

## Chinese Abstracts

## 本期中文摘

**氩基质中ZrO<sub>3</sub>与HfO<sub>3</sub>分子的红外光谱及计算研究** ..... 113  
 龚昱, 周鸣飞\* (复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 利用低温基质隔离红外光谱技术结合量子化学计算, 研究了ZrO<sub>3</sub>与HfO<sub>3</sub>的结构以及相关的生成机理. 氩基质中, 在可见光激发下ZrO和HfO和氧气反应形成ZrO<sub>3</sub>与HfO<sub>3</sub>, 这与TiO和氧气通过自发反应形成TiO<sub>3</sub>的机理不同. 结果表明ZrO<sub>3</sub>和HfO<sub>3</sub>都具有单重电子基态以及非平面的C<sub>s</sub>构型, 可以看作金属一氧化物二价正离子与过氧配体形成的络合物.

**关键词:** 基质隔离, 过渡金属氧化物, 双氧配合物, 红外光谱

**射频囚禁Ca<sup>+</sup>的单光子和双光子激发** ..... 119  
 C. Zumsteg, C. Champenois, D. Guyomarc'h, G. Hagel, M. Houssin, M. Knoop\* (CNRS, UMR 6633; 普罗旺斯大学, 马赛 13397 Cedex 20)

**摘要:** 射频囚禁离子被广泛应用于量子信息和冷分子制备. 对于从单个离子到10<sup>6</sup>个离子不等的样品, 这些原子的内能和外能可以被控制到非常高的精度. 重点讨论了利用射频囚禁的Ca<sup>+</sup>来作为频率计量的标准方法.

**关键词:** 射频囚禁离子, 频谱计量, 激光稳定

**量子力学静态和动态方法在计算分子红外光谱中的优缺点** ..... 123  
 Claude Pouchan\*, Philippe Carbonniere\* (CNRS, UMR 5254; 阿杜尔地区波城大学, 波城 F-64000)

**摘要:** 利用超简谐振动近似的有效二阶微扰法(VPT2)和变微扰法(VCI-P)两种静态方法, 以及在300和600 K下的密度泛函分子动态轨道振动分析方法进行量子力学的振动计算. 比较了这四种方法对于基频跃迁频率和对应的中红外光谱在相同的B3LYP/6-31+G(d,p)基组描述电子结构前提下所得到的计算结果. 总结了对于半刚性和柔性分子的主要结果, 并且对这些计算方法的优缺点进行了比较.

**关键词:** 非谐振动, 振动组态相互作用, 微扰方法, 从头计算

**红外激光解吸/同步辐射真空紫外光电质谱研究胆固醇的光电离和光解离过程** ..... 129  
 潘洋<sup>a</sup>, 张李东<sup>a</sup>, 郭会军<sup>a</sup>, 尹浩<sup>b</sup>, 齐飞<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 介绍了一种将红外激光解吸/真空紫外光电质谱技术应用于分析胆固醇的新方法. 由于近阈值单光子电离作用, 可以在低能量下只产生纯净的胆固醇分子离子峰; 增加光子能量则可以使碎片离子峰大量出现. 为了验证碎片离子的归属, 利用商用高分辨电子轰击电离-飞行时间质谱仪分析并指认了胆固醇主要的碎片峰. 此外, 采用量子化学从头算的方法研究了胆固醇母体离子和碎片构型, 并讨论了部分主要的光解离机理.

**关键词:** 胆固醇, 质谱, 激光解吸, 光电离, 从头计算

**CHCl<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>反应的TR-FTIR** ..... 134  
 刘坤辉, 杨春帆, 王欢, 吴为强, 苏红梅\* (中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 采用时间分辨傅立叶变换红外发射光谱(TR-FTIR)研究了环境化学中重要的氯代甲基CHCl<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>分子的反应. 通过0.5 cm<sup>-1</sup>高分辨的TR-FTIR发射光谱观察到四种振动激发态产物CHClO、NO、CO和HCl, 进而推测出CHCl<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>反应三个相应的产物通道. 其中, CO是CHCl<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>反应中首次观测到的产物, 而HCl则是明确肯定存在的初级反应产物.

**关键词:** 时间分辨红外发射光谱, CHCl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, 产物通道

**FeAs单层的第二性原理研究** ..... 139  
 戴军, 李震宇, 杨金龙\* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 在广义梯度近似(GGA)和GGA+U的框架下, 用第二性原理

方法研究了用FeAs单层的简单模型来研究LaFeAsO和BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>的合理性. 对未掺杂的FeAs单层, 优化的几何结构及其对应的电子结构与本体的性质差异较大, 并且在单层中没有发现体相中的共线反铁磁基态. 另外, 在单层中, As与Fe层之间在z方向的间距随电子和空穴掺杂浓度的变化也与实验结果不符, 这些结果表明, 在LaFeAsO和BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>中, FeAs层与其他层之间的相互作用是不可忽略的, 用简单的FeAs单层来处理Fe基超导体需要考虑更多的修正.

**关键词:** 超导, FeAs单层, 磁性, 密度泛函理论

**叠氮酸的1,3环加成反应的理论研究** ..... 143  
 陈晓芳, 杨昆, 韩克利\* (中国科学院大连化学物理研究所分子动力学国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 采用高精度CBS-QB3方法对一系列取代炔胺与叠氮酸之间的1,3环加成反应进行了理论研究. 该反应生成两种区域选择性异构体, 它们分别是4-取代和5-取代加成物, 其中以5-取代加成物为优势产物. 此区域选择性由前线分子轨道理论给出了合理解释. 该反应的活性和协同性随着取代炔胺的取代基吸电子能力增加而增加. 计算结果也表明, 溶剂效应使叠氮酸与取代炔胺的1,3环加成反应的活化能垒增加, 在极性溶剂下, 该反应变得难以进行.

**关键词:** 环加成, 叠氮酸, 从头计算

**冷铯分子的宽频振动致冷: 理论与实验** ..... 149  
 D. Sofikitis<sup>a</sup>, A. Fioretti<sup>a\*</sup>, S. Weber<sup>b</sup>, M. Viteau<sup>a</sup>, A. Chotia<sup>a</sup>, R. Horchani<sup>a</sup>, M. Allegrini<sup>a,c</sup>, B. Chatel<sup>b</sup>, D. Comparat<sup>a</sup>, P. Pillet<sup>a\*</sup> (a. CNRS, 巴黎第十一大学, 奥赛 91405; b. CNRS, UMR 5589; 图卢兹三大(保罗·萨巴蒂埃大学) IRSAMC, 图卢兹; c. 比萨大学物理系, 比萨 356127)

**摘要:** 通过调制的宽带激光脉冲冷却冷的铯分子平动近来被证明同时也是冷却其振动自由度的有效方法. 这样, 最初分布在几个振动能级上的冷分子样品的布居可以被转移到被唯一选定的单电子基态X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>的振动能级上. 基于使用具有足够宽谱带的激光脉冲对所有已布居的振动态进行重复泵浦, 并且使用空间光调制器来限制其频率带宽, 这样就可以消除从所选定的能级上产生的激发, 从而使分子布居在这个能级上. 本文报道了实验的主要结果, 并且通过仔细的计算模拟来讨论包括转动自由度在内的对分子进行“完全”冷却的前景. 由于泵浦过程强烈地依赖于基态和激发态势能面的相对形状, 同样比较了通过不同的激发态进行的振转冷却过程.

**关键词:** 冷铯分子, 泵浦, 脉冲整形, 超短脉冲, 激光冷却

**IrN的激光诱导荧光光谱** ..... 157  
 H. F. Pang, A. S. C. Cheung\* (香港大学化学系, 香港)

**摘要:** 利用激光蒸发/反应的自由射流膨胀和激光诱导荧光光谱方法, 研究了IrN在394-520nm光谱区域的高分辨率激光诱导荧光光谱. 观察并分析了7个新的振动谱带. 确定了其中有两是Ω=1和五条是Ω=0的新谱带. 用最小二乘法拟合了转动跃迁谱线, 由此确定了高能级的精确光谱常数. 同位素分子光谱为振动光谱的标识提供了进一步的验证, 比较测得的IrB、IrC和IrN的电子态光谱推进了对这一系列分子的化学成键性质的认识.

**关键词:** 电子跃迁, 转动分析, IrN, 激光诱导荧光光谱

**分子与团簇的延迟电离及延迟解离** ..... 162  
 F. Lépine, B. Baguenard, B. Concina, M. A. Lebeault, C. Bordas\* (法国里昂大学, 里昂-69622; 法国里昂第一大学, 维勒班; CNRS, UMR 5579)

**摘要:** 被激发到电离阈值以上的分子体系的演化依赖于激发态的特征和与连续态的耦合等多种参数. 这些特性主要是与分子体系的复杂性, 更准确地说与分子的大小, 态密度, 内自由度中的耦合强度有关. 本文通过Na<sub>2</sub>的里德堡态的自电离, 富勒烯C<sub>60</sub>的延迟电离, 阴离子小团簇的延迟解离研究了在小分子中起主导作用的自电离和在大分子以及团簇中出现的延迟电离之间的转变过程. 由于这些体系中相对较慢的内能转移过程, 这些研究是在纳秒激光的激发下进行.

**关键词:** 自电离, 自解离, 热电子发射

**H<sub>2</sub>X (X=O, Te, Po)的电子吸收光谱: 自旋-轨道效应的理论处理**.....171

Chérif A. A. Ndoye, Chantal Daniel\* (CNRS, UMR 7177; 斯特拉斯堡大学化学学院量子化学实验室, 斯特拉斯堡 67000)

**摘要:** 采用自旋-轨道组态相互作用(EPCISO)和限制空间活性态相互作用(SO-RASSI)方法研究了H<sub>2</sub>X (X=O, Te, Po)的电子光谱. H<sub>2</sub>O分子从基态到低能单重态和三重态的自旋-轨道相互作用为零, 它们的跃迁能与实验结果以及理论计算结果十分吻合. H<sub>2</sub>O分子的理论电子吸收光谱主要由分别对应于7.68、9.94和11.72 eV跃迁能量下的三个允许的电子跃迁, 即A<sup>1</sup>B<sub>1</sub>(2p<sub>x</sub>(O)→σ<sub>g</sub><sup>\*</sup>/3s(O)), B<sup>1</sup>A<sub>1</sub>(σ<sub>g</sub>→σ<sub>g</sub><sup>\*</sup>/3s(O))和A<sup>1</sup>B<sub>2</sub>(σ<sub>g</sub>→σ<sub>u</sub><sup>\*</sup>)来表征. 与实验结果相比, H<sub>2</sub>X (X=Te, Po)的理论光谱发生了红移. 理论计算了对应于A<sup>1</sup>B<sub>1</sub>(np<sub>x</sub>(X)→σ<sub>g</sub><sup>\*</sup>)过程的跃迁能为5.06 eV (H<sub>2</sub>Te)和4.40 eV (H<sub>2</sub>Po)的跃迁, 以及对应于A<sup>1</sup>B<sub>2</sub>(σ<sub>g</sub>→σ<sub>u</sub><sup>\*</sup>)过程的跃迁能为7.89 eV (H<sub>2</sub>Te)和7.77 eV (H<sub>2</sub>Po)的跃迁. 最大的自旋轨道分裂对于H<sub>2</sub>Po的最低能态a<sup>3</sup>A<sub>1</sub>达到0.34 eV. 对于H<sub>2</sub>Te而言, 自旋-轨道效应可以忽略不计, 在最低能a<sup>3</sup>B只出现了0.04 eV的最大分裂. 使用EPCISO和SO-RASSI两种方法得到的结果相当, 但是EPCISO方法对于参考波函数的依赖更强.

**关键词:** 自旋轨道, 激发态, H<sub>2</sub>X (X=O, Te, Po), 电子吸收光谱**分子坐标系中的光辐射: 探测气相分子光子电离动力学的方法** . 178

D. Dowek\*, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver (巴黎第十一大学, UMR 8625; 巴黎第十一大学, 奥赛 91405; CNRS, UMR 8625; 巴黎第十一大学, 奥赛 91405)

**摘要:** 在分子坐标系中光电子角度分布(MFPADs)的层次上, 对D<sub>2</sub>分子用SOLEIL的真空紫外同步辐射圆偏振光诱发的共振和非共振光电离进行了比较研究. 采用结合了成像与飞行时间分辨的电子离子符合技术的矢量相关方法, 以及用于表示MFPADs的强度I(χ, θ<sub>e</sub>, φ<sub>e</sub>)的通用形式. 其中χ是分子轴与光量子化方向之间的夹角, (θ<sub>e</sub>, φ<sub>e</sub>)是分子坐标系中电子的发射方向. 研究了D<sub>2</sub>分子在双光子激发能量下的解离光电离(DPI), 在hν=19 eV下直接光电离是唯一通道的情况, 以及在hν=32.5 eV对应于Q<sub>1</sub>和Q<sub>2</sub>双激发态共振激发区域的情况, D<sub>2</sub>分子平行或垂直于线性偏振光, 或者垂直于圆偏振光传输方向时的MFPADs结果. 还特别讨论了表征分子坐标系下直接和共振光电离中光发射的圆偏振光角度分布的性质. 在共振情况下, 观察到了可能归属于一个与不可区分的自电离衰减通道相关的干涉现象.

**关键词:** 解离光电离, 分子结构光电效应, 光电发射中的圆二色谱, 自电动力学, 同步辐射矢量相关**分子与团簇中的多重离子-共价耦合** ..... 187

Gwang-Hi Jeung\* (CNRS, 艾克斯-马赛大学圣杰罗姆校区, UMR 6264, 马赛 13397)

**摘要:** 由电正和电负组元构成的分子的电子态是共价构型和离子构型相互干涉作用的结果. 研究揭示了在Li<sub>2</sub>H、Li<sub>2</sub>F和Li<sub>4</sub>F等小分子中离子-共价耦合的复杂性. 将这一类分析扩展至金属团簇或者金属表面对亲电分子的吸附将会对于观测到的物理和化学性质提供全新的解释.

**关键词:** 表面吸附, 电子转移, 共价构型, 离子构型, 电子态**HONO<sub>2</sub>分子在紫外区域的光解动力学: 氢氧解离通道** ..... 191

王凤燕, 陈志超, 张永为, 帅全, 姜波, 戴东旭, 王秀岩, 杨学明\* (中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 采用离子切片成像技术研究了硝酸分子在紫外区域的OH通道的光解动力学. OH产物由(2+1)共振多光子电离进行探测, 共振态为 $\tilde{D}^2\Sigma^-$ 电子态. HONO<sub>2</sub>分子的解离产物OH+NO<sub>2</sub>的总平动能谱显示NO<sub>2</sub>( $\tilde{X}^2A_1$ )和NO<sub>2</sub>( $A^2B_2$ )两个通道均存在, 这表明HONO<sub>2</sub>分子的1<sup>1</sup>A<sup>+</sup>和2<sup>1</sup>A<sup>+</sup>两个电子激发态均被激发. 产物的平行角分布表明相对于分子的转动周期, 硝酸分子为快速解离过程. 氢氧自由基解离通道的各向异性参数值β不仅和OH产物的转动态有关, 还和解离能量有关.

**关键词:** 离子切片成像技术, 硝酸分子, 光解动力学, 氢氧自由基, 共振多光子电离**含对向亲水头基的分子在空气/水界面绝对取向的和频振动光谱** 197汪凤<sup>a</sup>, 黄芝<sup>b</sup>, 崔执凤<sup>a\*</sup>, 王鸿飞<sup>b,a\*</sup> (a. 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000; b. 中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 和频振动光谱(SFG-VS)研究中由基团在界面上取向所引起的光谱增强或相消的干涉现象为研究分子在界面上的绝对取向提供了一种直接的测量方法. 这一方法比SFG实验中复杂的相位测量方法更为直接和简单可行. 以在空气/水界面取向已知的对羟基苯腈(PCP)分子的氰基(-CN)基团为相位参考来获得3,5-二甲基对羟基苯腈(35DMHBN)和2,6-二甲基对羟基苯腈(26DMHBN)分子在空气/水界面的取向信息. 通过对这三种分子的水溶液和它们两两混合溶液界面上-CN基团和和频振动光谱强度的比较, 发现在空气/水界面的35DMHBN分子的-CN的指向水溶液中, 与参比分子对羟基苯腈中氰基取向相反; 而26DMHBN中氰基的取向与对羟基苯腈中氰基取向一致, 均指向空气中. 35DMHBN和26DMHBN的-CN基于界面法线的夹角都是25°-45°. 这些结果有助于加深对影响界面分子取向的相互竞争的因素, 如极性基团的溶剂化、氢键以及疏水效应等的了解.

**关键词:** 和频振动光谱, 空气/水界面, 分子取向, 对羟基苯腈**同步辐射VUV光电离结合分子束质谱研究吡啶热解** ..... 204

洪新, 张泰昌, 张李东, 齐飞\* (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 利用可调谐同步辐射真空紫外光电离结合分子束取样技术研究吡啶的热解, 温度是1255-1765 K、压力为267 Pa. 通过测量光电离质谱和光电离效率谱, 鉴别了近20种产物和中间体, 并给出了物种随温度变化的摩尔分数. 主要的产物为H<sub>2</sub>、HCN、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N、C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N. 根据实验结果分析了吡啶热解的一些主要反应路径.

**关键词:** 吡啶热解, 中间体, 可调谐同步辐射VUV光电离, 分子束质谱**高斯加权轨迹法IV: 彩虹效应的消除** ..... 210

L. Bonnet\* (波尔多大学分子科学研究所, 波尔多 33405)

**摘要:** 高斯加权轨迹法(GWMT)是无规随机相态近似下的经典S矩阵理论(CSMT)的实际应用. CSMT曾经是1970年代初期发展起来的第一个和最简单的半经典分子碰撞理论. 虽然GWMT非常接近于纯粹的经典描述, 但GWMT在一定程度上包含了对被研究的碰撞过程中不同自由度的量子化. 尽管CSMT会得出发散的末态分布, 这与弹性散射理论中的彩虹效应有关, 但GWMT却从来不会导致这种数学灾难. 本文为这一现象提供了解释.

**关键词:** 高斯加权轨迹法, 经典S矩阵理论, 彩虹效应