-2): 180—183 [\[DOI\]](#)
- 55 Sun Z, Zheng S J, Wang J, Ge M F, Wang D X. First experimental observation on different ionic states of the *tert*-butoxy [(CH₃)₃CO⁺] radical. *Chem Eur J*, 2001, 7(14): 2995—2999 [\[DOI\]](#)
- 56 Bentley R, Chasteen T G. Environmental VOSCs-formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 291—317 [\[DOI\]](#)
- 57 Kastner J R, Buquoi Q, Ganagavaram B, Das K C. Catalytic ozonation of gaseous reduced sulfur compounds using wood fly ash. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(6): 1835—1842 [\[DOI\]](#)
- 58 Bise R T, Choi H, Pedersen H B, Mordaunt D H, Neumark D M. Photodissociation spectroscopy and dynamics of the methylthio radical (CH₃S). *J Chem Phys*, 1999, 110(2): 805—816 [\[DOI\]](#)
- 59 Marenich A V, Boggs J E. *Ab initio* study of spin-vibronic dynamics in the ground X²E and excited $\tilde{A}^2A_1$ electronic states of CH₃S⁺. *J Chem Theory and Comput*, 2005, 1(6): 1162—1171 [\[DOI\]](#)
- 60 Nourbakhsh S, Norwood K, He G Z, Ng C Y. Photoionization study of supersonically cooled polyatomic radicals: heat of formation of the thiomethoxy ion (CH₃S⁺). *J Am Chem Soc*, 1991, 113(16): 6311—6312 [\[DOI\]](#)
- 61 Curtiss L A, Nobes R H, Pople J A, Radom L. Theoretical-study of

- the organosulfur systems CSH_n ($n = 0-4$) and CSH_n^+ ($n = 0-5$): dissociation energies, ionization energies, and enthalpies of formation. *J Chem Phys*, 1992, 97(9): 6766—6773 [\[DOI\]](#)
- 62 Ge M F, Wang J, Sun Z, Zheng S J, Wang D X. First experimental observation on different ionic states of the CH_3SS radical: A HeI photoelectron spectrum. *J Chem Phys*, 2001, 114(7): 3051—3054 [\[DOI\]](#)
- 63 Hung W C, Sheng M Y, Lee Y P, Wang N S, Chen B M. Photoionization spectra and ionization thresholds of CH_3SO , CH_3SOH , and $\text{CH}_3\text{SS}(\text{O})\text{CH}_3$. *J Chem Phys*, 1996, 105(17): 7402—7411 [\[DOI\]](#)
- 64 Ge M F, Wang J, Zhu X J, Sun Z, Wang D X. Experimental and theoretical studies on different ionic states of ethylthio $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ radical. *J Chem Phys*, 2000, 113(5): 1866—1869 [\[DOI\]](#)
- 65 Yao L, Zeng X Q, Ge M F, Ding Y F, Wang W G, Du L, Sun Z, Sun Q, Wang D X. First experimental observation on different ionic states of isopropylthio ($(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$) radical. *Chem Phys Lett*, 2006, 422(4-6): 466—469 [\[DOI\]](#)
- 66 Sun Q, Li Z, Zeng X Q, Wang W G, Sun Z, Ge M F, Wang D X, Mok D K, Chau F T. First experimental observation of the CH_3Se radical. *Chem Phys Chem*, 2005, 6(10): 2032—2035 [\[DOI\]](#)
- 67 Amouroux D, Liss P S, Tessier E, Hamren-Larsson M, Donard O F D. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 189(3-4): 277—283 [\[DOI\]](#)
- 68 Danen W C, West C T. Nitrogen-centered free radicals: III. Formation and electron spin resonance spectra of *N*-alkoxy-*N*-alkylamino free radicals in solution. *J Am Chem Soc*, 1971, 93(21): 5582—5584
- 69 Wang J, Chan W G, Haut S A, Krauss M R, Izac R R, Hempfling W P. Determination of total *N*-nitroso compounds by chemical denitrosation using CuCl . *J Agric Food Chem*, 2005, 53(12): 4686—4691 [\[DOI\]](#)
- 70 Jiang P, Qian X M, Li C H, Wang D X. HeI photoelectron spectroscopic studies on the electronic structure of alkyl nitrosamines. *Chem Phys Lett*, 1997, 277(5-6): 508—512 [\[DOI\]](#)
- 71 Qiao C H, Hong G Y, Wang D X. The electronic structure of the $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ radical and the pyrolysis mechanism of dimethylnitrosamine: A HeI photoelectron spectroscopic study. *J Phys Chem*, 1999, 103(13): 1972—1975
- 72 Qiao C H, Ge M F, Wang D X. HeI photoelectron spectroscopic study on the electronic structure of the $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ neutral radical. *Chem Phys Lett*, 1999, 305(5-6): 359—364 [\[DOI\]](#)
- 73 Zhu X J, Ge M F, Qiao C H, Sun Z, Wang D X. A He I photoelectron spectrum of the $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ radical. *Chem Phys Lett*, 2000, 319(1-2): 85—88 [\[DOI\]](#)
- 74 Berry R S. Nitrenes. New York: Wiley-Interscience, 1970
- 75 Bock H, Dammel R. Gas-phase reactions. 66. Gas-phase pyrolyses of alkyl azides: experimental evidence for chemical activation. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(16): 5261—5269 [\[DOI\]](#)
- 76 Wang J, Sun Z, Zhu X J, Ge M F, Wang D X. The CH_3N diradical: experimental and theoretical determinations of the ionization energies. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(16): 3055—3057 [\[DOI\]](#)
- 77 Travers M J, Cowles D C, Clifford E P, Barney E G, Engelking P C. Photoelectron spectroscopy of the CH_3N^- ion. *J Chem Phys*, 1999, 111(12): 5349—5360 [\[DOI\]](#)
- 78 Yang X J, Sun Z, Ge M F, Zheng S J, Wang D X. The $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$: diradical: generation conditions and determination of its ionization energies. *Chem Phys Chem*, 2002, 3(11): 963—966
- 79 Sun Z, Wang D, Ding R, Ge M F, Wang D X. The diradical $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ and its isomeric molecule $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{HN}$: generation and characterization. *J Chem Phys*, 2003, 119(1): 293—299 [\[DOI\]](#)
- 80 Che H J, Bi H M, Ding R, Wang D, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. First determination of ionization energies of phenylnitrene. *Chem Phys Lett*, 2003, 382(3-4): 291—296 [\[DOI\]](#)
- 81 Borden W T, Gritsan N P, Hadad C M, Karney W L, Kemnitz C R, Platz M S. The interplay of theory and experiment in the study of phenylnitrene. *Acc Chem Res*, 2000, 33(11): 765—771 [\[DOI\]](#)
- 82 Kemnitz C R, Karney W L, Borden W T. Why are nitrenes more stable than carbenes? An *ab initio* study. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(14): 3499—3503 [\[DOI\]](#)
- 83 Zeng Y L, Sun Q, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. Theoretical calculational studies on the mechanism of thermal dissociations for RN_3 ($\text{R}=\text{CH}_3$, CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). *Chem Phys Lett*, 2004, 390(4-6): 362—369 [\[DOI\]](#)
- 84 Zeng Y L, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. A DFT study of the generation of interstellar species XN ($\text{X} = \text{Cl}$, and Br) activated by molecular sieve clusters. *Chem Phys Lett*, 2004, 400(4-6): 394—400 [\[DOI\]](#)
- 85 Jacox M E. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. Supplement B *J Phys Chem Ref Data*, 2003, 32(1): 1—441
- 86 Salisbury G, Rickard A R, Monks P S, Allan B J, Bauguutte S, Penkette S A, Carslaw N, Lewis A C, Creasey D J, Heard D E, Jacobs J, Lee J D. Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer. *J Geophys Res*, 2001, 106(D12): 12669—12687 [\[DOI\]](#)
- 87 Heryadi D, Yeager D L. Resolving the controversy over the second ionization potential of the nitrate free radical NO_3 . *J Chem Phys*, 2000, 112(10): 4572—4578 [\[DOI\]](#)
- 88 Monks P S, Stief L J, Krauss M, Kuo S C, Zhang Z, Klemm R B. A discharge flow-photoionization mass spectrometric study of the $\text{NO}_3(^2\text{A}_2)$ radical: photoionization spectrum, adiabatic ionization energy, and ground state symmetry. *J Phys Chem*, 1994, 98(40): 10017—10022 [\[DOI\]](#)
- 89 Wang D X, Jiang P, Qian X M, Hong G Y. A study of HeI photoelectron spectroscopy on the electronic structure of the nitrate free radical NO_3 . *J Chem Phys*, 1997, 106(8): 3003—3006 [\[DOI\]](#)
- 90 Crawford M J, Klapötke T M, Klufers P, Mayer P, White P S. CS_2N_3 , a novel pseudohalogen. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(37): 9052—9053 [\[DOI\]](#)
- 91 Tornieporth-Oetting I C, Klapötke T M. Covalent inorganic azides. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34(5): 511—520 [\[DOI\]](#)
- 92 Knapp C, Passmore J. On the way to “solid nitrogen” at normal temperature and pressure? Binary azides of heavier group 15 and 16 elements. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(37): 4834—4836 [\[DOI\]](#)
- 93 Klapötke T M. Recent developments in the chemistry of covalent azides. *Chem Ber*, 1997, 130(4): 443—452 [\[DOI\]](#)

- 94 Zeng Y L, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. B3LYP calculations of the potential energy surfaces of the thermal dissociations and the triplet ground state of pyrolysis products XN ($\chi^3\Sigma^-$) for halogen azides XN₃ (X: F, Cl, Br, I). *Chem Phys Lett*, 2003, 378(1-2): 128—134 [DOI]
- 95 Che H J, Bi H M, Zeng Y L, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. Vacuum preparation and ionization energies of FN₃ and IN₃. *Chem Phys Chem*, 2003, 4(3): 300—303
- 96 Schulz A, Tornieporth-Oetting I C, Klapötke T M. Nitrosyl azide, N₄O, an intrinsically unstable oxide of nitrogen. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32(11): 1610—1612 [DOI]
- 97 Galbraith J M, Schaefer III H F. The nitrosyl azide potential energy surface: a high-energy-density boom or bust? *J Am Chem Soc*, 1996, 118(20): 4860—4870 [DOI]
- 98 Doyle M P, Maciejko J J, Bushman S C. Reaction between azide and nitronium ions. Formation and decomposition of nitril azide. *J Am Chem Soc*, 1973, 95(3): 952—953
- 99 Klapötke T M, Schulz A, Tornieporth-Oetting I C. Studies of the reaction of nitril compounds towards azides-evidence for tetranitrogen dioxide, N₄O₂. *Chem Ber*, 1994, 127(11): 2181—2185
- 100 Zeng X Q, Ge M F, Sun Z, Wang D X. Gaseous nitril azide N₄O₂: a joint theoretical and experimental study. *J Mol Struct*. 2007 (in press).
- 101 Liu F Y, Zeng X Q, Sun Q, Meng L P, Zheng S J, Ai X C, Zhang J P, Ge M F, Wang D X. Reaction of (COCl)₂ with AgN₃: evidence for the formation of oxalyl diazide O₂C₂(N₃)₂. *Bull Chem Soc Jpn*, 2005, 78(7): 1246—1250 [DOI]
- 102 Zeng X Q, Liu F Y, Sun Q, Ge M F, Zhang J P, Ai X C, Meng L P, Zheng S J, Wang D X. Reaction of AgN₃ with SOCl₂: evidence for the formation of thionyl azide, SO(N₃)₂. *Inorg Chem*, 2004, 43(16): 4799—4801
- 103 Liu F Y, Zeng X Q, Zhang J P, Meng L P, Zheng S J, Ge M F, Wang D X, Mok D K, Chau F T. A simple method to generate B(N₃)₃. *Chem Phys Lett*, 2006, 419(1-3): 213—216 [DOI]
- 104 Zeng X Q, Wang W G, Liu F Y, Ge M F, Sun Z, Wang D X. Electronic structure of binary phosphoric and arsenic triazides. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006(2): 416—421 [DOI]
- 105 Haiges R, Vij A, Boatz J A, Schneider S, Schroer T, Gerken M, Christe K O. First structural characterization of binary As^{III} and Sb^{III} azides. *Chem Eur J*, 2004, 10(2): 508—517 [DOI]
- 106 Cao X Y, Qian X M, Qiao C H, Wang D X. A kinetic study of the isomerization reaction from SSF₂ to FSSF using the HeI photoelectron spectroscopic method. *Chem Phys Lett*, 1996, 299(3-4): 322—326
- 107 Wang D X, Qian X M, Jiang P. A novel method for the kinetic study of a chemical reaction. Determination of the kinetic parameters of the isomerisation reaction of methyl isocyanide using HeI photoelectron spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 1996, 258 (1-2): 149—154
- 108 姚立, 王伟罡, 曾小庆, 葛茂发, 杜林, 孙政, 王殿勋, 梁峰, 渠洪波, 李海洋. 用于瞬变物种和自由基原位研究的紫外光电子能谱-飞行时间质谱仪. *分析仪器*, 2006, 1: 1—5
- 109 Zeng X Q, Ge M F, Sun Z, Wang D X. Nitrosyl isocyanate (ON-NCO): gas-phase generation and a HeI photoelectron spectroscopy study. *Inorg Chem*, 2005, 44(25): 9283—9287 [DOI]
- 110 Wang W G, Ge M F, Yao L, Zeng X Q, Sun Z, Wang D X. Gas-phase spectroscopy of the unstable sulfur diisocyanate molecule S(NCO)₂. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(6): 1382—1387 [DOI]
- 111 Wang W G, Yao L, Zeng X Q, Ge M F, Sun Z, Wang D X, Ding Y H. Evidence of the formation and conversion of unstable thionyl isocyanate: gas-phase spectroscopic studies. *J Chem Phys*, 2006, 125(23): 234303-1—234303-6
- 112 Klapötke T M, Schulz A. Reaction of AgOCN with NO, NO₂, ClNO₂, ClNO, and BrNO: evidence of the formation of OCN-NO₂ and OCN-NO. *Inorg Chem*, 1996, 35(26): 7897—7904 [DOI]
- 113 Li Y M, Qiao Z M, Sun Q, Zhao J C, Li H Y, Wang D X. Preparations of pure ISeCN, ISCN, and INCO. *Inorg Chem*, 2003, 42(25): 8446—8448 [DOI]
- 114 Zeng X Q, Yao L, Ge M F, Wang D X. Experimental and theoretical studies on the electronic properties of acetyl pseudohalides CH₃C(O)X (X = NCO, NCS and N₃). *J Mol Struct*, 2006, 789(1-3): 92—99 [DOI]
- 115 Yao L, Zeng X Q, Ge M F, Wang W G, Sun Z, Du L, Wang D X. First experimental observation of gas-phase nitrosyl thiocyanate. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006(12): 2469—2475 [DOI]
- 116 Yao L, Ge M F, Wang W G, Zeng X Q, Sun Z, Wang D X. Gas-phase generation and electronic structure investigation of chlorosulfanyl thiocyanate, ClSSCN. *Inorg Chem*, 2006, 45(15): 5971—5975 [DOI]
- 117 Pasinszki T, Westwood N P C. Open-chain and ring isomers of CN₂OS—*Ab initio* study of structures and stabilities. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1996, 92(3): 333—341 [DOI]
- 118 Liu F Y, Zeng X Q, Wang W G, Meng L P, Zheng S J, Ge M F, Wang D X. Photoelectron spectra and electronic structures of some chlorosulfonfyl pseudohalides. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, 64(1): 111—116