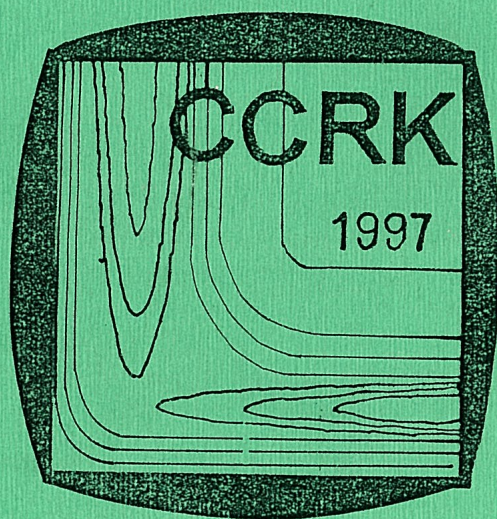


第六届全国化学动力学会议

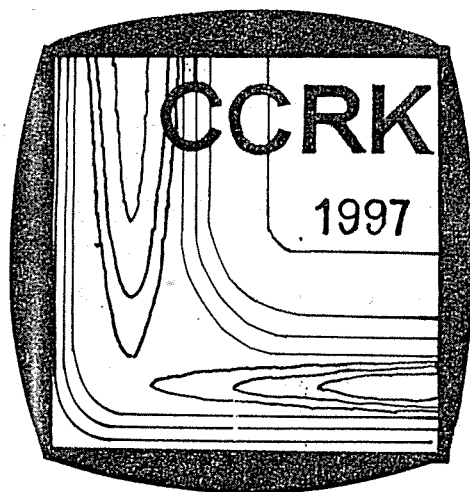
论文摘要



中国化学学会
1997.9 天津

第六届全国化学动力学会议

论文摘要



中国化学学会
1997.9 天津

目 录

第一部分 邀请报告

- II. 立体化学反应动态学—碱土金属原子的碰撞反应.....韩克利
I2. 分子激发态超快过程的实验和理论研究.....孔繁敖
I3. Photodissociation Studies of Ethylene at VUV Excitation.....Xueming Yang
I4. NO₂ 在 532nm 下的双光子光解动力学.....赵新生
I5. 激发态分子的态—态传能和光解动力学研究的新发展.....沙国河
I6. LCAC — SW 量子反应散射方法及其应用.....邓从豪
I7. 激光沉积巨磁阻薄膜过程的动力学研究.....秦启宗
I8. 非线性动力学在化学反应中的应用.....蔡遵生

第二部分 论文摘要

一、气相、凝聚相和界面化学反应动力学

- G1. 单脉冲激波管中全氟乙烯在有氢条件下的分解.....何宇中, 范秉诚, 万士昕, 崔季平
G2. 磁场影响分子动力学性质的探讨.....王玉贤, 金增瑗, 萧岭梅, 曹居东
G3. 固体超强酸催化合成硬酯酸聚乙二醇 400 单酯的动力学研究.....
冯光瑛, 杨仁春, 魏天俊, 张荷丽
G4. 硬脂酸、月桂醇酯化反应动力学研究.....张荷丽, 冯光瑛, 魏天俊, 杨仁春
G5. 红外激活糖化酶反应动力学规律研究.....王刚, 王静, 刘武钧, 谭辉玲
G6. 工业废料制氢—稀硫酸与铁反应的动力学研究.....
张谊华, 滕玉美, 方尔梯, 谢湘华, 曾宪康
G7. 马来酸—Luminol—H₂O₂ 化学发光反应的机理研究.....
谢湘华, 张谊华, 方尔梯, 滕玉美, 曾宪康
G8. 交流电助铁与硫酸反应的动力学研究.....方尔梯, 滕玉美, 张谊华, 谢湘华, 曾宪康
G9. 氮合成反应非解离机理的 Monte-Carlo 模拟.....曾健青
G10. 铁系胶体催化丁二烯聚合反应动力学的研究.....夏少武, 夏树伟
G11. 紫外光电子能谱(PES)用于 SSF₂ 和 FSSF 间化学反应的动力学研究.....
曹晓燕, 乔春华, 王殿勋
G12. 取代基的电子效应对铁卟啉与超氧离子反应动力学的影响.....
郝宁, 黄维, 高盘良, 韩德刚
G13. 用分子束张弛谱研究表面反应动力学.....
席光康, 邵叔敏, 李胜林, 邵军, 宝建中, 刘键
G14. Cu(111)与 Cu(110)上逆水煤气变换反应的微观动力学分析及 Monte-Carlo 模拟.....
王贵昌, 崔永斌, 孙予罕, 钟炳
G15. 非对称卟啉锌(II)、镉(II)快速生成反应的动力学研究.....
邵迎, 马刚, 朱志昂, 阮文娟, 林华宽, 陈荣梯

- G16. 钴酞菁与巯基乙醇轴向配位反应的动力学研究.....
冯海霞, 朱志昂, 王传忠, 阮文娟, 陈荣悌
- G17. 在醋酸存在下四氢呋喃聚合的动力学行为.....栗方星, 马克勤, 陈中方, 张传华
- G18. 四氢呋喃与丁二酸酐共聚合的研究.....
栗方星, 马克勤, 陈中方, 董丽美, 刘建, 钱海涛, 左渠

二、离子、自由基和原子簇化学反应动力学

- C1. CF_3 与 CF_2Cl 自由基的共振增强多光子电离研究.....
李全新, 束继年, 张群, 徐海峰, 张洪刚, 俞书勤, 陈从香, 马兴孝
- C2. 几种氧杂环与甲醇形成的氢键团簇.....
吴国胜, 邹鹏, 陈文武, 杨达林, 盛六四, 武国华, 叶为全, 张允武
- C3. 二乙胺分子的多光子电离飞行时间质谱研究.....
魏杰, 方黎, 章莲蒂, 郭文跃, 张树东, 姜芸芸, 张冰, 蔡继业
- C4. Vibrationally Resolved Electron Attachment to O_2 and NO Clusters.....
Yannan CHU, Dezhao CAO, P. Scheier, T.D. Mark
- C5. $n-C_3H_7I$ 和 $i-C_3H_7I$ 的共振增强多光子电离质谱研究.....
章莲蒂, 魏杰, 蔡继业, 姜芸芸, 方黎, 郭文跃, 张树东
- C6. 三乙胺分子的共振增强多光子电离解离通道研究.....
张树东, 方黎, 郭文跃, 魏杰, 章莲蒂, 张冰, 蔡继业
- C7. 丙酮分子的分质量 MPI 光谱及 REMPID 动力学.....
郭文跃, 方黎, 张冰, 魏杰, 张树东, 章莲蒂, 赵亚萍, 蔡继业
- C8. 一种新型激光光电子枪在质谱和分子反应动力学中的应用.....
王利, 李海洋, 白吉玲, 吕日昌
- C9. 激光多光子电离-飞行时间质谱中高价离子产生机理的研究.....
王利, 李海洋, 白吉玲, 孙巨龙, 吕日昌
- C10. 氧化钛团簇离子的产生和幻数.....刘向红, 张晓光, 李月, 王秀岩, 楼南泉
- C11. 幻数氧化铜团簇离子: $Cu_{12}O_8^+$, $Cu_{13}O_8^+$刘向红, 张晓光, 李月, 王秀岩, 楼南泉
- C12. $(CH_3OH)_n(NH_3)_m$ 团簇的 MPI 研究.....李连斌, 王秀岩
- C13. 激光溅射草酸所产生的碳氧团簇的研究.....韩春英, 郑卫军, 刘剑波, 高振
- C14. CH 自由基与 O_2 反应的研究.....李强, 毛文涛, 苏红梅, 朱起鹤, 孔繁敬

三、光谱、激光化学和光化学反应动力学

- S1. 超声射流冷却 CF_2 自由基激光诱导荧光激发谱.....
王储记, 肖赢胜, 冉琴, 陈从香, 俞书琴, 马兴孝
- S2. 超声射流冷却 SO_2 $^1A_2 - ^1A_1$ (315-330nm) 激光诱导荧光激发谱.....
王储记, 肖迎胜, 陈从香, 俞书勤, 马兴孝
- S3. Acousto-Optic Modulation LIF Spectra of the $HCCl$ $a^1A'' \leftarrow x^1A'$ transitions.....
Jingang Zhou, Mingsheng Zhan, Xiaojun Liu, Shikang Zhou
- S4. 流动反应器中电子激发态 SO_2 的形成.....储焰南, 吴成印, 赵亚平, 曹德兆, 马兴孝
- S5. CO 高振动激发态向 CO_2 的传能研究.....王宝山, 顾月姝, 何勇, 孔繁敬
- S6. CO 高振动激发态向 H_2O 、 C_2H_2 的传能研究.....王宝山, 顾月姝, 李强, 毛文涛, 孔繁敬
- S7. 氨分子在红外激光场中的多光子激发.....潘陆宁, 丁世良

- S8. A High Rep. Rate Real Time Measurement of Cavity Ring Down Spectroscopy.....
Dongxu Dai, Fuge Sun, Lu Kang, Yukun Gu, Guohe Sha, Jinchun Xie
- S9. 用 CRDS 技术研究分子光谱和气相反应动力学.....
黄建华, 杨和平, 詹际平, 韩克利, 何国钟, 楼南泉
- S10. 直流冷阴极放电制备 CN 自由基束源及其 LiF 探测.....谭晓峰, 董峰, 陈宏, 李学初
- S11. C_2H_2 和 $He(2^3S)/Ar(3P_{0,2})$ 碰撞传能解离激发通道研究.....董峰, 谭晓峰, 陈宏, 李学初
- S12. 碱金属二聚体的新谱带.....詹际平, 韩克利, 何国钟, 楼南泉
- S13. 1P 态碱土金属原子在束中的碰撞诱导磁量子态跃迁.....
詹际平, 邓伟侨, Victor Wei-keh Wu, 韩克利, 何国钟, 楼南泉
- S14. 230-240nm 波段 Cs_2 分子的 REMPI 光谱研究.....
张立敏, 陈军, 戴静华, 王储记, 章彧, 陈从香, 马兴孝
- S15. 1,4-二氧六环的光电离解离.....
邹鹏, 吴国胜, 陈文武, 杨达林; 盛六四, 武国华, 叶为全, 张允武
- S16. 氟原子与胺类分子反应的动力学研究.....柳晓军, 周金刚, 周士康
- S17. 碰撞参量和碰撞能量对化学反应的影响.....
蔡继业, 王繁, Kostas Kalogerakis, Richard N. Zare
- S18. Mechanisms of Populating Electronically Excited CN in Reaction of F and N atoms with Halomethanes.....
Jingang Zhou, Mingsheng Zhan, Xiaojun Liu, Shikang Zhou
- S19. 紫外激光光解 2,3-丁二酮和草酰氟的研究.....
李强, 李红志, 毛文涛, 苏红梅, 朱起鹤, 孔繁敖
- S20. 乙酰基(CH_3CO)的电子激发态和 Norrish I 反应.....
李强, 毛文涛, 李红志, 苏红梅, 朱起鹤, 孔繁敖
- S21. Mn/S 原子团簇正负离子的形成与激光裂解.....刘鹏, 刘建波, 高振
- S22. 用飞秒激光研究分子激发态的超快过程.....王朝晖, 孙亚, 袁庆华, 朱起鹤, 孔繁敖
- S23. 液相染料分子超快过程的理论研究.....何勇, 熊轶嘉, 王朝晖, 朱起鹤, 孔繁敖
- S24. 激光串级溅射反应装置 - 一种新装置的设计、工作原理及实验结果.....
刘鹏, 郑为军, 高振
- S25. 脉冲激光沉积 Ta_2O_5 薄膜及其烧蚀过程动力学研究...傅正文, 周鸣飞, 韩镇辉, 秦启宗
- S26. 脉冲激光烧蚀 La-Ca-Mn-O 反应产物的角分辨和时间分辨质谱研究.....
党海军, 唐永新, 秦启宗
- S27. 激光烧蚀金属 Cu 诱导发光的激发机理研究.....曾宪康, 黄庆举
- S28. 藻蓝色素增强叶绿体 BLM 的光电效应.....魏泽英, 谭辉玲
- S29. Na_2 分子 $3^3\Pi_g$ 态的预解离通道的研究.....刘耀明, 李俭, 陈宏民, 陈颀延, 李丽
- S30. 共振增强多光子电离飞行时间光电子能谱研究小分子激发态动力学.....
许继君, 韩登龙, 沙国河, 解金春
- S31. $H_2(B^1\Sigma_u^+/C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ 三光子共振增强多光子电离光谱的反常现象及其产生机理的研究.....
张桂秋, 沙国河, 陈翔凌, 许继君, 姜波, 解金春
- S32. 反射光实验中近共振位置离子信号产生机理的研究.....
张桂秋, 沙国河, 陈翔凌, 许继君, 姜波, 解金春
- S33. $Na_2 A^1\Sigma_u^+(v=8)/b^3\Pi_u(v=14)$ 单叁重混合态之间碰撞传能过程的量子干涉效应.....
陈翔凌, 陈宏民, 刘耀明, 李俭, 李丽, 沙国河, 解金春, 陈迭延, 张存浩
- S34. 圆偏振光光解卤代烃的动力学研究...王光俊, 张宏, 朱荣顺, 韩克利, 何国钟, 楼南泉
- S35. Simulation of Femtosecond Processes Using Timing-Dependent Wavepacket Approach.....
Hong Zhang, Ke-Li Han, Nan-Quan Lou

- S36. 激光诱导光发射电子碰撞及原子分子高里德堡态研究.....
白吉玲,王利,李海洋,吕日昌,解金春
- S37. $\text{COA}^1\Pi(v=6)/d^3\Delta(v=12)$ 单一叁重混合态之间碰撞传能过程的量子干涉效应.....
陈翔凌,沙国河,姜波,解金春,张存浩
- S38. 亚稳态 Sr 原子与 CH_3I 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 反应的立体化学动力学研究.....
王明良,韩克利,詹际平,吴为克,何国钟,楼南泉
- S39. The study on the population distribution of product $\text{NH}_2(\text{A})$ in the reaction of $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})+\text{NH}_3$ under beam conditions.....
Zou Shengli, Li Xuechu, Lou Nanquan, Cui Zhifeng
- S40. Two rotational distribution of the product $\text{CO}(\text{A})$ in Penning ionization of $\text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})+\text{CO}$
Chen hong, Dong Feng, Ma Yongbin and Li Xuechu

四、非线性化学反应动力学

- N1. 新型液膜振荡器.....闫喜龙,贺占博,赵著禄
- N2. 二维类脂单层膜相变的二次谐波表征.....于安池,常青,周晴中,赵新生
- N3. 循环伏安法研究非催化 BZ 振荡反应的产生条件.....卢峰,吴海霞,许海涵,李和兴
- N4. 全硫化学振荡器: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ 反应体系.....林娟娟
- N5. $\text{SCN}^- - \text{BrO}_3^- - \text{H}^+$ 系统的非线性动力学行为.....黄振炎,洪映君
- N6. 油水界面振荡的设计和动力学研究.....李和兴,陆靖
- N7. DL-苹果酸-丙酮- $\text{BrO}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ -化学振荡体系动力学研究.....
安从俊,李俊峰,甘南琴,曾福生,林智信
- N8. 蠕动泵进样脉动性影响 BZ 体系混沌的模型研究.....
李勇军,蔡遵生,赵学庄,宋浩,汪跃民,潘荫明
- N9. BZ 反应体系混沌的研究.....李勇军,蔡遵生,宋大海,赵学庄,习保民,马克勤
- N10. 一个控制化学混沌的新方法—全混沌区的非线性神经网络偶然微扰反馈控制.....
宋浩,蔡遵生,赵学庄,李勇军,习保民
- N11. 碱式碳酸钪胶粒的分形聚集动力学.....王惠,左渠,郭世宜,安英丽,赵学庄

五、化学反应动力学的理论研究

- T1. $\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{M}^+ + \text{X}_2^-$ 电离反应截面的量子散射研究.....蔡政亭,冯大诚,慕宇光,邓从豪
- T2. 取代锂氟类硅烯 $(\text{OH})_2\text{SiLiF}$ 的分解和异构化反应的机理和动力学研究.....
冯大诚,冯圣玉,邓从豪
- T3. 电子转移速率及其构效关系.....步宇翔,刘成卜,邓从豪
- T4. 含时波包动力学: HeICl van der Waals 三维振动预离解.....
赵显,步宇翔,关大任,邓从豪
- T5. 电子转移动力学的黄金规则处理.....步宇翔,邓从豪
- T6. 溶液中 $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6/\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ 自交换电子转移动力学理论研究.....
刘成卜,步宇翔,张冬菊
- T7. HOD 选键解离的相干控制.....谷立川,丁世良
- T8. D_2 在 $\text{Ni}(100)$ 表面离解吸附的量子动力学研究.....华东明,张庆刚,关大任,丁世良
- T9. 双原子分子在金属表面上离解吸附的量子动力学研究.....
张庆刚,华东明,关大任,丁世良
- T10. 双原子分子振动态的红外多光子过程.....丁世良,马杰

- T11. 协同学方法在化学动力学问题中的应用.....丁世良, 易希璋, 关大任
- T12. 散射体系 A+BC 的无限维 Lie 代数处理方法.....丁世良, 易希璋, 关大任
- T13. 用二次型非谐振子模型研究强激光场中双原子分子多光子过程的李代数方法.....
戴瑛, 丁世良
- T14. H₂+He 散射的李代数方法研究.....杨本会, 丁世良
- T15. 三原子分子(XY₂)振动高激发态的李代数研究.....郑雨军, 丁世良
- T16. 电子转移反应中电子耦合矩阵元的计算.....刘建勇, 步宇翔, 丁世良
- T17. 非绝热原子-表面散射近共振电荷交换理论.....
关大任, 易希璋, 步宇翔, 丁世良, 华东明
- T18. 用李代数方法研究强激光场中双原子分子的多光子激发.....孙元红, 张庆刚, 丁世良
- T19. 用 RS-BOXSW 方法研究双原子分子在强红外激光场中的多光子解离.....
刘新国, 张庆刚, 丁世良
- T20. 氧原子在镍低指数表面上的吸附和扩散.....王泽新, 周新红, 刁兆玉, 张文霞
- T21. 高振动激发的 C₇₀ 与惰性原子间的碰撞传能-经典轨线法计算研究.....
邓伟桥, 韩克利, 詹际平, 何国钟
- T22. CO-Ni(111)表面准经典散射理论研究.....孙本繁, 张林虎, 宋真, 吕日昌
- T23. H+SO₂ Molecular Reaction Dynamics.....Sun Benfan, Han Keli
- T24. Rotational alignment of products from NOCl + Ca chemiluminescent reaction.....
Ji-Ping Zhan, He-Ping Yang, Ke-Li Han, Wei-Qiao Deng, Guo-Zhong He, Nan-Quan Lou
- T25. Kinematic Transformations of Ba+CH₃Br/Ba+HBr.....
Victor Wei-Keh Wu, Ke-Li Han and Guo-Zhong He
- T26. 反应体系 Cl+Na₂ → [NaNaCl][‡] → NaCl+Na^{*} 过渡态光谱的理论研究.....
王明良, 韩克利, 何国钟, 楼南泉
- T27. Proton transfer reactions within NH₃-CH₃OH⁺ cluster.....
Li Yue, Liu Xianghong, Wang Xiuyan and Lou Nanquan
- T28. 一硫代甲酸热解速率常数估算.....黄建华, 韩克利, 朱荣顺, 何国钟, 楼南泉
- T29. 苯在高温下热解机理的探讨.....邓伟桥, 韩克利, 黄建华, 何国钟
- T30. Theoretical study of the potential energy curves for the Ca-Ar and Sr-Ar system.....
Rong-Shun Zhu, Ke-Li Han, Jian-Hua Huang, Ji-Ping Zhan, Guo-Zhong He
- T31. 分子动力学的优化控制理论.....赵仪, 韩克利, 何国钟
- T32. Optical Preparation of Aligned and Oriented Reagents for Asymmetric Top.....
Shu-Lin Cong, Ke-Li Han, Nan-Quan Lou
- T33. Cl+C₂H₆ → HCl+C₂H₅ 反应的准经典轨线研究.....徐立进, 王学斌, 严继民, 孔繁敦
- T34. 1,2-丁二烯到 1,3-丁二烯异构化反应动力学的理论研究.....王艳, 冯文林
- T35. HCN 和氯反应动力学及高振荡激发下产物 CN 振动态分布的理论研究.....
曹晓燕, 李宗和, 刘若庄
- T36. HCN+OH → CN+H₂O 反应理论研究.....李宗和, 刘若庄, 许贤忠
- T37. H+H₂O → H₂+OH 反应机理的研究.....刘若庄, 马思渝, 李宗和, 许贤忠
- T38. NH+NH → NH₂+N 自由基反应动态学的量子化学研究.....徐振峰, 方德彩, 傅孝愿
- T39. NNH+N → N₂+NH 自由基反应机理的量子化学研究.....徐振峰, 孙家钟
- T40. CH₃I 光解及 HCO 解离的含时量子理论研究.....郭锐, 孔敬, 赵新生
- T41. 表面催化 ClONO₂+H₂O 反应机理的理论研究.....徐四川, 赵新生
- T42. 甲苯类硝基衍生物热解引发反应的 UHF-AM1 研究.....许晨昱, 顾志明, 樊建芬
- T43. 酚类硝基衍生物热解引发反应的理论研究.....许晨昱, 樊建芬, 顾志明

- T44. 四氧化二氮异构体结构和光解反应的研究.....王雪峰
- T45. 飞秒脉冲激发的光谱理论— Hilbert 空间中的动力学.....陆靖, 范康年, Lee Soo-ying
- T46. OH+H₂ 体系过渡态振模激发与反应性研究.....居冠之, 葛广路, 吴韬
- T47. 水煤气转移反应机理的蒙特卡罗模拟研究.....曾健青, 张镜澄
- T48. 建立复杂反应机理模型方法的研究.....周鲁, 陈敏
- T49. 一级反应网络法求单底物反应速率常数.....王静, 王刚, 刘武钧, 谭辉玲
- T50. C₆₀ 臭氧化反应的理论研究.....尚贞锋, 潘荫明, 王海翔, 赵学庄, 唐放庆
- T51. H 与 ClF 反应机理的量子化学研究.....陈兰, 潘荫明, 蔡遵生, 赵学庄
- T52. 一种双π 亚甲基自由基重排机理的理论研究.....王海翔, 潘荫明, 尚贞锋, 赵学庄
- T53. BEBO 方法的极性校正.....王贵昌, 赵学庄

立体化学反应动力学¹

— 碱土金属原子的碰撞反应

韩克利 何国钟 楼南泉

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

最近几年,大连化物所交叉分子束课题组,展开了立体反应动态学的研究工作,主要取得以下几方面的进展:

1. 电子基态产物转动取向(角动量方向分布)的测定

利用PLIF技术,研究了Sr原子与卤代烷烃反应的反应产物转动取向,实验结果与用瞬时碰撞模型分析都表明:对 $A+BC \rightarrow AB+C$ 型反应,产物转动角动量相对于反应物相对速度的取向 $\langle P_2(J \cdot K) \rangle$ 由排斥能 R 释放后A、B原子动量大小之比唯一确定,比值越大,产物的转动取向越强。进一步得出,排斥能 R 增加,或C原子质量增加,产物转动取向减弱,而A原子速度增加使产物转动取向加强。

2. 原子轨道取向对反应的影响

国际上仅李远哲教授和斯坦福大学的Zare教授做过此类工作,其余研究皆为取向原子的非弹性碰撞。原因是实验操作困难。可喜的是我们在这方面取得了突破性进展。我们利用激光激励化学发光技术,研究了p轨道电子云取向的 $Ca(^1P_1)$ 与 CH_3I 、 C_2H_5I 及氯代甲烷系列化合物的反应。实验结果表明:(1) $Ca(^1P_1)$ 的p轨道取向对产物 CaI 的转动角动量取向影响不大,利用DIPR-DIP模型对实验结果进行了解释。(2)当激发态钙原子的p-轨道电子云垂直于钙束运动方向时, $CaCl(A^2\Pi)$ 及 $CaCl(B^2\Sigma^+)$ 两通道的反应几率较平行于钙束取向时都有所增加,其中以 $CaCl(A^2\Pi)$ 通道的增加最为显著。随着取代氯原子数目的增多,这一取向效应迅速降低。我们用轨道跟随模型及电子跳跃模型对实验结果进行了解释。

3. 势能面性质与产物取向的关系

国际同行主要把目光集中在 $H+HL$ 类型的反应,因为理论处理容易。我们计算发现此类反应的产物取向与势能面性质无关。利用经典轨迹计算,研究了势能面的性质以及不同质量结合与产物转动取向的关系,并与现有的理论模型(CPOAM和我们自己的瞬时碰撞模型)进行了比较。此理论研究为实验工作者提供了有力的理论基础。并预言势能面为吸引型时,即

¹ 攀登计划及自然科学基金资助项目

使不属于H+HL类型的反应,产物亦可能是强烈取向的.无独有偶,我们在实验中确实发现此现象.利用分子束技术,根据化学发光的偏振性,研究了Ca, Sr与NOCl的反应.实验测量了产物CaCl, SrCl的转动取向因子 $\langle P_2(J \cdot K) \rangle$,其值分别为-0.35和-0.43.此结果表明产物强烈转动取向.这是出乎我们的预料,因为M+NOCl远远偏离H+HL类型的反应,其值应接近零.唯一的解释就是其势能面是强吸引型的.

4. 磁量子态间的碰撞跃迁

在原子碰撞方面,国际同行仅在静态池条件下,研究过同一电子态中 $m=0$ 到其它磁量子态的碰撞跃迁.另外,人们在研究分子转动传能时,若发现其传能规律不符合细致平衡原理,则归结于磁量子态的非均匀分布, (J, m) 与 (J', m') 间仍满足细致平衡原理,但没有人从实验上证明它.利用线或圆偏振激光,将铯原子泵浦到 $Sr(5S5P^1P_1, m=0$ 或 $m=\pm 1)$ 态,研究了当其与Ar, Sr碰撞时,铯原子磁量子态的改变,测量出了磁量子数间的态-态速率常数(反应截面).并发现 $m=1$ 到 $m=0$ 碰撞跃迁截面为 $m=0$ 到 $m=1$ 碰撞跃迁截面的三倍,显然这不符合细致平衡原理.由于 $m=0$ 与 $m=1$ 之间无能量差,因此其正反过程截面应该相等.

5. 定向(Orientation)反应物的光学制备

国际同行在分子束条件下定向反应物,主要用六极场.但六极场用于低转动态,并且不能选择单一的转动态.利用激光取向反应物,国际上已有不少报道.国内沙河教授曾研究过定向分子内态的碰撞变化,国际上讨论激光制备定向反应物的文献也有不少,但均局限于其内态分布,没有给出反应物的空间分布.利用量子力学及角动量理论,导出了当分子吸收一圆偏振光子时,分子的取向

$$P_{JK} = \frac{1}{4\pi} [1 + O_0(J, K)P_1(\cos\theta) + A_0(J, K)P_2(\cos\theta)]$$

式中 $O_0(J, K)$ 和 $A_0(J, K)$ 为取向因子,主要与转动量子数 J 和其在分子轴上的投影 K 有关.首次证明圆偏振光可以起着与笨重六极场相似的作用,为进一步实验工作打下了良好的基础.

6. 确定对称陀螺产物的转动取向

前人测量产物的取向,主要集中在双原子分子,从没有涉及多原子.我们从理论上证明了,确定对称陀螺产物分子的取向亦是可能的,从而把立体动态学研究推广到更大的范围.

分子激发态超快过程的实验和理论研究

孔繁敖

(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 100080)

用我们发展出的“飞秒时间分辨荧光亏蚀(Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Depletion, 简称 fs TR-FD)”探测方法, 研究了一系列分子在溶液中的运动。通过建立理论模型, 模拟出了这些分子超快过程的时间常数。

飞秒时间分辨荧光亏蚀探测法的原理是, 用一束飞秒激光激发分子到电子激发态, 并产生荧光; 经一段时间延迟, 另一束飞秒激光作用于该激发态, 通过受激发射、双光子吸收等过程, 扰动激发态的布居, 从而造成荧光强度减弱。记录此荧光强度随两束飞秒激光脉冲之间延迟时间的变化, 得到荧光亏蚀谱。通过分析这种亏蚀谱, 就可以得到分子激发态超快过程的信息。

根据所提出的适当理论模型, 用微扰密度矩阵法解含时刘维方程, 结合瞬态线性极化理论, 自编程序, 对分子的飞秒时间分辨荧光亏蚀谱进行了模拟。

(1)溶液中的染料分子激发态的振动弛豫和溶剂化过程。测得了 LDS698、LDS751、LDSS765 和 LDS821 等分子的飞秒时间分辨荧光亏蚀谱。通过模拟, 得到了 LDS698 染料的振动弛豫和溶剂化过程的时间常数, 分别为 4.5ps^{-1} 和 0.08ps^{-1} 。并初步探讨了不同溶剂对弛豫和溶剂化的影响。

(2)卟啉、酞菁衍生物激发态的超快内转换和弛豫过程。分别测量了四苯基卟啉、四特丁基酞菁、硝基三特丁基酞菁、四特丁基酞菁锌和四丙氧基酞菁锌分子的飞秒时间分辨荧光亏蚀谱。通过分析其能级结构和时间分辨谱的特征, 得到这些分子 S_2 态到 S_1 态的超快内转换过程的特征时间在几十飞秒的量级。同时拟合出这些分子在 S_1 态的振动弛豫时间常数。

对上述超快内转换过程进行了初步理论模拟。

(3)有机导体聚苯基乙炔(PPA)激子形成过程。测量了聚苯基乙炔溶液样品的飞秒时间分辨荧光亏蚀谱。通过模拟得到激子形成时间常数为 200fs, 激子弛豫时间常数为 400fs。

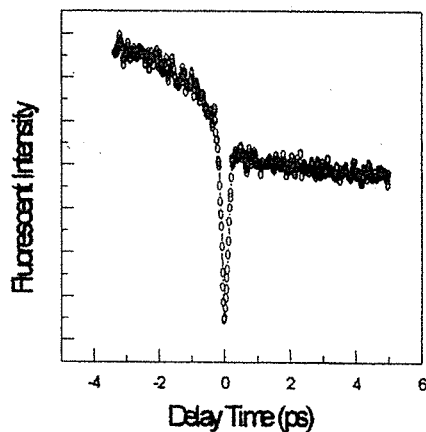


图 酞菁分子的典型时间分辨荧光凹陷谱

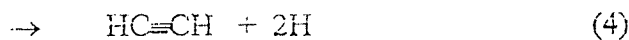
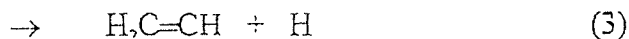
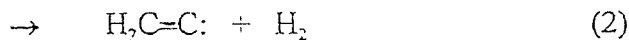
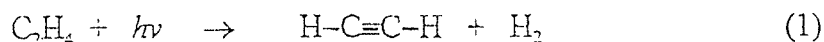
Photodissociation Studies of Ethylene at VUV Excitation

Xueming Yang

Institute of Atomic and Molecular Science, Academia Sinica

Taipei, Taiwan

At very high energy excitation, how molecules break apart is an interesting question in chemistry in general. New VUV laser technologies coupled with molecular beam techniques have opened many opportunities in this direction of research recently. In this work, we used a newly built universal crossed molecular beam apparatus and a novel 157 nm laser to investigate the interesting photodissociation processes of ethylene under excitation of the 157 nm laser. Four channels of dissociation have been observed:



All the branching ratios and translational energy distributions of all these channels have been determined accurately using isotope substitutions. It is interesting to point out here that the two molecular hydrogen elimination channels which involve different migration routes in the dissociation processes have shown comparable probability to occur. The dynamics of the three and four center H_2 elimination is also studied using RRKM theory. The cis- and trans-1,2 deuterated ethylene results show similar dynamic behavior, which implies that the two CH_2 groups rotate freely at the excited state.

NO₂ 在 532nm 下的双光子光解动力学*

尚海蓉 赵新生

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

由于 NO₂ 在大气化学、光化学以及环境保护中的重要作用, 人们对其光解动力学进行了广泛的研究^[1-3]。大量的实验结果表明, NO₂ 的低电子激发态与基态之间的强烈的相互作用使其在低能区(总资用能 $E^+=0-3000\text{cm}^{-1}$)的光解动力学主要表现为统计特征, 产物 NO 的态分布可用 PST, SSE 或 RRKM 等统计理论进行很好的描述。然而对其在能区的光解动力学是不清楚的, 至今也未见有关的实验报导。

本文利用“Pump-Probe”技术研究了室温下的 NO₂ 在 532nm 下的双光子光解动力学, 总资用能为 $E^+=12773\text{cm}^{-1}$ 。与 NO₂ 在低能区的振动分布随着能量的升高而单调降低的统计分布相反, NO₂ 在 532nm 下的双光子光解产物 NO(X) 的振动表现为偶振动态的布居大而奇振动态的布居小的奇偶振荡性分布, 如图 1 所示。统计模型或经典的反冲模型均不能解释这种振荡性振动分布。而简单的 Franck-Condon 模型(即假设光解截面正比于过渡态与自由 NO 的振动波函数之间的重叠积分的模方)却很好地模拟了这种分布, 如图 1 所示。这表明 NO₂ 在 532nm 下的双光子光解动力学主要是由解离过程中出口通道的动力学所控制的。

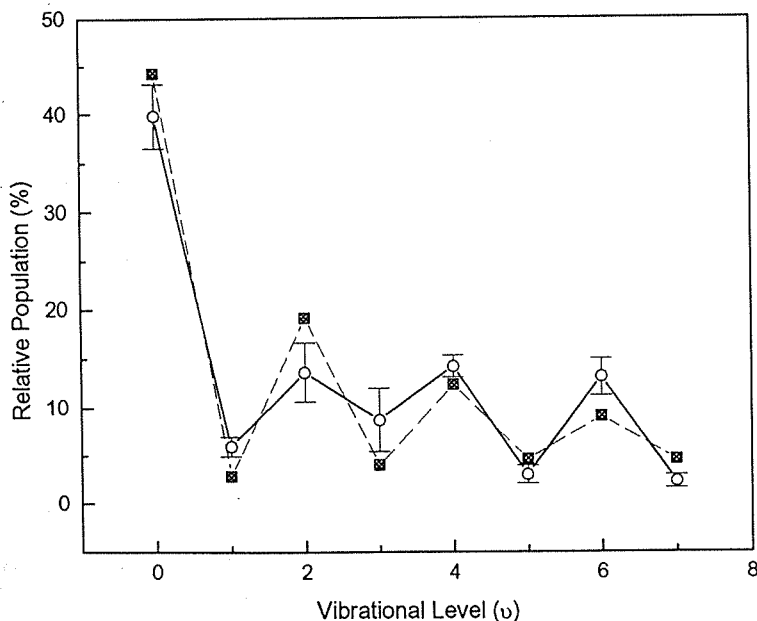


图 1 产物 NO 的振动分布。(实线代表实验结果, 虚线则为利用 Franck-Condon 模型计算所得的振动分布。)

参考文献:

- [1] M. Hunter, S. A. Reid, D. C. Robie and H. Reisler, *J. Chem. Phys.* 99:1093(1993).
- [2] P. T. Knepp, A. C. Terentis, and S. H. Kable, *J. Chem. Phys.* 103:194(1995).
- [3] S. A. Reid and H. Reisler, *J. Phys. Chem.* 100:474(1996).

*国家自然科学基金资助项目(29353002, 29425004)

激发态分子的态-态传能和光解动力学研究的新发展

沙国河 解金春 姜波 戴东旭 白吉玲 张存浩

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

激发态碰撞传能过程是分子反应动力学的一个重要方面, 因为它经常伴随着化学反应的发生, 且往往是反应的先驱和组成部分。近几年来, 我们把双共振多光子电离光谱法发展成为一种研究分子间碰撞态-态传能和碰撞诱导分子内传能的方法, 其灵敏度很高, 可测量传能的绝对截面。我们用此技术发现了新的碰撞态-态传能的倾向性规则, 首次实验观测到电子近共振传能中的选择定则。从而准确阐明了电子传能的几种不同机制。此外还得出碰撞引起的分子取向变化的较完整的规律。特别是我们首次观测到碰撞过程的量子干涉效应, 并定义和实验测出了干涉相位角, 这对于探索化学反应的相干控制有着重要意义, 已引起国际有关学术界的高度重视。

最近, 我们又开展了分子光解动力学方面的研究工作, 新建成了两套国际近年发展的研究分子选态选模光解动力学的装置。一是腔内衰荡光谱实验系统, 这是一种具有极高灵敏度的吸收光谱技术。通过检测具有高反射率腔镜的光学谐振腔内的激光脉冲的衰荡过程, 记录介质的吸收光谱, 吸收程可达几千甚至上万米。我们利用这种技术已测定了水蒸气、甲醇、乙炔及单双氘代样品的可见区泛频光谱, 并完成了光谱的归属和分析。由于此法的高灵敏度(优于 2×10^{-8}), 可将其用于某些气体的微量检测。这一技术在动力学研究上的应用也有很大潜力, 近期我们将通过检测微量自由基中间体来研究甲烷催化转化反应的机理。正在准备直接测量团簇分子的吸收光谱, 以确定其结构, 这是现有其它方法难以作到的。另一个装置是离子成像仪, 这是一种将多光子电离选态、飞行时间质谱的高灵敏度和产物角分布测量结合起来强有力的研究光解动力学的技术。它是在通常的飞行时间质谱仪中, 以位置敏感的微通道板作为探测器。用多光子电离方法制备具有特定内能态和取向的激发态, 并电离产生具有一定振动态的离子, 测量其产物的内能态、二维甚至三维的速度分布图像。近期我们将利用它研究不同振动能级的 NH_3^+ 的解离动力学, 以期得到解离分子与离子振动态的依赖关系, 这将提供激光控制化学反应的新途径。

LCAC-SW 量子反应散射方法及其应用 *

邓从豪

山东大学理论化学研究室, 济南 250100

本文提出了一种计算化学反应几率的量子散射新方法, 即排列通道线性组合-散射波函数(Linear Combination of Arrangement Channels-Scattering Wave function, LCAC-SW)方法。该法的特点是: (1) 散射波函数自然满足边界条件, 勿需在交界处进行匹配; (2) 将 Schrodinger 方程化作联立代数方程组, 通过求解组合系数得到散射矩阵或反应几率, 从而避开了求解繁琐的紧耦合微分方程; (3) 该法不需要变分步骤, 不必限定“左矢是右矢的转置而不共轭”, 因而比 Miller 的 S-矩阵变分法更自然、直接、简单。

作为 LCAC-SW 方法的应用, 计算了 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ (一维和三维) 及 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ (一维) 两个样板反应的几率, 得到了比较满意的结果; 讨论了反应的阈能、反应几率曲线的共振现象、复合态及其寿命等有趣问题以及计算中的基组选择问题; 展望了 LCAC-SW 方法在电子转移反应(非绝热过程)中的应用前景。

* 国家自然科学基金和高等学校博士点基金资助项目

激光沉积巨磁阻薄膜过程的动力学研究

秦启宗 党海军

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

近年来, 人们发现由稀土和碱土金属元素掺杂的锰氧化物 $R_{1-x}B_xMnO_3$ ($R=La, Pr, Nd, Sm$; $B=Ce, Sr, Ba, Pb$)具有巨磁阻(Colossal magnetoresistance, CMR)效应。这类巨磁阻氧化物与高 Tc 超导氧化物 $R_{1-x}B_xCuO_3$ 同属于钙钛矿型结构, 目前采用脉冲激光沉积已获得性能良好的 CMR 薄膜, 但对巨磁阻氧化物的激光烧蚀过程动力学的研究仅刚开始。本文采用角分辨质谱技术研究了 355nm 和 532nm 脉冲激光烧蚀 La-Ca-Mn-O 和 Pr-Sr-Mn-O 巨磁阻氧化物体系生成的反应产物的质量、速度和空间角分布。此外, 还用时间分辨发光光谱等技术研究了在 O_2 气氛中上述激光烧蚀体系形成发光羽状物中激发态原子、离子和分子的时间和空间发光特性。通过上述实验研究, 对紫外激光沉积巨磁阻薄膜过程的动力学作了较深入的讨论。

蔡遵生

(南开大学化学系, 天津, 300071)

一、非线性动力学简介

耗散系与保守系非线性动力学的提出, 相空间表示, 运动形态分类, 分岔理论的意义, 通向混沌运动的途径, 奇怪吸引子问题。

二、化学反应作为动力系统

1 宏观化学动力学: 宏观化学反应系都是耗散系; 其运动形式有振荡、混沌、化学波等等, 界面的分形几何性质也会在化学动力学的几何因素中反映; 其反应类型有: 氧化还原、酸碱作用、扩散作用、聚集作用等等; 其反应体系有: 生化的、电化的、催化的、溶液-胶体化的, 等等。寻找更多的反应体系, 建立机理(数学模型), 表征其运动形态, 以达到用非线性动力学方法控制实用的非线性化学反应的目的。

2 微观动力学: 微观体系可以是保守系; 经典力学方法有良好作用, 引入经典非线性动力学有重大意义; 量子混沌也可能存在; 其内容为: 分子光谱与反应性轨线中的种种非线性动力学现象, 如系统的可积性、KAM 表面与能量等传输的关系、轨线中周期轨道等等与分隔面的关系、Hamilton 系分岔理论与振动模的关系、亚稳态或长寿命过渡态络合物性质, 等等。因此要围绕着如下目标进行工作: 势能面等静态因素及反应系初值等动态因素是如何通过非线性动力学理论与方法, 同一系列微观化学现象联系起来的, 如何实现选键反应, 等等。

三、研究方法

- 1 实验方面: 高精度的测定工作, 快捷方便的数据采集和处理, 发展各种控制方法, 等等。
- 2 数值计算(模拟)方面: 非线性动力学方法计算程序的编制、应用, 轨线的计算, 动力学重构及有关表征方法, 其它散射计算程序的编制应用, 波包动力学计算, 等等。
- 3 分析综合得出与非线性动力学理论相一致的化学动力学。

四、结束语

化学研究化学运动中物质的状态及其转化和演化。力学是理论化学的基础之一。化学运动根本上是受非线性广义力影响的, 故本质上要由非线性动力学刻划。研究非线性现象是为了理解、控制、应用它们。

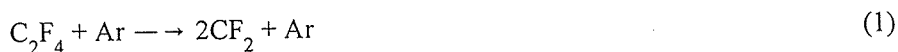
单脉冲激波管中全氟乙烯在有氢条件下的分解

何宇中 范秉诚 万士昕 崔季平

中国科学院力学研究所
高温气体动力学开放实验室
(北京 100080)

摘 要

在单脉冲激波管中研究了 C_2F_4 在有 H_2 存在时的高温下的分解通道。其引发步骤为 C_2F_4 的热裂解



使用 H_2 作为自由基 CF_2 的清扫剂,结果证明每一个自由基 CF_2 在 H_2 的作用下,导致形成一个稳定产物 CH_4 ,从而(1)的速率常数可得以准确测定。实验结果表明,反应(1)给出的全氟碳烯 CF_2 呈单重态,与 H_2 的反应为插入反应。在 CF_2 与 H_2 反应生成 CH_4 的过程中,有氢原子H产生,它对 C_2F_4 的提取,生成全氟乙烷基,从而导致全氟乙烯聚合的链式发展。实验证明由(1)式的每一个 C_2F_4 的热分解,将导致10倍的附加的聚合过程的消耗。

对 C_2F_4 的热分解反应(1),测定了反应速率常数,反应速率常数为:

$$k_1 = 7.8 \times 10^{15} T^{1/2} \exp(-55690/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

所得结果在1000至1080k之间与Modica和LaGraff的外推结果完全一致。证实了Modica和LaGraff 在高温区(1200k至1800k)的测定,对于更低的温度(1000k至1080k)下仍适用。H对 C_2F_4 的提取反应生成全氟乙烷基,诱发了全氟乙烷基的聚合。这是在有 H_2 存在时导致大量 C_2F_4 消耗的主要根源。

参考文献

- [1] Modica, A. P. and LaGraff, J. E., J. Chem. Phys., 41 (1965) 3383
- [2] Kcda, S., Chem. Phys. Lett., 55 (1978) 353
- [3] Purdy, J. R. and Thrush, B. A., Inter. J. Chem. Kinet., 13 (1981) 837
- [4] Back, M. H. and Martin, R., Inter. J. Chem. Kinet., 11 (1979), 757
- [5] Tanzawa, T. and Gardiner, W. C. Jr., Combust Flame, 39 (1980), 241
- [6] He, Y. Z. (何宇中), Cui, J. P. (崔季平), Mallard, G. W. and Tsang, W., J. Amer. Chem. Soc., 110 (1988), 3754

磁场影响分子动力学性质的探讨 (摘要)

王玉贤 金增瑗 萧岭梅 曹居东
(首都师范大学 北京 100037)

近几年来,我们从福井谦一前线轨道理论出发,从研究化学反应体系的稳定化机理入手,发现了这样的问题:既然“一个化学反应在开始阶段具有最强离域相互作用的路径,就是经过过渡态而达产物具有最小活化能的路径”。那么,磁场中的带电粒子的运动受洛伦兹力的影响,运动速度方向发生改变,就应该影响前线轨道的状态,也可以说发生轨道极化,影响轨道叠加产生的离域相互作用效果,从而影响活化能。我们认为:磁场可能通过前线轨道状态的变化影响反应物分子的动力学性质。

我们从以上想法出发,设计了几个实验。先找出控制反应速度的关键步骤,以电子授受关系为依据,分析此过程中各物质的前线轨道对反应的不同贡献,对可能发生有利于反应方向的轨道极化的物质进行磁化,观测磁场对反应速度的影响。以下是我们的实验之一:蔗糖在不同酸度,不同磁场强度下转化为葡萄糖和果糖的实验研究。

经过反复实验对比,产生如下数据:

表 1. 0.30T 磁场中,不同浓度 HCl 催化,到达 $\alpha=0$ 的时间 (25.0 °C)

序号	HCl 浓度 (mol/L)	未磁化 t (min)	磁化 t' (min)	$t-t'$ (min)	$(t-t')/t$ %
1	1.0	270	249	21	7.78
2	2.0	115	94	21	18.25
3	2.5	75	66	9	11.92
4	3.0	64	52	2	3.77
5	4.0	32	31	1	3.07

表 2. 2mol/L HCl 催化,不同磁场强度对反应速度常数 k 的影响 (25.0 °C)

磁场强度 (T)	0	0.08	0.15	0.30	0.40	0.50
$k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	1.40	1.47	1.52	1.59	1.59	1.59

从所得结果可以看出,磁场对本反应的速度常数有明显的影晌,随着场强的增加,反应速度常数 k 增大,这说明磁场从动力学上影响了反应的进程,但到达 0.30T 场强后,反应速度常数趋于一定值,我们认为:

(1) 磁场不是直接以能量因素影响水解反应

磁场的基本性质之一是它对于任何置于其中的磁极或电流施加作用力，这个力就是洛伦兹力，洛伦兹力有两个明显的特点：一是与库仑力不同，无论电荷静止或运动，它们之间都存在着库仑力，但只有运动的电荷之间才存在洛伦兹力；二是洛伦兹力的方向总是与带电粒子的运动方向垂直，它只能改变粒子的运动方向，而不改变速率和动能，因此洛伦兹力永远不对粒子作功。也可以说磁场影响水解反应，不存在能量间的转换，磁场不是直接以能量因素起作用。

(2) 磁场可能使蔗糖分子发生轨道极化

不同种类的物质在磁场中有不同的表现，这是由构成它们的原子或分子的结构决定的。酸催化蔗糖转化的机理与酶促催化转化一致，其过渡态或高能中间体是半椅式糖苷阳离子，蔗糖转化反应的速度常数在适当的磁感应强度下有所增加，说明控制反应速度的关键步骤，半椅式糖苷阳离子的形成受到促进。我们认为，1位半缩醛醚氧原子在磁场的作用下接受 H^+ 的能力变强，变强的原因应归结于洛伦兹力改变了电子的运动状态，促使分子磁矩发生旋进，造成1位半缩醛醚氧的轨道伸展状态发生了有利于接受 H^+ 变形，使 H^+ 与蔗糖分子的有效碰撞截面增加了。在适当低浓度的HCl中，即 H^+ 浓度不是很大的条件下，比同样酸浓度但未经磁化的蔗糖溶液反应速度常数明显增加。但这种促进作用不是随磁场强度的增加而不断增加，在较高浓度的HCl中，由于 H^+ 浓度足够大，尽管磁场作用依然存在，却不能对蔗糖与 H^+ 结合的速度构成明显影响。

蔗糖转化过程中的磁场效应，给我们很多有益的启示。如果我们能通过查阅或计算知道反应物分子前线轨道的状态，就可以分析磁场对轨道状态的可能影响，若变形发生在轨道叠加的方向，则可以加速反应；若变形不能发生在轨道叠加的方向，对化学反应就是不利的因素，也可以由此实现对某些反应选择性的控制。从轨道叠加的状态对离域效应的影响去考察磁场对化学反应的作用机理，是我们的设想，希望得到专家，同行的指导和帮助。

固体超强酸催化合成 硬酯酸聚乙二醇400单酯的动力学研究

冯光瑛 杨仁春 魏天俊

(河南师范大学化学系)

张荷丽

(郑州牧专)

硬酯酸聚乙二醇单酯(PEGMS)是非离子表面活性剂。由于它具有低发泡和高乳化的特性,在日用化工、纺织、清洗剂、农药和各种乳液类化妆品中都得到广泛应用。

传统的PEGMS合成方法有环氧化法、直接酯化法和间接酯化法。虽然都能得到硬酯酸聚乙二醇单酯,但产物多含有相当量的双酯和烯、醛等副产物。前人采用间接酯化法虽然能使单酯的纯度提高,但工艺条件苛刻。如反应需要在真空度较高的条件下进行,反应操作复杂等诸多不便。所以,避免双酯生成的最好的PEG400MS合成方法一直是人们研究和关注的重点。

本文用自制的固体超强酸作催化剂,在常压、一定温度和 N_2 的气氛中,使硬酯酸与聚乙二醇400直接酯化,硬酯酸的转化率可达93.2%;单酯相对含量达95%以上。

在我们建立固体超强酸催化合成硬酯酸聚乙二醇400单酯的方法基础上,根据酯化反应的特点,我们根据段雪等人提出的非等温液-固相酯化反应动力学研究方法,将非等温动态法用于固体超强酸催化合成硬酯酸聚乙二醇400单酯的动力学研究中,该反应过程中随出体量的增加,体系的体积和温度都在变化,因此,其动力学计算不同于传统的等温法。在非等温和变体积的条件下,导出反应速率方程。利用温度、时间及反应进程之间的相互对应关系,对反应体系进行了动力学分析。借助于计算机,采用二元线性回归法对有关实验数据进行处理,计算结果表明

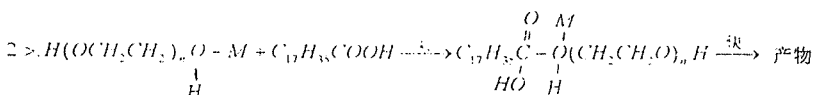
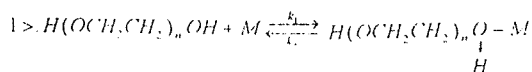
该反应服从二级动力学模型。总反应级数为2,反应物硬酯酸及聚乙二醇400的级数各为1。

表观活化能是:191.4KJ/mol。

指前因子是:3.475 $\times 10^{22}$ dm³mol⁻¹min⁻¹。

在125℃时的表观速率常数是:2.681 $\times 10^{-3}$ dm³mol⁻¹min⁻¹。

通过红外图谱分析和有关实验结果,还提出了可能的反应机理是:



其中: M - 固体超强酸催化剂

硬脂酸、月桂醇酯化反应动力学研究摘要

张荷丽¹ 冯光瑛² 魏天俊² 杨仁春²

(1. 河南省郑州牧业工程高等专科学校基础部

2. 河南师范大学化学系)

人们对一般的酯化反应的动力学研究较多,而对高碳酸、高碳醇酯化反应动力学研究甚少。本文所研究的硬脂酸、月桂醇酯化反应动力学尚未见报导。硬脂酸月桂酯广泛应用于轻工、化工、冶金、医院等工业。^[1]为了指导生产,优化工艺,作者采用非水溶液滴定法,对该酯化反应动力学基本参数及反应机理进行了探讨。

于带分水器的回流装置三颈瓶中按计量顺序加入月桂醇、硬脂酸、甲苯。油浴加热至一定温度进行酯化反应,反应中生成的水与甲苯以共沸物形式蒸出,经回流冷凝器流进分水器,使此酯化反应由可逆转为不可逆,以提高收率。

硬脂酸完全溶解后,用移液管取适量反应液供零点试样用。反应瓶内出现回流时开始计时,视反应速度的快慢,每隔一定时间取一次样,由无水乙醇稀释,冷却至室温后进行分析。

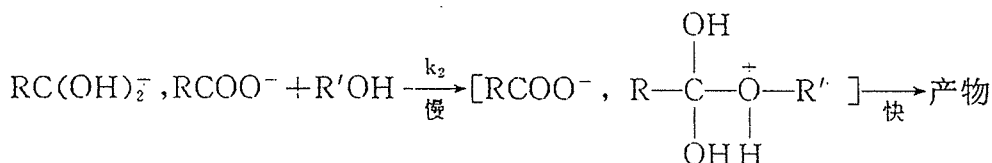
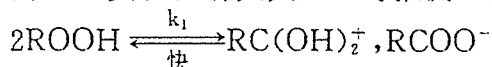
用已标定的氢氧化钠一无水乙醇溶液滴定,酚酞为指示剂。滴定至终点,记录所耗碱量,试样中硬脂酸的浓度与反应液中未反应硬脂酸的浓度相等。

按上述实验方法,分别测定不同温度下,等摩尔反应物酯化过程不同反应时间硬脂酸的浓度,采用微分法和积分法以确定反应的总级数 n 。再在同一温度下,用不等摩尔的反应物进行反应,通过分析处理,求出各反应物级数 ($p; q$) 的最佳组合,从而确定反应速率方程。在此基础上,可求出不同反应条件下酯化反应的反应速率常数并进一步计算反应的活化能。

通过实验、测定、分析、计算,在本实验条件下,硬脂酸、月桂醇的非催化酯化反应为三级不可逆反应,其中硬脂酸的反应级数为 2,月桂醇的反应级数为 1,与 P. J. Plory 等人对酯化反应的结论一致。^[2]

不加催化剂的酯化过程,反应进行完全是不可能的。^[3]由于硬脂酸具有自催化作用,其中的羧基可以解离出氢离子,故酯化过程可以认为是在羧基氢离子的催化下进行的,反应速率与羧基浓度的平方有关。在酯化反应临近完成时,羧基已大量减少,氢离子浓度大大降低,反应速率也迅速减小。本实验中,反应进行近 21 小时,产率可达 68%。

由上述实验及有关文献^[4]可推测,此酯化反应的机理可能是:



其中,最慢一步为速控步。

反应速率方程为:

$$V = k_3 [\text{R}'\text{OH}] [\text{RCOOH}]^2$$

其中 $k_3 = k_1 \cdot k_2$, 其活化能为 74.67KJ/mol。

参考文献

- | | | |
|------------------------------|---------------------------------|---------------|
| [1]JP | 59,145,259 | 20, Aug, 1984 |
| [2]P. J. Plory | J. Am. Chem. Soc. | 58,1877,1936 |
| [3]P. J. Plory | J. Am. Chem. Soc. | 62,2255,1940 |
| [4]A. Fradet and E. Mavechal | J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. | 19,2905,1981 |

红外激活糖化酶反应动力学规律研究

王刚 王静 刘武钧 谭辉玲

(重庆大学化学化工学院 重庆 630044)

近二十多年来,红外辐射的生物效应及化学效应在国内外得到广泛的应用。TDP作为一种红外辐射源,自问世以来,在生命体和非生命体上的应用已取得了显著的效果。

本文以可溶性淀粉为底物,把糖化酶(EC3.2.1.3)催化淀粉水解的反应作为单底物反应,根据 $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$ (其中 S 为底物, P 为产物),考察了红外激活糖化酶的反应动力学规律。用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定反应产物葡萄糖,研究了自由糖化酶、红外激活的自由糖化酶以及固定化糖化酶和红外激活的固定化糖化酶的米氏曲线和过程曲线,对比研究了红外激活对自由酶和固定化酶的反应动力学规律的影响。结果发现:自由糖化酶在流水冷却下,辐照 3 次后,其酶促淀粉水解反应的米氏常数 K_m 基本不变, V_{max} 有所上升,据 V_{max} 和酶浓度计算出的 k_2 增大 1 ~ 2 倍,在 $S \ll K_m$ 的情况下,红外激活的自由酶促反应服从拟一级反应规律;固定化糖化酶在流水冷却下辐照 5 次后,其催化淀粉水解反应的米氏常数 K_m'' 比未辐照的 K_m' 值大大降低, V_m'' 比 V_m' 值有较明显的提高,在 $S_0 \ll K_m''$ 时,该反应也服从拟一级反应规律。固定化酶经红外辐照后,其结构明显地改变,显著地提高了酶与底物的亲和力;红外辐照改变了酶分子的构象,从而改变了酶的活性,进而改变了酶促反应的速率常数,但在 $S \ll K_m$ 时该反应仍服从单底物拟一级反应规律。

张谊华 滕玉美 方尔梯 谢湘华 曾宪康
华东理工大学化学物理研究室 200237 上海

在治理烟道气 SO_2 对大气的污染时, 可采用催化氧化法吸收 SO_2 并转变为稀硫酸。如用稀硫酸与废铁屑作用以得到有广泛使用价值的新能源——氢气和硫酸亚铁, 后者又可供制备聚合硫酸铁——一种污水絮凝剂, 这是“工业废料制氢”课题酸法路线的基本设想。该流程是一种无二次污染的新工艺。酸、碱与金属固体反应的研究历史悠久, 但对此类反应的动力学研究, 文献上报导不多。我们曾对碱法路线进行了较详细的研究, 本文将对稀硫酸与铁的动力学反应进行研究, 为制氢反应器模型装置的设计提供依据。

将废铁 (KT300—06) 裁剪成表面积为 5cm^2 的大小, 除去铁屑表面污渍, 备用。反应在三口瓶中进行, 用超级恒温槽控制反应温度。用压力计测定反应所释放出的氢量。

稀硫酸与铁的反应属于液-固反应。实验证明, 反应速率与铁的表面积成正比。通过改变搅拌速度, 考察了扩散对反应速率的影响。当完全消除扩散时, 反应速率可以提高约 10% 左右。在此, 我们主要研究了稀硫酸浓度与反应温度对反应速率的影响。

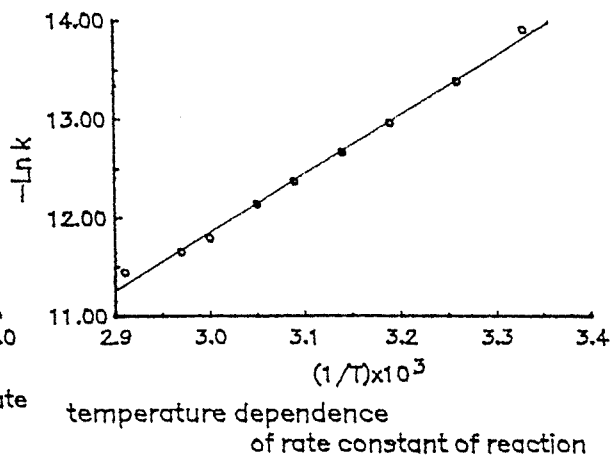
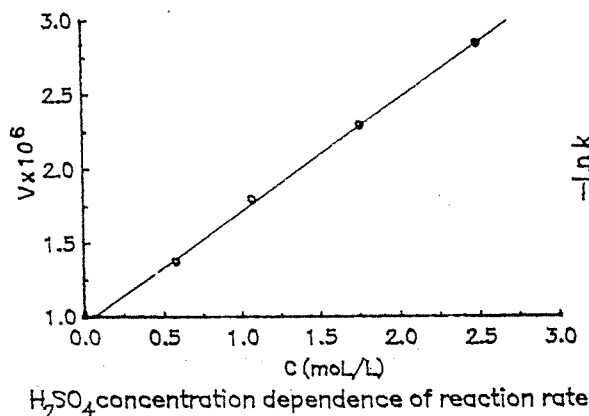
一. 稀硫酸浓度对反应速率的影响

实验结果指出, 对每一确定的稀硫酸浓度下的放氢量 n (mmol) 和反应时间 t (min) 均是很好的线性关系: $n=vt$, 直线的相关系数在 0.999 以上。不同稀硫酸浓度下, 反应速率 V 与其摩尔浓度 C 的关系如左图所示。可推得铁与稀硫酸反应对稀硫酸来说是一级反应。

二. 反应温度对反应速率的影响

不同温度下的放氢量随时间也呈线性关系: $n=vt$, 直线方程的相关系数在 0.999 以上。比较不同温度下的结果, 并将 $-\ln k$ 与 $1/T$ 作图。从右图可见, $-\ln k$ 与 $1/T$ 有很好的线性关系, 相关系数为 0.9974, 其斜率为 -5.98×10^3 。由 Arrhenius 方程计算出铁屑与稀硫酸反应的表观活化能为 11.88 kcal/mol。

综上所述, 具有规整表面的铁屑与稀硫酸反应对稀硫酸来说是一级反应, 反应表观活化能为 11.88 kcal/mol。由于铁屑不具有内结构, 所以不存在扩散的影响, 外扩散对反应有一定的影响, 反应介于扩散区与动力学区之间。



* “九五” 国家科技攻关项目

谢湘华 张谊华 方尔梯 滕玉美 曾宪康
(华东理工大学化学物理研究室 上海 200237)

Luminol - H₂O₂的化学发光反应可以被许多无机离子如Ag⁺, Co²⁺等催化, 我们在实验中发现, 二元有机酸马来酸, 对该反应也有很明显的增强作用, 反应装置如图所示, 其中, 水为载液, Luminol用0.1mol/L的硼酸钠 - NaOH缓冲溶液配制, 蠕动泵驱动反应液进入盘管式反应池, 同时用光电倍增管记录反应发光强度。

对马来酸 - Luminol-H₂O₂化学发光反应的反应机理进行了研究, 研究结果表明, 在该反应体系中, 马来酸主要通过两种途径参与了反应: (1) 马来酸和Luminol碱性溶液发生酸碱中和反应, 反应放出的能量同时在体系内部转移, 增强了Luminol-H₂O₂的化学发光反应; (2) 马来酸直接和Luminol发生络合反应, 生成的络合物再和H₂O₂发生化学发光反应, 具体表现为:

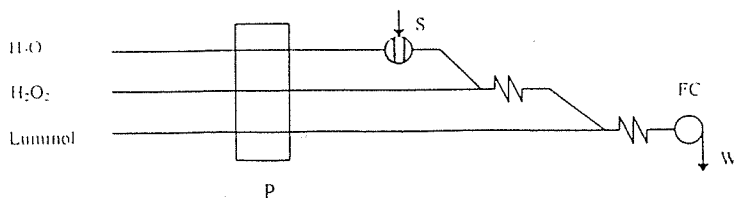
(1) 马来酸, Luminol, H₂O₂三种溶液中, 除Luminol和H₂O₂二者混合能发生微弱的本底发光反应以外, 其他任两种溶液混合, 或将马来酸, OH⁻, H₂O₂三者混合, 均没有发生化学发光反应, 说明马来酸 - Luminol-H₂O₂化学发光反应体系中, 对化学发光反应起主要作用的物质为Luminol;

(2) 反应前Luminol溶液与马来酸, H₂O₂, Luminol三者混合后的反应溶液的pH均等于9~10, 且文献报道酸性环境将不利于 Luminol - H₂O₂的发光反应^[1], 表明马来酸对Luminol - H₂O₂的化学发光反应的增强作用不是通过影响反应溶液的酸度, 而是另有途径;

(3) 将NaOH逐滴的加入马来酸中(碱与酸的体积比小于0.1), 体系发光强度随NaOH的增加先略有增加, 然后成明显下降趋势, 降至和不含马来酸的NaOH纯溶液的增强作用相等为止, 说明马来酸钠对Luminol-H₂O₂的增强作用明显小于马来酸;

(4) 三种溶液的混合顺序影响体系的发光强度, 其中Luminol和马来酸先混合, 再和H₂O₂混合, 则体系的发光强度明显小于H₂O₂和马来酸先混合, 然后再和Luminol混合情况下的发光强度, 说明在前一种混合顺序中酸碱中和反应没有起到增强Luminol - H₂O₂化学发光反应的作用, 因此其发光强度比后者小;

(5) 将马来酸和Luminol事先混合后(混合时间大于2min), 再和H₂O₂混合, 随混合时间的延长, 体系发光强度基本保持不变, 且发光强度远远大于Luminol-H₂O₂的本底发光值, 说明反应体系中除发生酸碱中和传能反应外, 马来酸还直接和Luminol发生了络合反应, 生成的络合物再和H₂O₂发生化学发光反应。



参考文献

- (1) White, E.H., et al., J. Amer. Soc. 94, 6223 (1972)

交流电助铁与硫酸反应的动力学研究

方尔梯 滕玉美 张谊华 谢相华 曾宪康

(上海 华东理工大学化学物理研究室 邮编 200237)

废弃钢铁利用的有效途径之一是通过铁与稀硫酸溶液反应生成硫酸亚铁并释放出氢气, 即反应为 $H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2 \uparrow$ 。硫酸亚铁在工农业生产方面有着广泛的应用, 而放出的氢气若能很好的收集利用, 则是一种良好的无污染能源。但是, 该反应的反应速度在很大程度上要受到铁料组分及结构形态方面的影响。例如, 采用不同品种的钢料或铁料在相同的反应条件下, 其反应速度却存在着很大的差异。为了提高其反应速度, 较为有效的方法是提高其反应的温度, 但提高温度的范围是有一定限度的, 这对许多钢料反应速度较慢的情况难以达到有效的改观。

本文采用了在硫酸和废钢铁反应的溶液中通入交流电的方法。该方法极为有效地大大加快了反应速度, 加速了硫酸亚铁和氢气的有效生成。在通电过程中, 应用不同组分和结构的钢铁料作成电极。有的试验亦采用了其它导电材料作电极, 直接在反应溶液中通入交流电后作对比。实验表明: 在上述反应中通入对称的交变电流后, 由于交变电流的作用, 在固体铁和硫酸溶液的界面上存在着有电子得失的电化学反应。反应溶液中的电场能够不断活化铁表面形成 Fe^{2+} 。采用的交变电场又能使溶液中的各种正、负离子随电场的方向变化而在反应容器中来回运动, 因而加快了硫酸亚铁的生成速度。与此同时, 溶液中的 H^+ 在运动过程中亦可直接在两电极上获取电子后形成氢气放出。这样就大大加速了整个反应的进程。实验结果还表明, 采用钢铁材料作电极时的电化学反应尤为重要, 由于反应直接与材料的电化学当量有关, 因而利用这一点就可以方便地用控制通入反应的电量来控制反应速度的快慢。此外, 本文对通电后容器内溶液浓度的变化以及改变电流密度 温度等因素对反应速度的影响也作了一些探索和研究。总之, 采用在反应溶液中通入交流电的方法, 其最大的特点是可以在常温下得到较快的反应速度——一般为普通化学反应的数十倍至几百倍。该方法也易于在工业化的电化学反应器上实现对生成产物——特别是对放氢的速度进行有效的控制。

氨合成反应非解离机理的 Monte Carlo 模拟

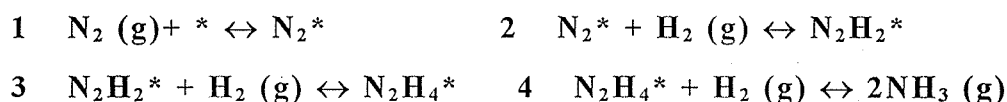
曾健青

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

关键词: 氨合成, 蒙特卡罗模拟

自从 1905 年氨合成反应被发现以来, 人们对这一反应进行了最为广泛而深入的研究, 其研究成果无论对现代社会的发展还是对新的催化概念的提出和技术的产生都起到了极其重要的促进作用。这些新技术和概念至今仍然对多相催化科学的理论和实践的发展具有重要的意义, 可以说现代多相催化科学的许多方面都是在上述基础上的深化和拓展。

对于氨合成反应的机理, 曾提出过两种截然不同的机。一是 Langmuir-Hinshelwood 机理或解离 (dissociative) 机理, 即氨的生成先通过氢气分子和氮气分子在催化剂表面上发生解离吸附, 生成表面吸附的氢原子和氮原子, 然后氮原子和氢原子不断结合生成氨分子。业已证明, 氨合成反应在较高的温度下是按这一机理进行的。另一种是非解离 (associative) 机理, 即气体氢分子直接和表面化学吸附态的氮气分子通过碰撞发生反应生成氨分子, 这一机理在低温或在酶催化固氮时被认为是主要的过程。众所周知, 氨合成反应的解离机理已得到了非常广泛的研究, 而对非解离机理及其相应的反应动力学却研究得很少。本文用蒙特卡罗方法对氨合成反应非解离机理:



的反应动力学、动力学相变及自振荡现象进行了模拟研究。结果表明:

(1) 对于低温条件下或酶催化的氨合成反应的非解离机理, 将不存在动力学相变和反应速率的自振荡现象。

(2) 当 N_2 分子的吸附为反应的决速步骤时, 反应速率与 N_2 的分压成正比, 而与 H_2 的分压无关; 当产生 NH_3 分子的基元反应为决速步骤时, 反应速率与 H_2 的分压成正比, 而与 N_2 的分压无关。这些结果与理论推导的结果完全一致。

铁系胶体催化丁二烯聚合反应动力学的研究*

夏少武 夏树伟**
(青岛化工学院 青岛 邮编 266042)

已证明 Ziegler-Natta 型铁体系 [Fe(naph)₂ - Al(i-Bu)₃ - CH₂=CHCH₂Cl] 在加氢汽油介质中催化丁二烯聚合反应为胶体催化剂。本文研究了胶体催化反应动力学：提出聚合反应模式包括胶粒表面活性部位的形成，单体在活性部位处配位，发生插入反应等步骤，以表面反应为控制步骤，导出链增长速率方程式为

$$R_p = \frac{k_p K_M [M] [C]}{1 + K_M [M] + K_{C1} [Cl] + K_{A1} [Al]}$$

同实验结果相符。式中 [M], [Cl], [Al], [C] 分别为单体，催化剂组分氯丙烯，三异丁基铝与活性种的浓度。

聚合实验给出本体系为缓慢引发并存在较长时期的恒速率聚合阶段，导出了恒速率聚合条件为

$$\frac{\Delta[C]}{[C] + \Delta[C]} = B \frac{1}{[M]}$$

式中 B 为常数。

发现活性种不断增加的原因是由于聚合反应过程中催化剂胶粒不断破碎成小颗粒，产生新的表面。

参 考 文 献

1. Burfield D. R., Mckenzie D. and Tait P. J. T., Polymer, 1972, 13: 302 - 306

* 国家自然科学基金资助项目

** 硕士生

紫外光电子能谱(PES)用于 SSF₂ 和 FSSF 间化学反应的动力学研究

曹晓燕* 乔春华 王殿勋**

分子动态与稳态结构国家重点实验室 北京 100080 中国

这个实验室已成功地将紫外光电子能谱技术用于某些化学反应的动力学研究中, 获得研究体系的反应级数、速率常数和反应的活化能等动力学参数^[1]。

鉴于 RSSR (R=CH₃-, CH₃CH₂-, F, Cl 和 Br 等) 类化合物在大气化学中的重要性, 我们在完成 RSSR 和 SSR₂ 系列化合物电子结构的 PES 研究^[2]之后, 也开展了 SSR₂ 和 RSSR 间化学反应动力学的 PES 研究。本文报导 SSF₂ 转化为 FSSF 反应动力学的 PES 初步研究结果。

图 1 给出了 -40 °C 时 SSF₂ 转变为 FSSF 时反应物种的 PE 谱。其结果为:

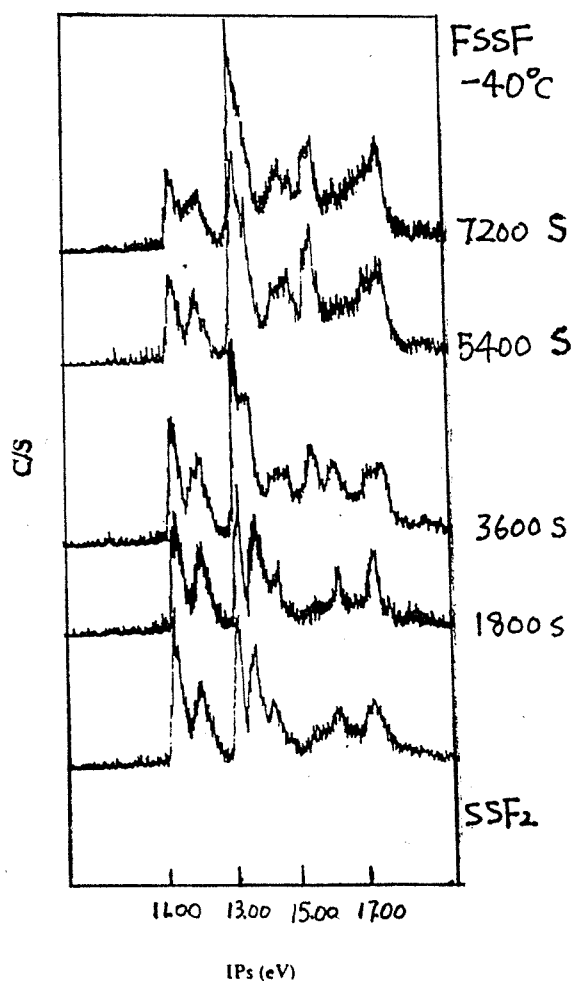
$\ln R_{233k} = -(1.284 \pm 0.032) \times 10^{-4} t - 0.1054$
其中, t 为反应时间, R 为 SSF₂ 的 HOMO 轨道对应的谱带归一化面积。速率常数为 $1.284 \pm 0.032 \text{ S}^{-1}$, 深入的研究在进行中。

参考文献

- [1] Dianxun Wang, et.al. J. Electron. Spectro. & Relat. Phenom., 83(1997)41-44; Chem. Phys. Letters, 258(1996)149-154; 266(1997)560-567.
[2] Cao Xiaoyan, Qiao Chunhua, Wang

Dianxun, The PES Study on the Electronic Structure for Disulfides Series Compounds, submitted to Chem. Phys. Letters.

* 博士后, ** 联系人



郝宁 黄维 高盘良** 韩德刚

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

为了研究卟啉环大 π 键电子云密度对其金属络合物催化超氧离子反应的调控作用,合成了作为超氧化歧化酶(SDD)模拟物的三种不同取代基的铁卟啉样品

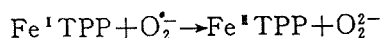
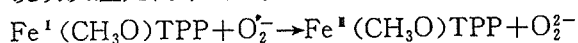
(I) $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{O})\text{TPP}$; 9,10,11,12-四-4-甲氧基苯基铁卟啉(II) $\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}$ 9,10,11,12-四-苯基铁卟啉(III) $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{Cl})\text{TPP}$ 9,10,11,12-四-3-氯苯基铁卟啉

以二甲亚砜(DMSO)为溶剂,应用 UV-120-02 型紫外可见分光光度计检测样品与超氧离子的反应动力学行为

一、反应机理:

根据反应过程的可见吸收光谱,发现样品(I)(II)自始至终只有一个等吸收点($\sim 430\text{nm}$)

说明反应是简单的一步反应,即



这与 Gering^[1]的研究结果相一致,即在极性溶剂中是单电子氧化还原反应,没有发生超氧离子与铁卟啉的轴向取代反应。

样品(III)与超氧离子的反应第一阶段与(I)(II)相同,但在后期又出现一个新的等吸收点($\sim 445\text{nm}$)说明第一步反应的生成物又发生了第二步反应,反应速率很慢,其生成物尚结进一步研究。

(二)反应活化能

实验测定了 20-35°C 范围内不同温度的速率常数并求实验活化能 E_a

样品	I	II	III
E_a/kJmol^{-1}	82.5	93.2	113.6

表明卟啉环上电子云密变大的易与超氧离子反应,这一规律与反应机理相一致,据此可设计含有不同取代基的卟啉,实现调控反应速率的目的。

文献^[1] Gering, E. McCaughish, etc. J. Amer. Chem. Soc. 1980, 102:12, 4268.

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

用分子束张弛谱研究表面反应动力学

席光康 邵叔敏 李胜林
邵 军 宝建中 刘 键
南开大学 电子科学系

分子束张弛谱研究表面反应动力学的原理是用周期性调制分子束作用于样品表面后, 散射产物分子用四极质谱、微电流放大器加以检测, 其交流成分用锁相放大器提取, 同时记录产物讯号的相位与振幅。经过数据分析可从分子(原子)尺度来揭示气体-表面作用过程。

用分子束张弛谱研究了CO在Ni(多晶)上加氢催化甲烷化动力学。根据不同温度(300—900 K)下的数据分析, 证实了甲烷化的速率决定于吸附C在Ni表面上氢化过程的速率。

周期性调制分子束具有反应速率时间分辨的特点, 可用来分辨表面反应的不同机制。用混合调制分子束研究了CO在Pd(多晶)上氧化动力学。分析不同温度下的数据支持了Langmuir-Hinshelwood(LH)机制。在实验中还发现了混合调制分子束特有的中温过渡区特性, 这相当于覆盖过渡区, 即CO₂产生率由低温区($T < 550\text{K}$)受O覆盖度 Θ_{O} 的限制到高温区($T > 600\text{K}$)受CO覆盖度 Θ_{CO} 的限制的中温特性。用混合调制分子束还研究了NO在Pd(多晶)上被CO还原反应的机制。实验数据分析表明: NO与CO之间反应属于双分子反应, 而排斥了NO单分子分解后的吸附氧与CO反应的机制。

Cu(111) 与 Cu(110) 上逆水煤气变换反应的 微观动力学分析及 Monte Carlo 模拟

王贵昌 崔永斌 孙予罕 钟炳
(中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

研究水煤气变换反应的逆反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 简称RWGS) 的反应性能, 对工业生产具有重要的应用价值. 本文对RWGS表面氧化还原机理进行了微观动力学分析(见表1)及Monte Carlo模拟研究(见图1). 由图可得出RWGS反应在Cu(110)与Cu(111)上的活化能比值为1:1.6, 这与表1中基元步骤(2) --CO_2 的解离(反应的速控步骤)中活化势垒的变化趋势是相一致的(Cu(110)与Cu(111)上 CO_2 解离的活化能值分别为16和28 kcal/mol), 说明Cu(110)较Cu(111)具有更加优良的催化RWGS反应的性能, 同时也表明RWGS反应为一结构敏感反应. 另外, 该结果也表明水煤气变换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)为一结构敏感反应.

Table 1 Activation energies of elementary steps in RWGS reaction

Elementary step	Forward reaction		Reverse reaction	
	Cu(111)	Cu(110)	Cu(111)	Cu(110)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^*$	0	0	5	6
$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$	28	16	11	10
$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO}$	12	18	0	0
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^*$	7	7	15	15
$\text{H}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{OH}^*$	21	23	16	14
$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$	2	3	26	25
$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	14	16	0	0

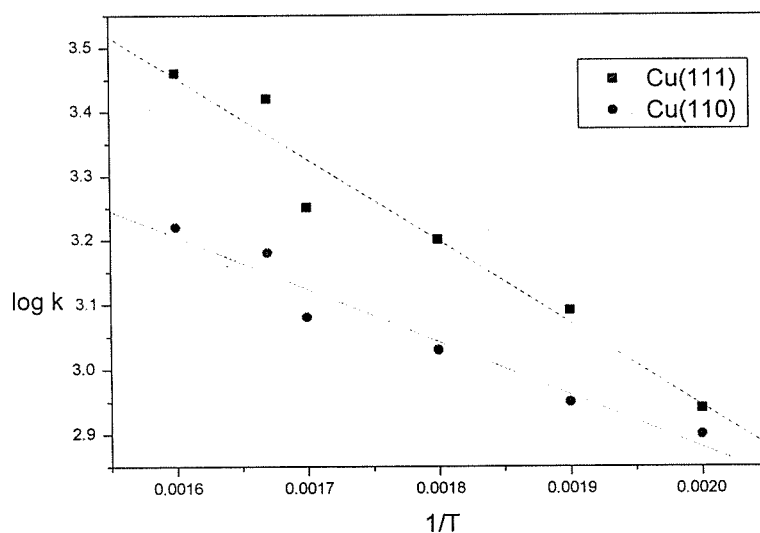


Fig. 1 Arrhenius plot of RWGS reaction over Cu(111) and Cu(110)

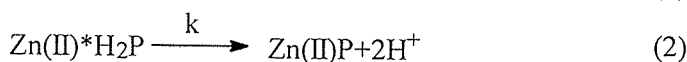
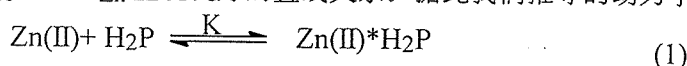
非对称卟啉锌(II)、镉(II)快速生成反应的动力学研究*

邵迎** 马刚 朱志昂 阮文娟 林华宽 陈荣悌
(南开大学化学系, 天津 300071)

本文使用日本 Union Giken RA-401 停流紫外可见分光光度计,采用假一级条件,对非对称对位取代卟啉锌(II)及镉(II)的快速生成反应动力学进行了研究.提出了反应机理,求得了摩尔活化焓及摩尔活化熵,对两种不同金属卟啉的生成反应速率和机理的差异及盐效应进行了探讨.实验以丙酮为溶剂,并以四丁基高氯酸铵控制体系的离子强度.

1. Zn(II)(*p*-NHCOCH₃)(*p*-CH₃)₃TPP 的生成反应机理:

实验发现,该生成反应的表现速率常数随金属离子浓度的变化为一曲线关系.进一步的研究发现,1/*k*_{obs} 与 1/*C*_{Zn} 呈现良好的直线关系.据此我们推导的动力学机理如下:

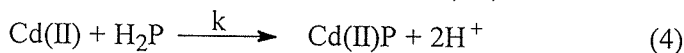


其动力学方程为: $k_{\text{obs}} = kK[\text{Zn(II)}] / (1 + K[\text{Zn(II)}])$ (3)

采用 Gauss-Newton-Marquardt 方法对实验点进行拟合,求出了前置平衡常数 *K* 和速率常数 *k*,拟合结果显示相对残差平方和小于 10⁻².对实验数据进行线性回归,可以得到摩尔活化焓 Δ^{*}*H*_m 和摩尔活化熵 Δ^{*}*S*_m.

2. Cd(II)(*p*-NHCOCH₃)(*p*-CH₃)₃TPP 的生成反应机理:

该反应的表现速率常数与 Cd(II)浓度呈现简单的直线关系,并且直线过原点.说明卟啉镉(II)的生成反应是一个简单的二级反应.其生成机理如下:



同样可得到: $k_{\text{obs}} = k[\text{Cd(II)}]$ (5)

3. 数据显示,非对称卟啉镉(II)生成反应速率快于卟啉锌(II).这一差异可以由活化焓的数据得到佐证,卟啉镉(II)的活化焓较小,说明生成时所需能量较低,致使反应较易进行. ZnTPP 的单晶结构表明,Zn(II)与卟啉中心四个氮原子所构成的平面间的距离为 0.03 Å, Zn(II)的有效离子半径为 0.060nm,其大小与卟啉孔径相匹配,所以卟啉锌(II)基本上生成平面型结构.而镉(II)的离子半径较大,尺寸上的不匹配,致使金属离子凸出在卟啉环平面上,构成四角锥型,有利的空间构型导致了较快的配位反应速率.

4. 研究表明,非对称卟啉锌(II)及镉(II)生成反应机理的推断结果有所不同.可以认为,锌(II)与卟啉反应,生成一个中间体 Zn(II)*H₂P,进而金属离子与非对称卟啉 H₂P 上的四个 N 原子成键,同时离解出 H 原子,形成产物.而实验反映出镉(II)与卟啉的生成过程未经中间体步骤直接生成产物.我们认为,镉离子大的离子半径可能使卟啉环中氮上的 H 产生大的分子内应力,从而造成中间体在热力学上的不稳定,使其难以形成.

5. 我们在 288.15K 下研究了卟啉镉(II)在三种不同离子强度下的反应动力学规律.线性拟合结果证实反应机理均为简单的二级反应.同时发现,体系呈现负盐效应.

*国家自然科学基金资助项目,**天津医科大学药学院访问学者

钴酞菁与巯基乙醇轴向配位反应的动力学研究*

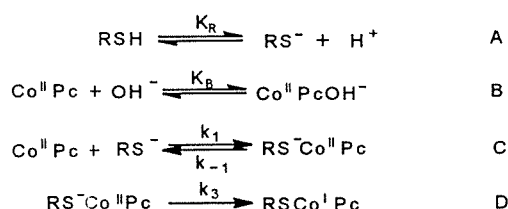
冯海霞 朱志昂 王传忠 阮文娟 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

金属酞菁配合物对硫醇氧化反应具有良好的催化作用, 在石油脱硫及污水净化等方面有重要意义。本文用停流法研究了 2,9,16,23-四羧基钴(II)酞菁与巯基乙醇配位的快速反应动力学, 提出了反应机理, 研究了各种因素对反应的影响, 得到如下结论:

1: 热力学实验结果表明, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ 与巯基乙醇配位, 配位形式为: $\text{RSCo}^{\text{I}}\text{Pc}$ 。

2: 根据对实验数据的分析, 我们推导得到如下机理:



由机理推导的动力学方程为:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_3} \left(1 + \frac{(k_{-1} + k_3)(K_R + K_B k_w)}{k_1 K_R [\text{RSH}]_0} \right) + \frac{1}{k_1 k_3 K_R [\text{RSH}]_0} [\text{H}^+] + \frac{K_B k_w}{k_1 k_3 [\text{RSH}]_0 [\text{H}^+]}$$

由动力学方程和实验数据可求得机理中各个速率常数及平衡常数 K_B 。

3: 根据对实验数据的拟合, 我们认为, 起催化作用的是 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$, 形成的 $\text{Co}^{\text{II}}\text{PcOH}^-$ 不利于催化。有人用电子自旋共振波谱法(ESR)观察到存在 $\text{Co}^{\text{II}}\text{PcOH}^-$ 的形式。

4: 酸度的影响

我们在实验工作中发现, 相同温度、巯基乙醇浓度、钴酞菁浓度时, k_{obs} 随 pH 值变化不是简单的增加或减少的关系, 而是在某一 pH 值有极大值。这样的实验现象也多次见诸文献报导。我们设计的机理能够很好地解释以上实验现象。平衡 A 和平衡 B 相互制约, 两者共同作用的结果是 k_{obs} 在一定酸度时有极大值。这从我们得到的动力学方程可以得到验证, 由动力学方程可知: 当氢离子浓度为 $(K_B K_R k_w)^{1/2}$ (即 $\text{pH}=10.41$) 时, k_{obs} 有极大值, 这和我们的实验基本吻合。

5: 温度的影响

根据 Eyring 公式, 我们求算了反应 D 的 $\Delta^\ddagger H_m$ 、 $\Delta^\ddagger S_m$, 两者都大于零。

温度升高, k_3 增大, 这是熵、焓效应共同作用的结果。

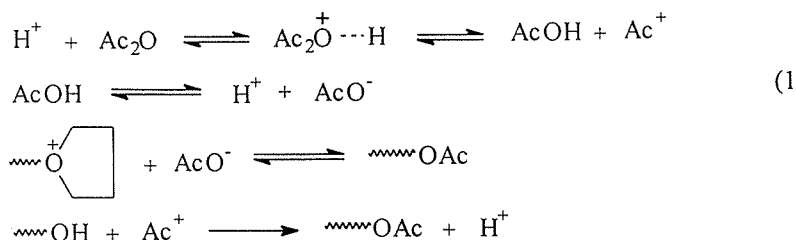
过渡态理论认为: 单分子反应, 过渡态的构型与反应物相似, $\Delta^\ddagger S$ 的绝对值不应该太大, 可以大于或小于零。 $\Delta^\ddagger S > 0$ 时, 过渡态的结构比反应物分子松散; $\Delta^\ddagger S < 0$ 时, 过渡态的结构比反应物紧凑。我们从实验得到的 $\Delta^\ddagger S_m > 0$, 且绝对值不大, 由此, 我们认为钴酞菁与巯基乙醇配位生成的活化络合物 $\text{RS}^-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ 的结构比反应物松散, 是松散的过渡态。

* 国家自然科学基金、天津市自然科学基金资助项目

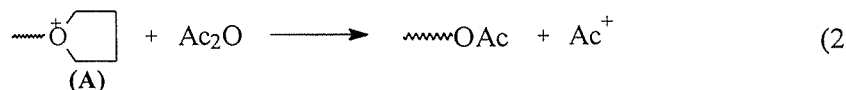
在醋酸存在下四氢呋喃聚合的动力学行为

栗方星 马克勤 陈中方 张传华
(南开大学化学系 天津 300071)

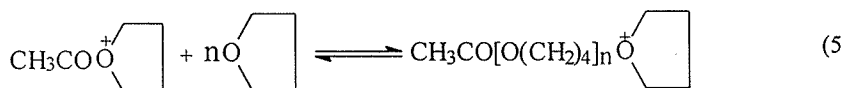
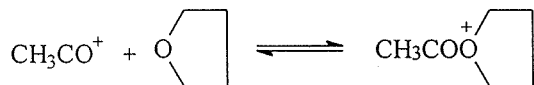
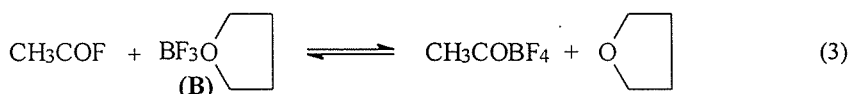
在质子酸引发的四氢呋喃(THF)的聚合体系中,很难判断阳离子活性中心能否向醋酸酐进行链转移反应,因为在体系内可能发生如下的反应^[1-2]:



上式中Ac为CH₃CO.显然质子能催化醋酸酐与链活性中心和端基的反应.为判断活性中心能否直接向醋酸酐进行链转移带来了困难.然而活性中心(A)是酸性很强的活性基团,而酸酐具有能与酸碱发生反应的性质,所以大分子活性中心本应与醋酸酐发生如下反应:



链转移后产生的Ac⁺为本文使用的引发剂中能引发聚合的有效成份,所以式(2)的反应发生后,活性链并没有终止并能保持同样的引发速度.本文采取复合物(B)与CH₃COF为共催化体系,发生如下反应:



从上式可知,由于采用非质子酸引发剂,排除了质子的干扰,发现大分子活性中心能发生如式(2)所示的链转移反应,同时也发现醋酸酐能对聚合产生明显的影响.在反应初期聚合速度较快,这是因为此时醋酸酐还没有被大量消耗;式(3)的反应速度很慢,活性中心很少,使得醋酸酐分子与活性中心的比例很大.而醋酸酐分子有吸电子能力,当聚集到抗衡负离子周围时,将产生一定的溶剂化作用,使活性中心的活性增强.造成反应初期聚合速度的加快.随着反应的进行,活性中心的数量不断增多,而醋酸酐的数量却在不断减少,使醋酸酐与活性中心的比例下降,即溶剂化的作用下降^[3].当溶剂化作用比较稳定时,聚合也能平稳进行.本文详细地描述了醋酸酐对THF聚合的动力学行为的影响.

参考文献

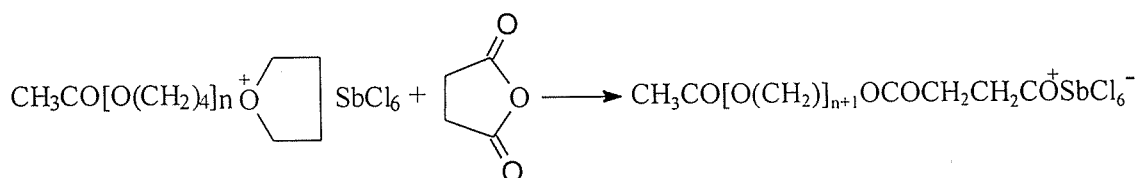
1. Penczek S., et al Advances in Polymer Science, Berlin: Springer-Verlag, 1985, 68/69: 86
2. Hans-Jürgen Kress, Vaiteer Heitz, Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987, 2: 426
3. Fang-Xing Li, et al J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem., 1994, 32: 1939

四氢呋喃与丁二酸酐共聚合的研究

栗方星 马克勤 陈中方 董丽美* 刘建* 钱海涛 左桀
 (南开大学化学系, 天津, 300071 *天津大学应化系, 天津, 300072)

聚酯是二元酸酐和二元醇进行逐步缩聚合成的性质优异, 用途广泛的共聚物, 受合成机理的限制, 二种链节在分子链上的比例只能是1:1, 用两种单体只能合成一种共聚物。在自由基聚合中, 控制两种单体的投料比可以合成有不同共聚组成比的共聚物。

本文采用四氢呋喃(THF)和丁二酸酐(SUA)为单体开展阳离子共聚合的研究, 在本文的实验体系中发生如下反应:



上式反应发生后在聚合物链上生成酯基, 新生成的活性中心仍为原大分子的端基且具有与引发剂相同的结构, 仍能引发THF聚合, 所以上式的反应发生后, 分子量继续增大, 控制聚醚链段的长度, 即可控制酯基的含量。

在自由基聚合中, 只有两种单体的竞聚率分别是1的聚合体系, 单体的组成比与共聚物组成比相同, 通过调整投料比即能制得有相似组成的共聚物, 同时没有原料的浪费, 但竞聚率都是1的共聚体系是非常少的。如果两个单体的竞聚率相差较大, 若提高竞聚率小的单体在聚合物中的含量, 必然要提高它在单体组成中的含量, 在聚合终止时, 有很大的浪费。如果竞聚率能够进行调整, 使它们都接近于1, 那么上述共聚中的浪费就能得以避免。

由于自由基是电中性的, 几乎不受体系极性的影响, 活性几乎无法调整, 竞聚率是很难改变的。在离子性聚合中, 活性中心是离子对, 活性易受体系极性的影响, 竞聚率可在很大范围内改变^[1-2]。在本文实验中, 通过加入硝基苯对抗负离子产生溶剂化作用调整活性中心的活性, 发现在8℃时加入的硝基苯的量是催化剂的0, 5和10倍时, 测定的THF的聚合速率常数分别为6.63, 6.19和 4.57×10^{-3} L/Mol·s。SUA的聚合速率常数分别为0.59, 1.18和 1.09×10^3 L/Mol·s。上述数据显示, 体系加入硝基苯后两种单体的速度常数都发生了变化, 但随着硝基苯的增加, THF的聚合速率常数下降, 而丁二酸酐的聚合速率常数上升, 从而达到了改变两种单体聚合速度的目的, 也即改变了两种单体的竞聚率。

Reference

1. Hans-Jurgen Kress, Walter Heity, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2: 427 (1981)
2. S.Okamura et al., *J. Polym. Sci. C* 516: 2366 (1967)

CF₃与CF₂Cl自由基的共振增强多光子电离研究

李全新 束继年 张群 徐海峰 张洪刚 俞书勤 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

F(或 Cl)代甲基型自由基的光谱和动力学研究, 对于了解大气化学及等离子过程至关重要。迄今为止, 对该类型自由基电子态、尤其高里德堡态的光谱仍知之甚少。本文利用直流脉冲放电的方法产生CF₃与CF₂Cl自由基, 在波长为310~360nm范围内, 测量了CF₃与CF₂Cl自由基的(2+1)REMPI光谱, 获得了该能量范围内二者Rydberg态项值(T_0)、量子亏损(δ)、振动频率和非谐性常数。

几种氧杂环与甲醇形成的氢键团簇

吴国胜 邹鹏 陈文武 杨达林

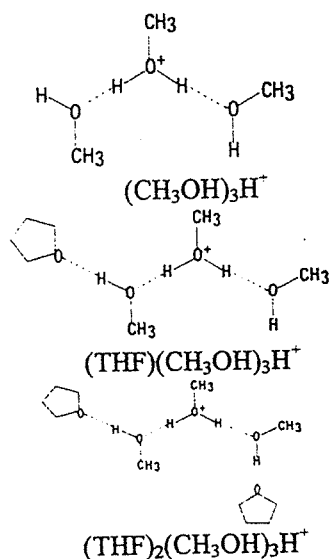
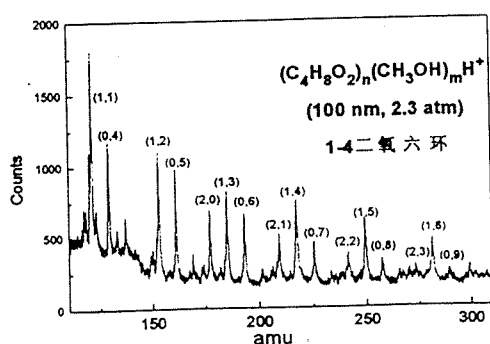
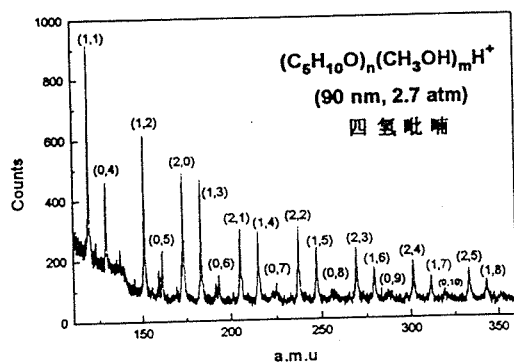
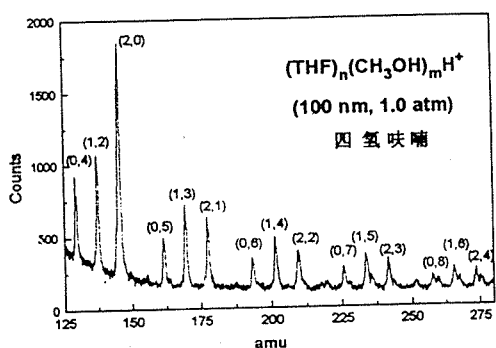
(中国科学院化学研究所 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

盛六四 武国华 叶为全 张允武

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

甲醇是一种重要的有机溶剂, 杂环化合物广泛存在于化学和生物体系中, 研究它们之间形成的团簇, 对于理解凝聚相物质之间的相互作用和生物大分子的结构与功能有着重要意义。我们选取四氢呋喃、四氢吡喃和 1,4-二氧六环共三种杂环化合物, 分别与甲醇混合, 经超声分子束形成团簇, 由同步辐射光电离质谱检测。左下图为在各自的条件下, 杂环化合物与甲醇形成团簇的质谱, 以 $(M)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{H}^+$ 表示, M 代表三种杂环分子。

从图中可以看出, 这几种氧杂环化合物都十分容易与甲醇形成团簇, 而且形成的团簇非常相似, 包括团簇的种类、分布规律等, 这说明它们与甲醇形成的团簇也应具有相似的结构。在团簇 $(M)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{H}^+$ 中, 氧杂环 (M) 的分子个数为 $n=0, 1$ 和 2 , 而且最多只能为 2 。同时考虑到甲醇既能作为质子给体, 又能作为质子受体, 我们认为这些团簇的结构以 $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{H}^+$ 为中心, $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{H}^+$ 形成锯齿状的结构, 首尾各剩一个活泼的氢原子, 可以与一个或两个杂环分子通过氢键结合, 生成二元团簇, 如 $(\text{THF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{H}^+$ ($n=1, 2; m=3$) 的结构如右下图所示。1,4-二氧六环为二元杂环, 它参与形成的团簇与作为一元杂环的四氢呋喃和四氢吡喃并没有多大的区别, 因此在团簇的结构中, 可能只有一个氧原子参与形成氢键。



二乙胺分子的多光子电离飞行时间质谱研究*

魏杰 方黎 章莲蒂 郭文跃 张树东 姜芸芸 张冰 蔡继业
(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘 要

本文首次用飞行时间质谱仪研究了二乙胺分子的多光子电离解离 (MPID) 过程。实验是在无碰撞的高真空状态下进行的, 利用染料激光器和 YAG 激光器在 464 ~ 486nm 波长范围和 532nm 处得到了二乙胺分子 MPID 质谱。母体离子 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\cdot\text{H}$ 在前一波段内和后一波长上分别由经 3s 里德堡态的 (2+2) 共振增强多光子电离 (REMPI) 和经 3p 里德堡态的 (3+1) REMPI 产生。母体离子碎裂模式形成了二乙胺分子 MPID 质谱中碎片离子分布。 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\cdot\text{H}$ 离子通过 α 键和拟- α 键断裂分别产生碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CHCH}_3$, 母体离子碎裂速率随波长增大而减小, 在 532nm 处, 母体离子相对强度最大, 且没有出现拟- α 键断裂产生的离子。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子进一步吸收一个光子后, 裂解形成了碎片离子 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$, 其相对强度具有和激光能量相似的随波长变化关系。当激光能量很强时, 母体离子及碎片离子均可进一步吸收光子, 质谱呈现出更大的碎裂程度, 同时, 离子碎裂时产生的中性碎片 CH_3 自由基和 H 原子也被电离形成 CH_3^+ 及 H^+ 离子。

* 国家自然科学基金资助项目

Vibrationally Resolved Electron Attachment to O₂ and NO Clusters

Yannan CHU* (储焰南), Dezhao CAO* (曹德兆), P.Scheier[#], T.D.Märk[#]

*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, 230031 Hefei, China

[#]Ion Physics Institute, Innsbruck University, Austria

As well known, electron attachment to a single ground state O₂ or NO molecule leads to vibrationally excited O₂⁻(v'[>]3) or NO⁻(v'[>]0) which immediately autodetaches (within a time of 10⁻¹⁰ or 10⁻¹³ sec) unless it is collisionally stabilized. In a cluster environment a similar stabilization by evaporation of a monomer unit is expected to take place thus leading to stable stoichiometric anions including O₂⁻ or NO⁻ and higher homologues. Here highly monochromatized electrons are produced with a trochoidal electron monochromator (TEM) and the electrons energy resolution is achieved down to below 15 meV FWHM at electron currents of nA in the low energy regime. With such a high energy resolution it is possible to identify vibrational structure in the electron attachment cross section in case of electron attachment to O₂ and NO clusters.

At energies near zero the attachment cross section for the reaction (O₂)_n+e→O₂⁻ changed inversely with the electron energy showing s-wave electron capture to the entire (O₂)_n. Peaks in the attachment cross section presented at higher energies can be ascribed to vibrational levels of oxygen anion via Franck-Condon governed transitions from neutral ground state oxygen within the cluster based on the vibrational spacing analysis. In both cases ensuing evaporative cooling is followed. Besides electron attachment to NO clusters also further confirms the above conclusions drawn for the oxygen clusters. NO⁻ anion signals exhibit in the low energy region a structure similar to the oxygen case and thus compatible with the two attachment mechanism aforementioned. However, the vibrational structure is more complicated caused by overlapped two vibrational progressions belonging to the two electronic states ³Σ⁻ and ¹Δ of the NO anion. Of interesting is an ion-molecule reaction NO+NO⁻(v)→O⁻+N₂O happens within the NO cluster because O⁻ signals has a same structure as NO⁻ corresponding to NO⁻(v) vibrational levels..

n-C₃H₇I 和 i-C₃H₇I 的共振增强多光子电离质谱研究*

章莲蒂 魏杰 蔡继业 姜芸芸 方黎 郭文跃 张树东

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘 要

在多光子电离解离条件下, 由于离子能存储较多的能量, 使解离先于异构化发生, 故可区分同分异构分子。本文利用 YAG 激光器输出的 532nm 激光对 n-C₃H₇I 和 i-C₃H₇I 同分异构分子共振增强多光子电离 (REMPI) 质谱 (MS) 作了研究。实验的结果表明: 两同分异构分子 REMPI-MS 中均无母体离子, 且 C₃H₇⁺ 离子均比 I⁺ 离子信号强。飞行时间质谱给出了共同的碎片离子有 H⁺, C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, C₂⁺, C₂H⁺, C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₃H₃⁺, C₃H₅⁺, C₃H₇⁺ 和 I⁺, 其中 n-C₃H₇I 分子中丙基自由基离子占所产生碳氢离子流的 23.3%, 而 i-C₃H₇I 分子中异丙基离子占 52.7%, 表明在 REMPI 中前者碎裂程度更大; 不同的碎片离子: n-C₃H₇I 分子 REMPI-MS 中有 C₂H₅⁺ (m/z=29) 离子, 无 C₂H₄⁺ (m/z=28) 离子, 而 i-C₃H₇I 分子中则相反, 显示出同分异构分子在 REMPI 条件下具有各自不同的解离通道。

对实验结果的碎片离子解离机理研究表明: n-C₃H₇I 分子与 i-C₃H₇I 分子各自吸收两光子的 532nm 激光能量, 共振到各自的 A 带。由于 A 吸收带由含反键轨道的电子组态形成的, 具有极易碎裂的特性, 故形成中性碎片丙基自由基、异丙基自由基及碘原子, 中性碎片再吸收光子电离解离产生最终产物离子。结合 R. D. Levine 最大熵原理反应通道计算结果, 本文还给出了丙基及异丙基可能存在的解离通道。

* 国家自然科学基金资助课题

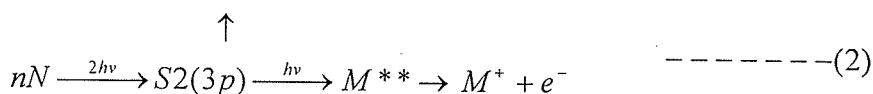
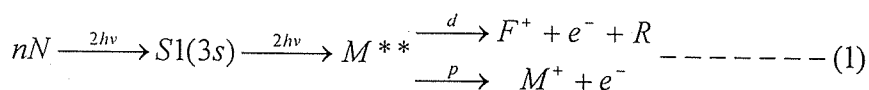
三乙胺分子的共振增强多光子电离解离通道研究*

张树东 方黎 郭文跃 魏杰 章莲蒂 张冰 蔡继业

(中国科学院安徽光机所激光光谱学开放研究实验室)

摘 要

利用TOF质谱装置对三乙胺(TEA)分子在(445.9nm-465.9nm)和(465.5nm-512.5nm)两范围进行了MPID的研究。此范围恰好可与TEA的3s,3p Rydberg态双光子共振,实验中除有极强的母体离子 101^+ 和母体失去一个甲基(P-CH₃)的 86^+ 峰外,还检测到明显的 58^+ , 42^+ , 30^+ , 29^+ , 28^+ , 27^+ , 26^+ 和较弱的 72^+ , 70^+ , 56^+ , 44^+ , 15^+ , 12^+ 等峰,分别对应的是 $(C_2H_5)_3N^+$, $(C_2H_5)_2N^+CH_2$, $C_4H_{10}N^+$, $C_4H_8N^+$, $C_3H_6N^+$, $C_2H_6N^+$, $C_2H_4N^+$, CH_4N^+ , CH_3N^+ , CH_2N^+ , CHN^+ , CN^+ , CH_3^+ , C^+ 。并与电子轰击谱(EI)进行了对照。考虑到分子态的对称性,基态时nN电子处在N原子的2p_z轨道,分子的最高被占用轨道为(2p_{a₂''}),分子的电子态为D_{3h}群的¹A₁和A₂'',激发态3s,3p时电子所占据的分子轨道分别是a₁'和(a₂'', e'),相应的分子态分别为(A₂'')和(A₁', E''),那么从nN向3s跃迁是双光子允许而单光子仅z方向偏振允许,但向3p态跃迁,却是单光子,双光子均允许。再考虑到TEA分子吸收带S₂与S₁之间的内部能量转移,从共振电离和解离两方面给出了TEA的完整MPID通道,即经3s Rydberg态双光子共振的(2+2)电离解离通道和经3p Rydberg态双光子共振的(2+1)电离通道,



在S₂和S₁带重叠区两通道之间的竞争也本文中也给予了讨论。

*该项研究由国家自然科学基金资助 联系人: 张树东

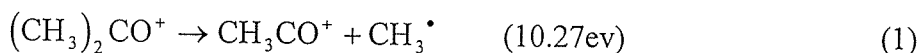
丙酮分子的分质量 MPI 光谱及 REMPID 动力学*

郭文跃 方黎 张冰 魏杰 张树东 章莲蒂 赵亚萍 蔡继业
(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室 合肥 230031)

摘 要

用分质量 MPI 光谱及高分辨的 MPI - TOF 质谱对三光子与丙酮分子 3d 和 4s 态共振的 MPI 机理进行了实验研究。实验得到的主要离子产物是 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ , 还有几个较弱的离子峰 C^+ , CH^+ , CH_2^+ 和 CHO^+ , 在整个波长范围内未见到母体离子峰。在 450 - 490nm 之间扫描激光波长得到了 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ 的分质量 MPI 光谱。两种离子碎片分质量 MPI 光谱具有相似的光谱结构, 可归属为丙酮分子吸收三光子由基态到 4s 和 3d 等 Rydberg 态的跃迁。4s 态的能级位置为 8.079ev, 3d 态可能的分裂能级位置为 7.746、7.778、7.824、7.867 和 7.944ev。得到的 7.778 和 7.746ev 的谱峰宽度分别为 157.7cm^{-1} 和 182.1cm^{-1} , 这是对 3d 态进一步研究的较为重要数据。

由各离子分支比随激光强度的变化关系可以排除 Gedanken 等提出的多光子电离的 B 类和 C 类模型。实验结果表明: 丙酮分子的 MPID 机理为经 3d 和 4s 态的 (3+1)MPI 过程产生母体离子 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$, 母体离子再吸收光子产生激发态的母体离子, 激发态的母体离子主要通过以下两个主要反应通道:



离解为碎片离子。丙酮分子 MPID 过程可归属为母体离子阶梯模型。

速率方程分析可以得出这样的结论: 对于母体离子阶梯模型的 MPID 来说, 各碎片离子的来源相当复杂, 用简单的速率方程来计算较困难。但是, 若只考虑总离子强度 T , 问题就可以简化为简单的三能级系统, 有可能得到关于多光子过程的有用信息。以上的结论具有普遍性。只考虑丙酮分子 MPID 的总离子信号强度, 问题可简化为简单的三能级系统。在激光波长为 474nm 处得到总离子信号的光强指数为 1.7, 由此估算的由基态到 3d 态的三光子吸收截面 σ_1 为 $10^{-79}\text{cm}^6\text{s}^2$ 数量级。

一种新型激光光电子枪 在质谱和分子反应动力学中的应用

王利 李海洋 白吉玲 吕日昌

(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)

电子与气相原子分子碰撞激发、电离是一个十分重要的物理过程, 如电子碰撞(EI)电离是气体质谱分析中最常用的电离方法. EI电离需要的电子一般是由热阴极发射电子加速得到的. 热阴极发射方法存在一些不足的地方, 如受阴极材料的限制产生的电子密度一般较低, 发射电流一般在数毫安以下. 高温下的热阴极材料容易氧化和反应, 一般要求电离室有较高的真空度. 热阴极发射产生的电子束是连续的, 很难与脉冲分子束、脉冲激光或飞行时间质谱结合. 发展高强度、短脉冲的电子束源对于促进这个领域的发展有重要意义.

最近, 人们发现强激光照射在金属表面上可以引起多光子参与的光发射电子的现象^[1,2]. 我们用Nd-YAG激光器的输出光照射在不锈钢表面上产生电子, 由此设计了一个新型的光电子枪, 并把它和我们的飞行时间质谱仪结合, 分别考察了在355nm和532nm激光作用下这个电子枪的性能. 我们发现调节激光的能量1~10 mJ/pulse, 可以在4个量级范围内控制光电子的数密度. 利用光电效应产生的光电子束, 在时间上是脉冲的, 其脉冲宽度与激光的脉宽相当, 在时间上和空间上都十分集中, 因此电子束的密度很高. 使用8~10ns的532nm的Nd-YAG激光, 当激光的能量为5mJ/pulse, 相当于每个激光脉冲含有 $E/h\nu = 1.3 \times 10^{16}$ 个光子, 如果光电转化效率一般超过0.1%, 估计此时将产生一个电流约为200A的电子束^[3]. 因此激光光电子束的密度, 比传统热阴极电子强高几个量级.

我们发现强电子束与气体分子碰撞时, 不仅可以大大提高电离效率, 增大测量的灵敏度, 还能诱导很多新的过程, 观察到新的实验现象. 我们用这个电子束研究了多电子多步次序电离产生高价离子^[4], 多电子次序激发产生高强度的接近电离限的高Rydberg态的原子和分子, 电子碰撞稳定化直接产生负离子.

参考文献

- [1] Schuppler S, Fischer N, and Steinman W, et al, Phys.Rev., 1990, 42:9403
- [2] Aeschlimann M, Schmuttenmaer C A, Elsayed-Ali H E, et al, J.Chem.Phys., 1995, 102: 8606
- [3] 王利, 李海洋等, 原子与分子物理学报, 1997, 14: 277

国家自然科学基金资助课题

激光多光子电离-飞行时间质谱中 高价离子产生机理的研究

王利 李海洋 白吉玲 孙巨龙 吕日昌

(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)

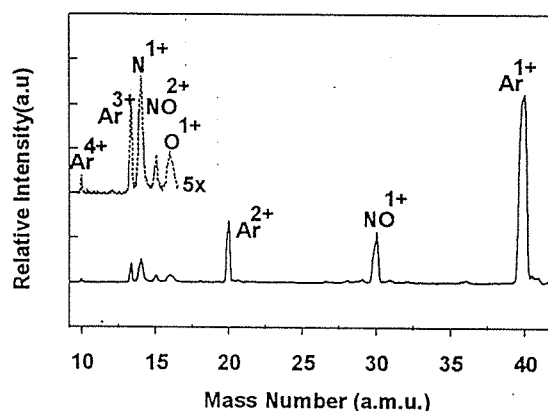
在激光多光子电离(MPI)质谱实验中, 常常可以出现一些高价离子, 很难用多光子电离理论来理解. 如 Wittig^[1] 和 Compton^[2] 在研究 UF_6 的激光多光子电离发现 U 高价离子 UF_2^{2+} , UF^{2+} , U^{2+} , U^{3+} . Compton 发现高价离子的信号与激光波长没有明显的关系. Stuke^[3] 用 193 nm 激光研究 WF_6 的多光子电离时也发现了 W^{2+} .

我们在 TOF-MS 上用 XeCl 准分子激光 (Lambda-Physik, 10ns) 研究 NO/Ar 的多光子电离时, 发现 Ar 及 NO 出现高价离子的现象. 如图 1 的飞行时间质谱中出现 Ar^{2+} , Ar^{3+} , Ar^{4+} 和 NO^{2+} . 如果这些离子是多光子电离产生的, 出现 Ar^{4+} 离子要吸收近 36 个 308 nm 光子. 在我们实验中, 电离区激光强度 1×10^6 W/cm^2 , 因此非共振个光子是不大可能的.

为了探索高价离子产生的机理, 我们设计了几个实验. 首先用一个延迟脉冲电场来做 TOF 谱的加速电场. 我们发现 Ar^+ 及其高价离子只有当加速场和激光同时存在时才出现. 加速场拖后激光脉冲 $0.2 \mu s$ 观察不到上述离子. 由于在此延迟时间内激光电离产生的离子将仍停留在加速区被测量到, 这说明这些离子不是多光子电离的产物. 我们认为它们可能是激光打在金属表面上, 产生光发射电子, 这种脉冲电子束在排斥极-拉出极电场下得到加速, 使得位于该电场中的气体电离. 改变飞行时间质谱的空间聚集条件, 通过质谱峰型的分析, 我们发现离子在拉出极和排斥极之间是一个连续分布. 这证实我们提出高价离子的产生的机理, 即激光打在金属表面上发射高强度的电子, 这些电子在质谱的加速场中加速, 然后与加速场的分子束中的气体分子碰撞电离(EI). 高价离子主要是通过电子多次碰撞电离产生的.

参考文献

- [1] M. Stuke and C. Wittig, Chem. Phys. Lett. 81, 168(1981)
- [2] D. P. Armstrong, D. A. Harkins, R. N. Compton and D. Ding, J. Chem. Phys. 100(1), 28(1994)
- [3] M. Stuke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 86, 837(1982)



国家自然科学基金资助课题

氧化钛团簇离子的产生和幻数

刘向红 张晓光 李月 王秀岩 楼南泉

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

金红石(TiO_2)是重要的晶体结构型式之一, 属四方晶系, D_{4h} 点群。具有这种晶体结构的体系, 它们的团簇采取什么样的结构? 团簇结构又如何随团簇的尺寸而演化? 在它们的团簇系列中是否有突出的幻数团簇存在?

本文在飞行时间质谱仪装置上采用直接激光气化方法产生了丰富的 Ti-O 团簇离子。采用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 TiO_2 样品, 用 532nm 激光实现激光气化。其它实验条件和我们的研究相似¹。

质谱主要由 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 和 $[(\text{TiO}_2)_n]^+$ 两个团簇系列构成, 探测到的最大团簇的 n 值超过 50。 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 是最强系列, 其次是 $[(\text{TiO}_2)_n]^+$ 系列, 除此之外几乎没有其它团簇离子出现。这样的结果表明, $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 和 $[(\text{TiO}_2)_n]^+$ 是最稳定的 Ti-O 团簇正离子组分。两系列的相对强度和脉冲电场上沿相对激光脉冲的延迟时间有关。随着延迟时间的增大, $[(\text{TiO}_2)_n]^+$ 系列相对 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 的强度明显增大, 但当延迟时间增至 70us 以上时, 它们的相对强度基本不再发生明显的变化。除了随延迟时间的规律性变化外, 两个系列的相对强度也和激光强度及样品的微观形貌和组成有关。 $[(\text{TiO}_2)_n]^+$ 系列的分布范围比 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 系列窄, 随着 n 值的增大其强度减小得更快。

质谱中没有特别突出的幻数出现, 但 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 团簇系列的强度分布在 $n=6, 8, 10, 15, 17, 19, 22$ 处表现出明显的奇异性, 表明这些 n 值是幻数, 它们可能具有相对更稳定的结构。

质谱呈现以 TiO_2 为间隔的周期性和团簇丰度分布的规律性表明 TiO_2 是 Ti-O 团簇的增长单元。团簇形成的最有可能的途径是通过分别以 $[\text{TiO}]^+$ 或 $[\text{TiO}_2]^+$ 为增长核, 以 (TiO_2) 为增长单元的分子—离子反应增长过程。

Freas 在文献²中给出了用离子模型计算得出的 $[\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}]^+$ 团簇离子 ($n=2, 3, 4$) 的优化几何结构, 但遗憾的是没有更大尺寸团簇的计算。我们还不能从这些较小的团簇中找出团簇结构演化的规律。我们自己目前也尚未为它们设想出满意的结构来解释所观察到的幻数系列。根据质谱特征, 我们初步认为, 可能在 $n \geq 6$ 时团簇的结构具有了比较有规律的演化。一个有意义的问题是, 这样的幻数系列是不是金红石结构体系的特征幻数系列? 揭示 $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_{n-1}]^+$ 团簇的结构还需要进一步的理论和实验研究。实验发现的幻数系列为进一步的研究提供了基本实验数据。

¹ X.-H. Liu, X.-G. Zhang, X.-Y. Wang, N.-Q. Lou, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101(1997), to be published

² Wen Yu, Royal B. Freas, J. Am. Chem. Soc., 112(1990)7126

幻数氧化铜团簇离子: $\text{Cu}_{12}\text{O}_8^+$, $\text{Cu}_{13}\text{O}_8^+$

刘向红 张晓光 李月 王秀岩 楼南泉

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

本文实验是在飞行时间质谱仪装置上进行的, 采用直接激光气化方法产生团簇离子。实验条件和我们以前的研究相似¹。实验用 532nm 激光, 单脉冲能量为 30 ~ 120 mJ。样品采用市售的分析纯化学药品 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 没有作进一步处理。

直接激光气化 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品产生了丰富的 $[\text{Cu}_n\text{O}_m\text{q}(\text{H}_2\text{O})_q]^+$ 团簇离子。质谱基本上可看作由许多组峰构成, 每组包括 3 至 4 个大致等间距的谱峰。组内的各峰对应着含有相同的 Cu 原子数 n 和不同的 O 原子数 m 的团簇离子。 $n=1, 2, \dots, 28$ 的团簇离子都具有明显的丰度。 m 的取值随 n 值而变化, 也随延迟时间而变化。总体来说, m 取值小于 n , q 取值在 0~6 之间变化。质谱中大量相邻谱峰之间的质量数间隔为 18, 表明它们的组成相差一个 H_2O 。 H_2O 很可能以吸附在 Cu-O 团簇表面的形式存在。和 Gord² 的结果相对比, 我们直接激光气化硝酸铜样品产生的铜氧团簇离子中 O/Cu 的比例明显较高, 这可能和团簇上存在吸附水分子有关。

在小质量的团簇正离子中, Cu_3O^+ 是丰度突出的幻数团簇。在大质量的团簇离子中, $\text{Cu}_{12}\text{O}_8^+$, $\text{Cu}_{13}\text{O}_8^+$ 表现出奇异性, 当脉冲电场上升沿相对激光脉冲的延迟时间增加至约 50us 以上时, 这些谱峰在所采集质谱中变得明显突出并保持了这种突出性。在 Gord² 的实验结果中没有发现这样的现象, 其质谱中该质量范围的强度很弱。相反地, 在其文中给出的负离子的质谱中, $\text{Cu}_{12}\text{O}_8^-$, $\text{Cu}_{13}\text{O}_8^-$ 却明显突出, 虽然作者对此并未特别指出。另一方面, 其团簇负离子的尺寸范围和我们探测到的团簇正离子是相似的。马晨生等直接激光气化碳酸铜、硝酸铜样品产生的铜氧团簇负离子质谱中也发现 $\text{Cu}_{12}\text{O}_8^-$, $\text{Cu}_{13}\text{O}_8^-$ 丰度突出³。这些结果表明, 这些团簇的奇异性起源于其特殊稳定的几何结构。

碳酸镍样品产生的相应尺寸的团簇离子强度较低, 但 $\text{Ni}_{12}\text{O}_8^+$ 和 $\text{Ni}_{13}\text{O}_8^+$ 的强度略显突出。表明氧化镍团簇可能和氧化铜团簇具有相似的结构和幻数。

LV/MB 方法更有利于最稳定团簇的产生和突出, 因此采用 LV/MB 方法或其它方法对这些幻数团簇的奇异程度进行实验考察是下一步将要进行的工作。对其可能结构的理论计算正在进行中。这里仅对这些幻数团簇的结构提出一种设想, Cu_{12}O_8 是否具有类似 Ti_8C_{12} 的由 12 个五边形构成的高度对称的十二面体结构(Cu 取代 C, O 取代 Ti)?

¹ X.-H. Liu, X.-G. Zhang, X.-Y. Wang, N.-Q. Lou, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101(1997), to be published

² J. R. Gord, R. J. Bemisii and B. S. Freiser, Inter. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 102(1990)115

³ 马晨生, 中科院大连化物所博士论文, 1995

$(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{NH}_3)_m$ 团簇的MPI研究

李连斌 王秀岩

(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)

氨分子与甲醇分子很容易形成含氢键的分子团簇，在超音速膨胀的条件下，它们都可以形成聚合数很大的团簇结构。Castleman等人曾详细研究了这两种分子团簇的MPI过程。测量到的信号主要是质子化的团簇离子 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 和 $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ ，以及较弱的 $(\text{NH}_3)_n^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ 。

我们用激光电离TOF质谱技术研究氨和甲醇分子形成团簇的MPI过程。在超音速膨胀条件下产生团簇，气源压力为1~2atm的气体经过喷嘴直径为0.15mm的脉冲阀进入束源室，形成含大量中性团簇的脉冲束，该脉冲束在电离区被脉冲激光电离，生成的离子经加速电场后在无场区飞行120cm，离子信号由MCP和500 MHz的瞬态记录仪测量。实验用的脉冲激光，为YAG激光的三倍频输出，光子能量约3.5eV，脉冲频率为5Hz。

在我们用10% NH_3 载带 CH_3OH 获得的质谱中，可以测量到较强的质子化的甲醇团簇离子 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1\sim 10$)，质子化的氨团簇离子 $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ ($m=1\sim 3$)，和一些强度较弱的质子化的二元团簇 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$ ($n=4\sim 10$)。其中， $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ， $n=1\sim 5$ 的五个峰高的比值约为：1:4.25:9.67:6.33:1.68，且 $n=3$ 为一明显的幻数结构。

为搞清以上三种质子化团簇中质子的来源，我们用 CH_3OD 代替 CH_3OH 做了相同的实验。从得到的质谱图中，同样可以看到较强的 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+$ 系列，该系列中的 D^+ 显然来自于甲醇分子的OD。也测量到结构为 $(\text{CH}_3\text{OD})_3\text{H}^+$ 的质子化团簇离子，其质子可能来源于 NH_3 或氘代甲醇中的甲基H原子。

在 NH_3 载带 CH_3OH 和 CH_3OD 谱图中，在质量数为31和32 分别有强度较大的信号，可能是 CH_3OH^+ 和 CH_3OD^+ 解离形成的。

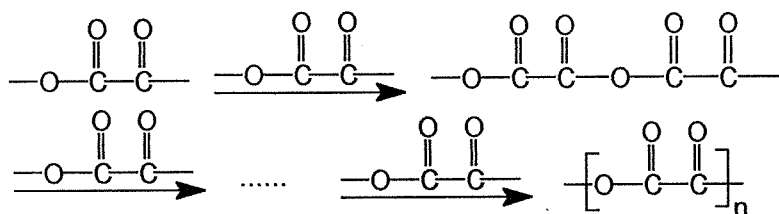
在 NH_3 载带 CH_3OD 的谱图中，可以探测到明显的 NH_3D^+ 峰以及强度约为前者三倍的 NH_2D_2^+ 峰，可能是团簇内离子分子反应形成的。

韩春英 郑卫军 刘剑波 高振

(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, 100080)

自从 1985 年 Kroto 和 Smalley 等人提出 C_{60} 和其它富勒烯的结构以来, 对碳团簇的研究就成为一个及其热门的课题, 但对于碳氧团簇的研究则较少。本实验以含有碳、氢、氧三种组成元素的草酸为样品靶, 在自行研制的串级飞行时间质谱仪上, 对激光溅射草酸所产生的碳氧团簇进行了研究。

实验结果表明, 草酸经激光溅射后得到了组成分别为 $(CO)_2(C_2O_3)_n$ 、 $(CO)_2O(C_2O_3)_n$ 、 $(CO)_2O_2(C_2O_3)_n$ ($n=0\sim 8$) 的系列碳氧团簇离子, 且 $(CO)_2O(C_2O_3)_n$ ($n=0, 1$ 除外) 具有较大的丰度 (如 fig.1 所示)。由此我们可以看出团簇的生长方式是缺少一个氧原子的草酸根基团即 $-C_2O_3-$ 的不断链接, 即



两端再连接上 $-CO$ 。团簇的生长是由于 $-C_2O_3-$ 的两端存在着悬键, 一旦 $-CO$ 将悬键饱和, $-C_2O_3-$ 就不再继续链接, 团簇的生长也就停止了。由产生的团簇我们可以看出, 激光气化样品并不都是原子化, 根据激光能量的不同, 样品气化的程度也不同。本实验所用激光是 Nd:YAG 激光的二倍频 (532nm), 能量密度为 $10^8 W/cm^2$, 在此激光能量下, 草酸链在溅射过程中未被完全破坏, 剩余的草酸链碎片 $-C_2O_3-$ 成为团簇的主要组成单元。而且, 我们推测 $(CO)_2O(C_2O_3)_n$ 具有较大的丰度是由于形成如右较对称的结构所致:

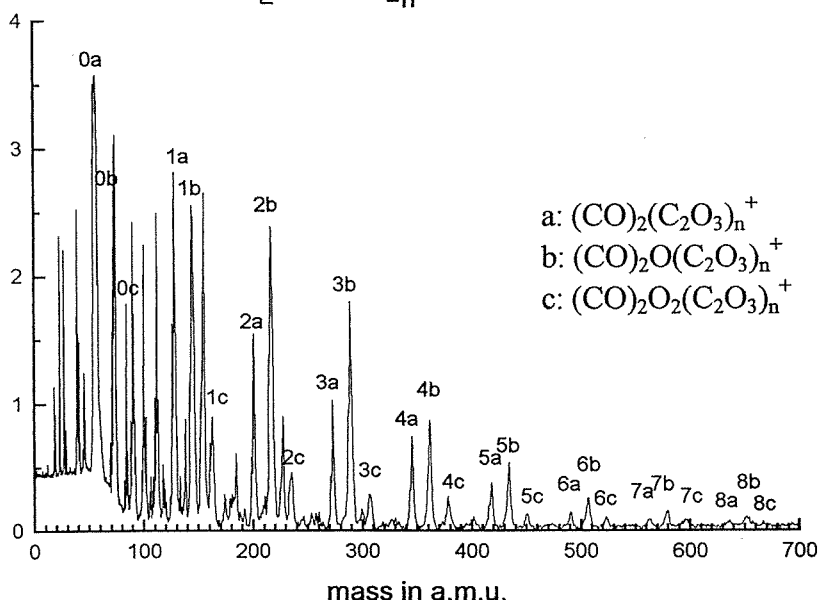
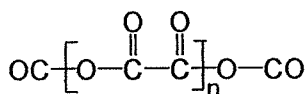


Fig.1 激光溅射草酸所产生的团簇离子的质谱

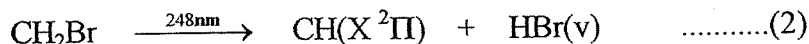
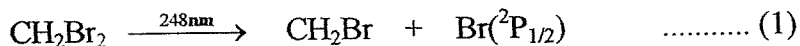
CH 自由基与 O₂ 反应的研究

李 强 毛文涛 苏红梅 朱起鹤 孔繁敖

(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 100080)

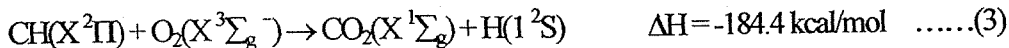
1. CH 自由基的产生

利用激光光解时间分辨傅里叶红外发射谱仪(TR - FTIR)研究了 CH₂Br₂ 在 248nm 的光解反应, 观察到光解产物 Br(²P_{1/2}→²P_{3/2})和 HBr(v≤3)的红外发射光谱, 其中产物 HBr 的光强指数为 1.9, 并获得 HBr 的振动布居和振动能量。据此我们认为 CH₂Br₂ 在 248 nm 双光子光解主要产生 CH(X²Π)自由基。



2. CH 自由基与 O₂ 的反应

CH 自由基与 O₂ 的反应存在如下两个反应通道:



利用激光光解时间分辨傅里叶红外发射谱仪(TR - FTIR)研究了 CH 自由基和 O₂ 的反应, 观测到高振动激发的 CO(v≤10)、CO₂(v₃≤8)和 OH 的红外发射信号。反应生成的 CO 有较高的振动温度(T_v=8300K)和振动能量(E_v=11.6kcal/mol), 依据体系反应后实验测得的 CO(v)和 CO₂(v₃)总的红外发射荧光面积(I)随时间的变化, 求得 CH 自由基与 O₂ 反应的速率常数 k=1.58 × 10⁻¹¹cm³.molec⁻¹.s⁻¹, 并对高振动激发 CO(v≤10)和 CO₂(v₃≤8)的生成机理进行了讨论。

王储记 肖赢胜 冉琴 陈从香 俞书勤 马兴孝²

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

用直流放电产生 CF_2 自由基, 在超声射流冷却下获得了 $\text{CF}_2 \tilde{A}^1 B_1 \leftarrow \tilde{X}^1 A_1$ 250 nm 附近的激光诱导荧光激发谱。对不同带系的 39 个振动带做了归属, 其中 23 个振动带是新标识的。澄清了前人对 $\text{CF}_2 \tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁的一些不能肯定的归属。对 K 结构分辨谱的近 100 个子带的分析, 从实验上确定了 $\text{CF}_2 \tilde{A}$ 态两个伸缩振动频率分别是 $\nu_1 = 1012.1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1180.2 \text{ cm}^{-1}$ 。并获得了一些新的分子常数。

关键词 射流冷却, CF_2 , 伸缩频率。

1

¹ 自然科学基金资助课题。

² 通讯联系人。

王储记** 肖迎胜 陈从香 俞书勤 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥, 230026)

摘要 测得了超声射流冷却下 SO_2 1A_2 - 1A_1 315-330 nm 范围激光诱导荧光激发谱, 获得了 7 个有明显 K 结构的 C 型跃迁的转动子带分辨谱, 并将近 70 个转动子带归属为 $(1,m,1)$ - $(0,0,0)$ 和 $(0,n,1)$ - $(0,0,0)$ ($4 \leq m \leq 7$, $8 \leq n \leq 10$) 的跃迁带系。光谱分析得到 SO_2 1A_2 - 1A_1 跃迁的带头 ν_{00} 、 1A_2 态弯曲振动频率 ν_2' 、非谐性常数 χ_{22}' 分别为 $27950(\pm 5)$ 、 $295(\pm 2)$ 、 $-4.69(\pm 0.65) \text{ cm}^{-1}$ 以及基态和激发态转动常数差 $(A-B)$ 。在此波段内未观测到属 1B_1 - 1A_1 的跃迁。 1A_2 振动分辨的无碰撞总荧光衰减呈单指数型。且能级系 $(1,m,1)$ 和 $(0,n,1)$ 的无碰撞总荧光寿命范围为 $9 \sim 14 \mu\text{s}$ 。

关键词 SO_2 , 射流光谱, 态寿命

1

联系人: 马兴孝。**王储记, 男, 博士研究生。

*国家自然科学基金资助课题。

Acousto-Optic Modulation LIF Spectra of the HCCl $\tilde{A}^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$ transitions *

Jingang Zhou, Mingsheng Zhan, Xiaojun Liu, Shikang Zhou

*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031*

Abstract

Near-infrared spectra of the transient free radical HCCl $\tilde{A}^1A''(020) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ and $\tilde{A}^1A''(010) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ transitions between 12500–14100 cm^{-1} were obtained using a combination of crossed molecular beam, acousto-optic modulation and laser induced fluorescence (LIF) techniques. HCCl radical was prepared by the reactions of F atoms with CH_3Cl molecules in a crossed molecular beam apparatus. The excited laser beam was provided by Ti: Sapphire ring laser (CR899-29), and was modulated at a frequency of 1KHz using an acousto-optic modulator (AOM). This laser beam was guided to the crossed center via a 30m optical fiber. The fluorescence was detected by a cooled photomultiplier tube and sent to a lock-in amplifier triggered by AOM. The and digitized signal was recorded and processed in a computer. The obtained LIF spectra have better signal-to-noise ratio and free from the impact of the chemiluminescence and other background optics signal.

Six major subbands were observed and assigned as $K_a=0 \leftarrow -1, 1 \leftarrow 0$, for HC^{35}Cl $\tilde{A}^1A''(020) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ and $K_a=0 \leftarrow -1, 1 \leftarrow 0, 1 \leftarrow 2, 2 \leftarrow 3$ HC^{35}Cl $\tilde{A}^1A''(010) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$. The band origin ν_{020} and ν_{010} were fit to 13153.45 cm^{-1} and 14009.3 cm^{-1} , the subbands origin also obtained, the bend vibrational interval ν_2 was deduced to be approximately 873 cm^{-1} .

Detail computer spectral simulation on the near-probate top C_s molecule was also developed. The simulation result fits to the experiment spectrum of HC^{35}Cl $\tilde{A}^1A''(020) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ and shows some irregular perturbations. It is proposed that the perturbations presumably comes from spin-orbit coupling between \tilde{a}^3A'' and \tilde{X}^1A' states, and Renner-Teller effect between \tilde{X}^1A' and \tilde{A}^1A'' states.

* Project supported by the NNSF and UNESCO.

流动反应器中电子激发态SO₂^{*}的形成

储焰南 吴成印 赵亚平 曹德兆 马兴孝

中科院安徽光机所激光光谱学研究开放实验室, 合肥 230031

SO₂不仅作为简单的三原子分子一直吸引了人们对它的光物理和光化学特性的研究, 而且它在大气化学^[1]中也起着非常重要的作用。为此, 我们最近在流动余辉装置上采用几种不同的亚稳态原子或分子激发方法成功地产生了电子激发态的SO₂^{*}。其中, 发现亚稳态Ar(³P_{2,0})+SO₂反应可用于流动余辉反应器中亚稳态SO₂(a³B₁)的制备。

亚稳态N₂(A)与SO₂反应中, 在典型压力为1 torr的条件下, 观察到了可分辨的SO₂(a³B₁→X¹A₁)跃迁辐射, 以及不可分辨的SO₂(B¹B₁→X¹A₁)跃迁发射谱。由于亚稳态N₂(A)的能量为6.2eV, 而SO—O键能为5.52eV, 因此, 存在着N₂(A)离解SO₂并产生SO和O的可能性, 这样, 电子激发态SO₂^{*}就有可能来自SO与O的复合过程^[2]。但是, 实验中, 当N₂(A)过量时, 我们并没有探测到N₂(A)与SO(X)经E—E能量转移后产生的电子激发态SO(A,B)^[3]的发射谱, 这表明电子激发态的SO₂^{*}直接来自N₂(A)与SO₂之间的E—E能量转移。

此外, 在我们进行的亚稳态Ar(³P_{2,0})+SO₂反应中, 除激发态SO(A,B)外, 首次观察到了SO₂(a³B₁)的发射谱, 结合K.T.Wu 等人^[4]的Ne(³P_{2,0})+SO₂反应结果(即, 产物中含有SO₂(a³B₁)), 并考虑到亚稳态Ar(³P_{2,0})和Ne(³P_{2,0})的能量(分别为11.7eV, 16.7 eV)相差较大, 我们认为在这两个反应中, 电子激发态SO₂(a³B₁)的形成机制可能包含着SO与O原子的再结合过程, 而不只是直接激发的E—E能量转移^[4]。在更高能量He(2³S)(19.8eV)与SO₂的反应中, 我们的确也观察到了SO₂(a³B₁)的发射谱, 这进一步证明了在流动反应器里, He(2³S)、Ne(³P_{2,0})、Ar(³P_{2,0})与SO₂反应中存在着SO与O复合形成SO₂^{*}的过程。

值得注意的是, Ar(³P_{2,0})+SO₂反应中, 当SO₂的加入量适当时, 我们获得了纯净的亚稳态SO₂(a³B₁)辐射谱, 由于SO₂(a³B₁)的辐射寿命长达8.8ms, 说明在流动余辉装置中, 通过这一方法可以方便地制备亚稳态的SO₂(a³B₁), 并能进行这种亚稳态三原子分子猝灭动力学的测量。

参考文献:

- [1] J.Heicklen, *Atmospheric Chemistry* (Academic, New York, 1976)
- [2] U.B.Pavanaja *et al.*, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 90(1994)825
- [3] D.Z.Cao *et al.*, *J.Phys.Chem.*, 92(1988)1169
- [4] K.T.Wu *et al.*, *Chem Phys.*, 68(1982)285

国家自然科学基金资助项目

CO高振动激发态向CO₂的传能研究

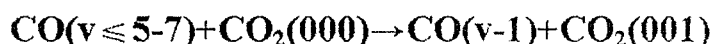
王宝山 顾月姝

(山东大学 化学系, 济南 250100)

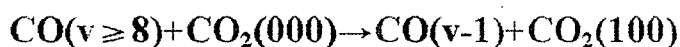
何勇 孔繁敖

(中科院化学所 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

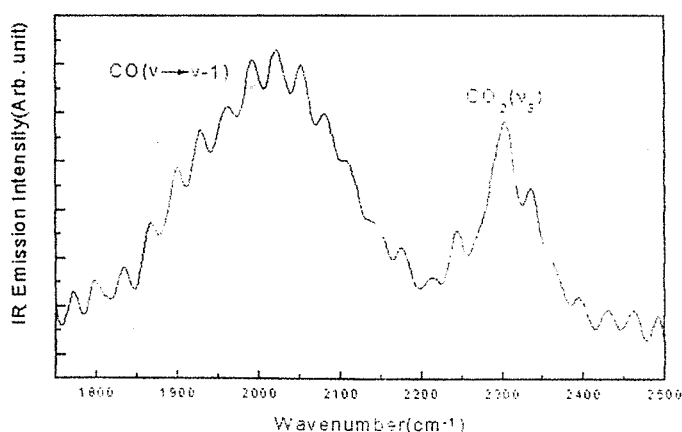
高振动激发态CO向CO₂的传能反应是火焰中重要的传热过程。我们用193nm激光光解CHBr₃, 并使其产物与O₂反应, 产生高振动激发态CO(v=1-10); 利用时间分辨富里叶红外发射光谱仪记录CO(v)在不同时刻的红外发射光谱。通过拟合光谱, 得到了不同时刻CO(v)的振动布居。根据单量子跃迁模型: $\text{CO}(v)+\text{CO}_2 \xrightarrow{k_v} \text{CO}(v-1)+\text{CO}_2$, CO(v)的弛豫微分方程组为 $dN_v/dt=(k_{v+1}N_{v+1}-k_vN_v)[\text{CO}_2]$, 再以微分-优化法求解此方程, 获得了CO(v=1-8)向CO₂的传能速率常数分别为: 5.7±0.1、5.9±0.1、5.3±0.2、3.4±0.2、2.4±0.3、2.2±0.4、2.0±0.4和1.8±0.6 (10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹)。实验中同时检测到传能受体分子CO₂反对称伸缩模ν₃的红外发光, 如图所示。经分析可知CO(v)向CO₂的传能是一双通道过程。对CO(v)的较低振动激发态, 主要传能通道为:



对CO(v)的较高振动激发态, 则以激发CO₂(ν₁)模的通道为主:



由于CO₂(ν₁)是非红外活性的, 不在红外光谱中出现。



CO高振动激发态向H₂O、C₂H₂的传能研究

王宝山 顾月姝

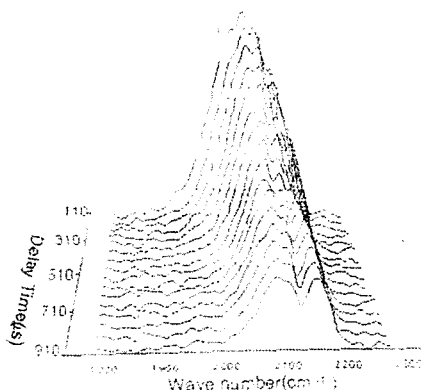
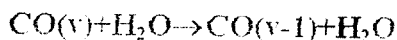
(山东大学 化学系, 济南 250100)

李强 毛文涛 孔繁放

(中科院化学所 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

含氢化合物的传能规律较为特殊。H₂O、C₂H₂都含有两个氢原子, 转动惯量小, V-R传能较快; 它们还容易和其它分子通过氢键、范德华力等相互作用形成络合物, 导致传能速率加快。至今还没有高振动激发态CO(v)向H₂O、C₂H₂传能的报道。

我们利用时间分辨富里叶红外发射光谱仪(TR-FTIR)研究了CO(v)向H₂O、C₂H₂的传能。记录了CO在不同时刻的红外发射光谱, 例如图所示。通过拟合光谱, 得到了不同时刻CO(v)的振动布居。根据单量子跃迁模型: $\text{CO}(v)+\text{M} \xrightarrow{k_v} \text{CO}(v-1)+\text{M}$, (M=H₂O、C₂H₂), CO(v)的弛豫微分方程组为 $dN_v/dt=(k_{v+1}N_{v+1}-k_vN_v)[M]$, 再以微分-优化法求解此方程, 获得了CO(v=1-8)向H₂O的传能速率常数 $k_{\text{CO-H}_2\text{O}}$ 分别为: 1.7 ± 0.1 , 3.4 ± 0.2 , 6.2 ± 0.4 , 8.0 ± 1.0 , 9.0 ± 2.0 , 12 ± 3 , 16 ± 4 和 18 ± 7 ; CO(v=1-3)向C₂H₂的传能速率常数 $k_{\text{CO-C}_2\text{H}_2}$ 分别为: 2.0 ± 0.1 , 6.0 ± 0.2 和 9.4 ± 0.8 ($10^{-13}\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$)。可以看出, 二者的传能速率常数要比正常值(约 $10^{-15}\sim 10^{-14}$)高1~2个数量级。 $k_{\text{CO-H}_2\text{O}}$ 、 $k_{\text{CO-C}_2\text{H}_2}$ 分别与CO振动量子数v的1.0、1.5次方成正比。实验没有观察到H₂O和C₂H₂的红外信号。经分析, CO(v)与H₂O、C₂H₂的v₂振动模是最可能的V-V传能通道。在碰撞传能过程中, 也可能形成了CO-H₂O、CO-C₂H₂二聚体络合物, 使传能速率大大加快。



氨分子在红外激光场中的多光子激发

潘陆宁

丁世良

(烟台大学应化系, 烟台, 264005) (山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

本文利用二次量子化方法和酉变换讨论NH₃分子在激光场中的多光子激发, 分子和外场均用量子理论处理。计算了分子的伸缩振动能谱, 跃迁几率随外场频率的变化以及随时间的变化。

首先写出系统的二次量子化形式的哈密顿算子, 其中场与分子的相互作用采用偶极近似。分子的键长和键角相互耦合在一起。为了将它们分开需寻找到适当的酉变换, 以及将哈密顿算子近似对角化。然后计算NH₃分子的伸缩振动能谱, 以能谱的实验数据来优化哈密顿算子中的有关待定系数, 使理论值与实验值相符。用优化后的哈密顿算子来讨论多光子过程所得结论当然是可靠的。所计算的跃迁几率的长时间平均值的结果如下: 单光子跃迁峰只有一个。它是由基态到第一频带中对称性为E的简并态跃迁产生的。双光子跃迁峰有两个, 在3300cm⁻¹处的那个是从基态到第二频带中能量较低而对称性为A₁的激发态的跃迁, 在3327 cm⁻¹处的一个峰代表从基态到第二频带中能量较低而对称性为E的简并态的跃迁。三光子跃迁峰有三个, 它们比双光子跃迁强度小10个数量级, 在3246cm⁻¹附近的峰代表从基态到第三频带中能量较低而对称性为A₁的激发态的三光子跃迁, 在3378cm⁻¹处的峰代表从基态到该频带中的能量较高而对称性为E的简并态的跃迁, 在3390cm⁻¹处的跃迁峰是从基态到第三频带中对称性为A₂激发态的跃迁。本文还讨论了各种跃迁几率随时间的变化, 它们代表分子与外场之间的能量交换情况。

参考文献:

1. Chang, J. Ding, S.L. Wyatt, R.E., J.Chem. Phys. 83(1985) 3244.
2. Ding, S. L. Pan, L. N., Deng, C. H., Sci. in China 33(1990) 1425.
3. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., Molecular Vibration (Mc Graw-Hill, New York, 1955).
4. Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure (D. Van Nostrand, New York, 1953).
5. Watson, I. A. Henry, B. R. Ross, I. G. Spectrochimica, Acta, 374 (1981) 857.

A High Rep. Rate Real Time Measurement of Cavity Ring Down Spectroscopy

Dongxu Dai, Fuge Sun, Lu Kang, Yukun Gu, Guohe Sha, Jinchun Xie

(State Key Lab of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 110, Dalian 116023, China)

Abstract:

The cavity ring down spectroscopy gains great sensitivity because of its multiple pass in the sample. Its generic difference from white cell and inner cavity methods is not only the long passlength, but rather its exponential decay signal. From Beer's law, we can directly link the absorbance α to the cavity ring down time τ by $\tau = 2L / c(\ln(R_1R_2)^{-1} - 2\alpha L)$. In principle, it is not subject to laser pulse-to-pulse power fluctuation and other noises by fitting out the τ at each ring down curve. In contrast to previous data acquisition methods, such as two gates of Boxcar on the curve, digital oscilloscope waveform average, and others, we take each individual ring down curve and fit out τ at each time. In order to fulfill this goal, we have managed the system to yield a smooth exponential curve at each time, so that we are able to do a reasonable fit. The next challenge is how to do this without sacrifice of rep. rate. We have utilized an old model Tektronix digitizer (7612D) to do the data acquisition, GPIB interface to transfer data, and Pentium166 PC to the processing job. The REP command in 7612D allows us to transfer data at a rate of 92Hz for a waveform of 8 bits, 2048 points. Therefore, we have set up a system capable of doing high rep. rate real-time cavity-ring-down spectroscopic measurement. We have used this system to record the overtone transition of H₂O, C₂H₂ and C₂HD in the visible region 582-665nm. The spectrum has demonstrated a detective limit of $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

用CRDS技术研究分子光谱和气相反应动力学¹

黄建华 杨何平 詹际平 韩克利 何国钟 楼南泉

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

Cavity-Ring-Down Spectroscopy (CRDS) 光谱是一种高灵敏度激光光谱新技术。自本世纪八十年代后期由A. O'Keefe 和 D.A.G. Deacon 发展起来后,[1] 由于其诸多的技术优点, 已成功地应用于许多光谱的测量, 特别是在自由基光谱和探测等方面取得了很大的成功.[2,3] 这一技术于1993年由美国Emory大学M.C. Lin教授首次用于反应动力学(kinetics)的研究,[4] 并测量了大分子苯自由基(C_6H_5)的光谱; 他们激光光解 C_6H_5NO 产生苯自由基, 用504.8nm 脉冲激光探测苯自由基, 成功地研究了一系列与苯自由基有关的化学反应, 测量了它们的绝对速率常数。

我们用自行设计研制的一套CRDS实验装置研究了CRDS在 $I_2 B^3\Pi(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 光谱中的首次应用情况, $I_2 B^3\Pi(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 光谱已有很多详细的研究, 本文的目的不是重复 $I_2 B^3\Pi(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 光谱测量, 而是对CRDS这一新的光谱方法进行探讨; 由于受激光线宽的限制, 我们只得到在500nm-520 nm 之间 ($B^3\Pi(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ $v''=0$) 的连续谱。另外, 根据CRDS原理, 利用衰荡时间可以测定镜子反射率, 据此我们通过波长扫描(495nm-520nm 间), 得出我们实验所用的这对反射镜在波长503-510nm 之间反射率最好。CRDS技术用于反应动力学(Kinetics)研究这是我们下一步实验要做的内容。

CRDS技术以其设备相对简单, 灵敏度高, 操作方便等优点, 在国际上已逐渐成为较普遍的光谱方法, 要得到较好的CRDS谱, 二个条件很关键, 一是镜子反射率要求很高(99.99%); 二是激光线宽一定要比物质吸收线宽小。CRDS应用于基元反应动力学, 原理和方法均较简单, 而数据可靠, 也已成为研究气相反应(特别是大分子自由基的反应)动力学(Kinetics)的一种行之有效的新方法。

参 考 文 献

- [1] O'Keefe, A. and Deacon, D.A.G. *Rev. Sci. Instrum.* 59,2544(1988).
- [2] Zalicki, P. and Zare, R.N., *J. Chem. Phys.* 107,2708(1995).
- [3] Romanini, R. and Lehmann, K.K. *J. Chem. Phys.* (1993).
- [4] Yu, T. and Lin, M.C., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4371(1993).

¹ 国家自然科学基金和攀登计划资助课题

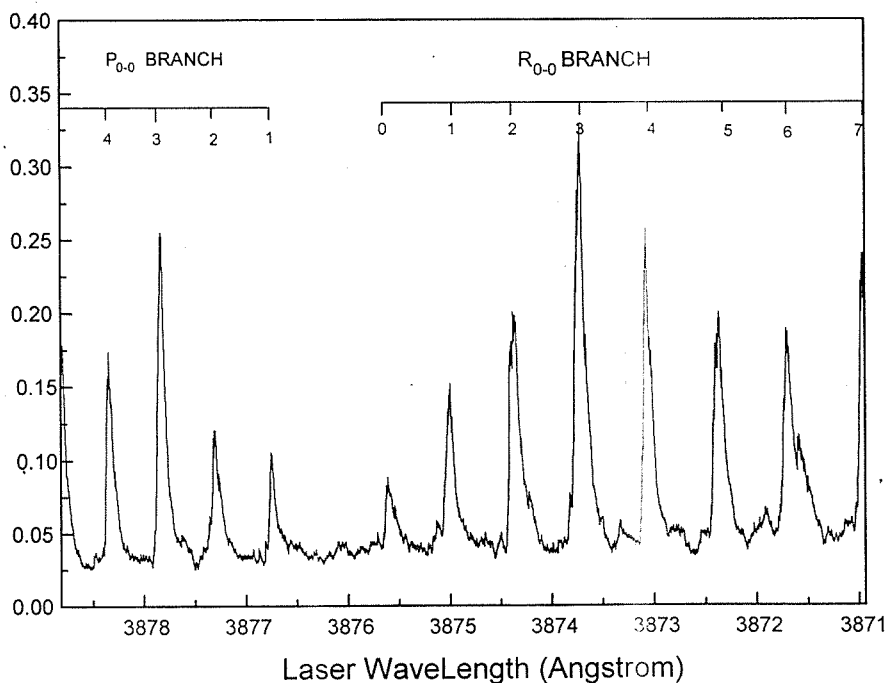
直流冷阴极放电制备CN自由基束源及其LIF探测

谭晓峰 董峰 陈宏 李学初

(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)

分子束条件下, 利用 CH_3CN 直流放电制得超音速膨胀冷却的CN自由基源。实验中采用筒状冷阴极, 置于喷嘴和skimmer之间, 有效地防止了喷嘴和skimmer的结炭堵塞问题。因CN的 $\text{B}^2\Sigma$ 寿命很短(70ns), LIF探测受到激光散射光的严重干扰, 使光子计数器无法工作, 我们在实验中利用散射光及LIF荧光的偏振特性使用偏振片将散射光衰减近两个量级而只将LIF信号衰减一半左右, 非常有效地避免了光子计数中光电倍增管的“Paralyze”和“Pileup”, 大幅度提高了LIF的信噪比。并对这种方法使LIF光谱产生的改变从理论上进行了计算, 给出了相应的转动线强度因子。

由于束中的CN自由基浓度低, 寿命短, 在较强激光散射光存在下不能直接进行模拟量测量。我们利用脉冲光子计数和偏振技术避开散射光的干扰。下图给出了 $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma, v')$ 的部分激光激发谱。



The partial laser excitation spectrum of $\text{CN}(\text{X})$ produced by DC discharge of CH_3CN in molecular beam conditions

碱土金属二聚体的新谱带

詹际平 韩克利 何国钟 楼南泉

(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)

在分子束反应装置上, 用激光诱导荧光方法, 发现了碱土金属二聚体 Ca_2 , Sr_2 , Ba_2 的新谱带。光谱范围在相应的金属原子的第一个 $nsnp^1P$ 激发态到基态跃迁的共振线的两翼, 谱线间隔比已知的相应二聚体分子的振动线间隔小, 而比其转动线间隔大。实验结果表明, 碱土金属的二聚体是在激光激发的同时或之后产生的。新谱带与形成二聚体的两个原子之间的远程相互作用有关, 其形成的具体原因尚在探讨中。

1P 态碱土金属原子在束中的碰撞诱导磁量子态跃迁

詹际平, 邓伟侨, Victor Wei-keh Wu, 韩克利, 何国钟, 楼南泉

(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)

在分子束反应装置上, 用偏振激光制备 1P 态原子, 通过观测其时间演化的偏振荧光, 研究其碰撞诱导的磁量子态间的跃迁过程, 测量了碰撞诱导磁量子态间跃迁的速率常数。实验发现, 由 $m=\pm 1$ 态到 $m=0$ 态跃迁的正逆过程, 其速率常数并不相同, 这一结果与细致平衡原理不符合。其原因可能与过渡态分子的形成有关。

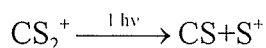
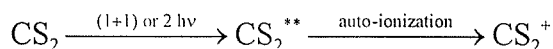
230-240nm 波段 CS₂ 分子的 REMPI 光谱研究

张立敏 陈军 戴静华 王储记 章弢 陈从香 马兴孝

(中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要:

在 230-240nm 波段用时间飞行 (TOF) 质谱和共振增强多光子电离 (REMPI) 方法测量了 CS₂ 分子的分质量光谱。实验结果表明: 在此波段有丰富度的 CS₂⁺和 S⁺离子生成, 它们有相似的宽带谱峰结构。相比之下, 只有很少的 CS⁺和 C⁺离子生成。上述结果反映了各种离子有着不同的生成通道。初步的分析表明, 230-240nm 波段的双光子能量已经超过 CS₂ 分子的离化阈值 (10.1eV), 而单光子的能量处在 CS₂⁺→CS+S⁺之上和 CS₂⁺→CS⁺+S 之下, 由此推断, CS₂⁺和 S⁺离子的生成可能是经由如下通道:



这里, CS₂^{**}代表的 CS₂ 超激发态, CS₂⁺和 S⁺离子的宽带谱峰结构可能反映了超激发态的 CS₂^{**}的振动自离化结构或 CS₂ 分子的高束缚电子态和连续电子态的能级交叉。进一步的研究正在进行之中。

关键词: CS₂ 分子, 共振增强多光子电离, 光谱

1,4-二氧六环的光电离解离*

邹鹏 吴国胜 陈文武 杨达林¹

(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 100080)

盛六四 武国华 叶为全 张允武

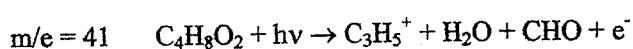
(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

实验是在合肥国家同步辐射实验室光化学站完成。采用同步辐射光源、飞行时间质谱和分子束方法研究了 1,4-二氧六环的光电离解离过程。

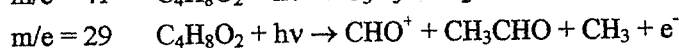
实验装置在以前的文献^[1]中已有了详细介绍。此处不再赘述。1,4-二氧六环在真空紫外光的作用下发生光电离解离, 生成母体分子离子 ($m/e = 88$) 和大量的碎片离子 ($m/e = 87, 58, 57, 45, 44, 43, 38, 30, 29, 28$) 和中性碎片。相对强度最大的峰为 $m/e = 28$ 。通过扫描波长并记录离子信号的强度变化, 得到离子产物的光电离效率曲线。由出现势 (见表) 计算出产物的生成焓。并在此基础上分析了 $m/e = 28, 29, 41$ 等离子碎片的解离通道以及离子碎片的可能结构。

1,4-二氧六环同步辐射光电离解离离子碎片出现势

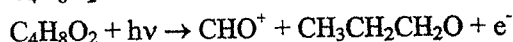
m/e	88	87	58	57	41	29	28
A.P.(eV)	9.39	9.43	10.8	11.4	11.1	11.7	11.8
ref. ^[2] (eV)	9.19		10.56	11.20		11.60	11.90



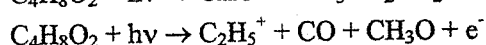
$$\Delta_f H^0 = 958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



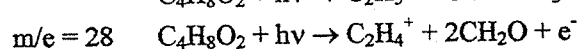
$$\Delta_f H^0 = 831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^0 = 815 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



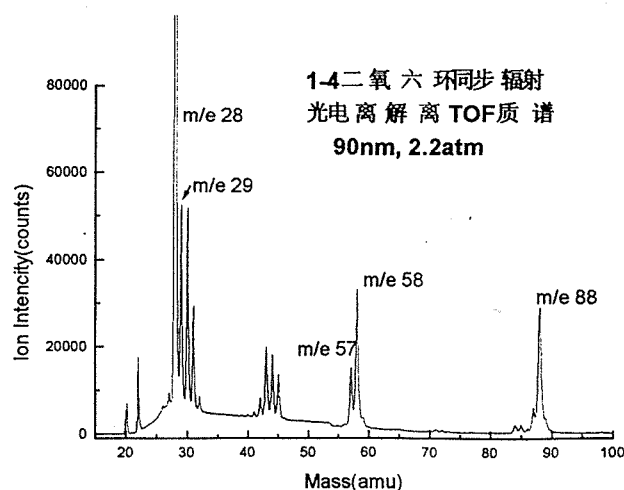
$$\Delta_f H^0 = 936 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^0 = 1038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应式中出现的 $C_3H_5^+$ 、

$CH_3CH_2CH_2O$ 来自重排反应。因为 1,4-二氧六环不存在连续三个碳原子相连的结构片断。这与 Maria L. Fraser-Monteiro 等人的结论不一致^[1]。他们认为 1,4-二氧六环的光电离解离过程中不发生重排反应。这是因为他们只着重分析了 $m/e = 58, 57, 45, 44$ 等的结构和解离通道。而这几种离子产物不需要通过重排反应就可以得到。



¹ 联系人: 杨达林。* 国家自然科学基金和国家同步辐射实验室开放基金资助项目

[1] Yunwu Z. *Synchron News*, 1988, 1(5): 12

[2] Maria L F, Luis Frser-Monteiro, James J B, et al. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(5): 739

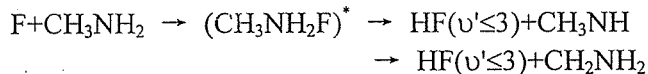
氟原子与胺类分子反应的动力学研究*

柳晓军 周金刚 周士康

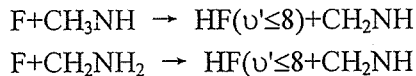
(中科院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放室, 合肥230031)

在交叉分子束装置上用化学发光方法对氟原子与胺类分子如甲胺、乙胺、正丙胺及正丁胺的反应进行了系统研究。四个反应的化学发光谱都出现了HF(3,0)和HF(4,0)(5,1)(6,2)(7,3)(8,4)基电子态泛频跃迁光谱及HCF(A-X)弯曲模振动(0,ν',0)→(0,0,0)跃迁光谱。在较高压力条件下, 388nm处出现一强峰, 相应地在550-860nm之间也出现了很强的一系列信号峰, 并掩盖了HF(Δν=4)泛频振动带, 我们将388nm处峰归属为CN(A→X)跃迁, 550-860nm间光谱归属为CN(B→X)跃迁。对甲胺反应中的CN(A,B)态的相对振动布居计算发现, 随着振动量子数的增加, 布居数迅速减小, 为一统计分布。实验中还观察到CN光谱随反应物分子量的增大而呈减弱趋势。在高压条件下, 除氟原子与甲胺的反应外, 其它反应光谱在430nm还出现了一强的光谱信号, 并且该信号随乙胺、丙胺、丁胺的顺序增强。将该信号进行单色仪慢扫描后将其归属为CH(A→X)跃迁。

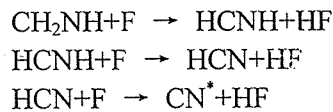
高真空条件下观察到的HF(3,0)来自初级反应, 该产物经历了一中间复合物过程:



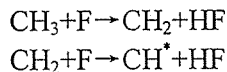
HF(ν'≤8)主要来自次级过程:



CN(A,B)则是多级过程产物, 它来源于反应的逐级脱氢过程。CN信号随压力增大而增强, 随反应物分子量增大而减弱很好地解释了这一点。以甲胺为例, 反应通道为:

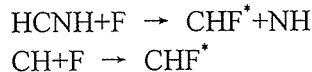


CH是由于F原子与弱C-C键断裂析出的CH₃基团发生反应所致,



随胺分子中碳链的增长, 其C-C键越来越容易断裂, 这导致了CH信号随反应物分子量增大而逐渐增强的趋势。

HCF也为多级过程产物, 其可能生成途径为:



* 国家自然科学基金资助项目

碰撞参量和碰撞能量对化学反应的影响

蔡继业 王繁

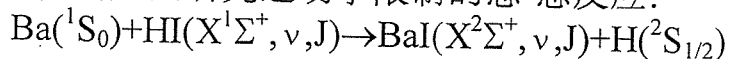
(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

Kostas Kalogerakis, Richard N. Zare
Zarelab, Stanford University, CA94305-5080

摘 要

原子和分子接近到什么距离时发生化学反应? 它们接近时多大的碰撞能量最易发生化学反应? 要回答这些问题, 需测量反应分子的碰撞参量以及反应分子在不同的平动速度下进行碰撞的反应截面。

本文报导化学物理领域“最复杂的实验”之一, 碰撞参量和碰撞能量对化学反应影响的研究。通过交叉分子束与高分辨、高稳定的激光光谱方法研究运动学限制的态-态反应:



测得了在 Ba 与 HI 的相对运动速度从 850 米/秒变化到 1300 米/秒范围时, 产物 BaI $v=0,1,2$ 振动态的转动分布, 得到了碰撞参量对平动速度的依赖关系。如对于 BaI $v=0$ 振动态, 碰撞参量极大值从 4.50Å 变为 3.90Å, 碰撞参量的不透明函数为截去头的高斯函数, 较小的碰撞参量产生较高振动态, 但较低的转动态。如相对运动速度为 940 米/秒时, BaI $v=0,1,2$ 的碰撞参量极大值分别为 4.60Å, 4.53Å, 4.46Å。

该反应的态-态反应截面随着碰撞能量的变化而变化。当 Ba 与 HI 的相对运动速度从 850 米/秒变化到 1300 米/秒时, 反应截面先增大, 达到极大值后逐步减小。在相对运动速度为 1100 米/秒时, 反应截面有一极大值。在较低相对运动速度时反应截面的变化趋势, 展现了反应有一能垒。

该种有能垒的反应, 其态-态反应截面具有普遍性, 即反应截面随反应物碰撞能量的增大而增大, 达到一个极大值后再逐步减小。我们对原有的 Levine 和 Bernstein 的中心线模型(Line-of-Center)进行改进, 提出的理论模型很好地解释了实验结果。同时, 对反应的机理也进行了讨论。

Mechanisms of Populating Electronically Excited CN in Reactions of F and N atoms with Halomethanes *

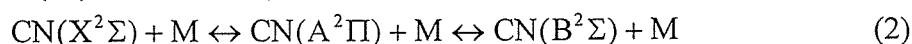
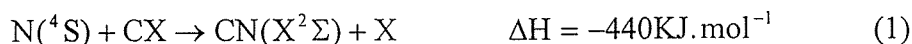
Jingang Zhou, Mingsheng Zhan, Xiaojun Liu, Shikang Zhou
*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031*

Abstract

The visible chemiluminescence produced by the reactions of CH_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) with F and N atoms was obtained in a crossed molecular beam apparatus under multi-collision conditions. More than thirty bands degraded to red between 440–855nm and four bands degraded to violet within 380–390nm were assigned to vibronic transitions $\text{CN}(\text{A}\rightarrow\text{X}, \Delta v=2,3,4,5,6)$ and $\text{CN}(\text{B}\rightarrow\text{X}, \Delta v=0)$, respectively. The rotational resolved spectrum near 866nm was ascribed to overtone transition $\text{HF}(3,0)$, which thermal temperature was fit to 480K. The intensity analyses indicate that the absolute emission intensity enhance with the growing of the central pressure from 40 to 160Pa, while the relative intensity of $\text{HF}(3,0)$ and CN violet system bands normalized to CN red system bands have a exponent decay and a quasi-linear increment tendency, respectively.

The dynamics discussion shows that the CN radicals come from high-exothermic reactions of the ground N atom with the halocarbon radicals CX, which derive from the primary reaction between active F atom with CH_3X molecule. Since the reactants should suffer several to twenty times collisions within detection area, so the collision transform between three CN electronic states must exist.

Intensity measurement shows that there is a non-statistical vibronic distribution with a population maximum at $v=7$ in CN ($\text{A}^2\Pi, v=2-15$) states, and a near statistical distribution in CN($\text{B}^2\Sigma, v=0-3$) states. These population fit to the distribution P_2 and P_2' . The crossing of CN potential curves at the $\text{A}^2\Pi v=7$ level between $\text{A}^2\Pi$ and $\text{X}^2\Sigma$ states accounts for the P_2 distribution. Since the potential curve of the $\text{A}^2\Pi$ state lies below that of the $\text{X}^2\Sigma$ state when $v>7$, the reactions (1) and (2) would be expected to generate CN($\text{A}^2\Pi$) particularly in the vibronic level $v=7$. The P_2' distribution is due to the mixing wavefunction of perturbed rotational states in the $\text{B}^2\Sigma v=0$ level with the $\text{A}^2\Pi v=10$ level.



* Project supported by the NNSF and UNESCO.

李 强 李红志 毛文涛 苏红梅 朱起鹤 孔繁敦

(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 100080)

运用时间分辨傅里叶红外发射光谱仪 (TR - FTIR) 研究了 2,3 - 丁二酮和草酰氯在 193 nm 和 248 nm 的光解反应, 获得了振动激发的光解产物 CO 的红外发射信号, 拟合出新生 CO($v, X^1\Sigma^+$) 的振动布居, 从而获得该产物的振、转能量, 并由此提出了 2,3 - 丁二酮和草酰氯在紫外的光解机理。

1. 2,3 - 丁二酮和草酰氯在 193 nm 和 248 nm 的光解

2,3 - 丁二酮在 193nm 和 248nm 的光解产物 CO 的光强指数分别为 1.0 和 1.9, 这说明 2,3 - 丁二酮在 193nm 激光波长的光解是单光子解离过程, 而在 248nm 激光波长的光解是双光子解离过程。草酰氯在 193nm 和 248nm 的光解产物 CO 的光强指数均为 0.9, 这说明草酰氯在上述两个激光波长的光解是单光子解离过程。两者光解产物 CO 的转动温度、转动能量、振动温度、振动能量和振动布居数见表 1。

表 1 (CH₃CO)₂ 和 (ClCO)₂ 在 193nm 和 248nm 光解产物 CO(v) 的转动温度、转动能量、振动能量、振动温度和振动布居数的比较

母体分子	(CH ₃ CO) ₂		(ClCO) ₂	
	193 nm	248 nm	193 nm	248 nm
转动温度(K)	2300	-	2200	2000
转动能量(kcal/mol)	4.6	-	4.4	4.0
振动温度(K)	2500±200	6600±300	5500±200	3500±200
振动能量(kcal/mol)	2.4±0.2	8.9±0.9	7.1±0.4	3.5±0.4
振动布居数	1.00±0.03/0.30±	1.00±0.06/0.52±	1.00±0.03/0.52±	1.00±0.03/0.48±
($v=1/2/3/4/5/6/7$)	0.03/0.10±0.02	0.04/0.35±0.03/ 0.21±0.02/0.11± 0.02/0.08±0.01/ 0.09±0.01	0.02/0.27±0.02/ 0.23±0.01/0.10± 0.01/0.04±0.01	0.02/0.10±0.01/ 0.30±0.10

2. 2,3 - 丁二酮和草酰氯紫外光解机理

依据(CH₃CO)₂ 和(ClCO)₂ 在 193nm 和 248nm 的光解产物 CO 的能量分析, 我们认为两个化合物光解过程的第一步都是共轭双键中的 C - C 键先断裂, 生成 CH₃CO 或 ClCO 自由基。由于 CH₃CO 自由基解离过程需克服 18kcal/mol 的势垒; 而 ClCO 自由基的解离没有势垒, 仅需 6.2kcal/mol 的解离能, 这样就导致 CH₃CO 和 ClCO 第二步解离过程的不同。

193nm 光解(CH₃CO)₂ 产生的 CH₃CO 自由基有足够的内能克服其解离所需的势垒而发生解离反应, 生成较低振动激发的 CO($v\leq 3$); 而 248nm 光解(CH₃CO)₂ 产生的 CH₃CO 自由基没有足够的内能克服其解离所需的势垒, 但它能再吸收一个 248nm 光子跃迁到 B 2A' 态后解离, 生成高振动激发的 CO($v\leq 7$)。

193nm 和 248nm 光解(ClCO)₂ 产生的 ClCO 自由基均有足够的内能克服其解离所需的 6.2kcal/mol 的解离能, 因可资用能不同分别产生振动激发 $v\leq 6$ 和 $v\leq 4$ 的光解产物 CO。

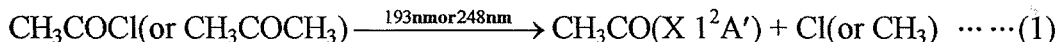
乙酰基(CH₃CO)的电子激发态和 Norrish I 反应

李 强 毛文涛 李红志 苏红梅 朱起鹤 孔繁教

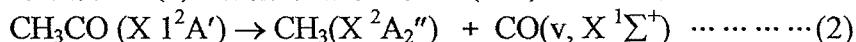
(中国科学院化学研究所 分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

对 CH₃CO 自由基的基态(X¹A')和激发态及含乙酰基化合物的 Norrish I 反应进行了理论和实验研究。通过采用 MRSDCI 和 MP2 方法计算, 获得了 CH₃CO 自由基的四个电子激发态分别为 A¹2A'', B²2A', C³2A', D²2A'', 从基电子态跃迁至四个电子激发态的垂直激发能分别为 60.0、113.0、154.5 和 161.4 kcal/mol。基态和第一电子激发态的势能曲线表明, 基态 CH₃CO 自由基很容易解离(解离势垒为 18.0kcal/mol), 而第一电子激发态是束缚态。由于计算方法所限无法确定第二电子激发态是否是束缚态。

运用时间分辨付里叶红外光谱仪(TR-FTIR)分别研究了 CH₃CO 自由基的热解和光解反应, 观察到初生产物 CO(v)的红外发射光谱。当乙酰氯和丙酮吸收 193nm 或 248nm 光子后, 都会发生α-键断裂(Norrish I 型)的裂解反应, 产生基电子态乙酰基:



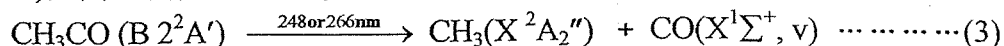
在 193nm 发生光解反应(1)后分配给 CH₃CO 自由基的内能已远远超过其解离势垒(18kcal/mol), 因此光解产生的 CH₃CO 自由基是“热”振动的, 绝大部分很快发生热解反应(2)生成振动激发的 CO(v≤4)。



在 248nm 发生光解反应(1)后生成的 CH₃CO 自由基是“冷”的, 其中只有少部分自发解离产生基振动态的 CO。当用低功率密度的 248nm 激光(80mj, 1.5 Mw/cm²)光解丙酮时, 没有观测到振动激发 CO 的红外发射谱, 由此用该方法可以产生一定量的基态乙酰基。

为了证实 CH₃CO 自由基的第一电子态(A¹2A'')是束缚态, 我们先用低功率密度的 248nm 激光光解丙酮以产生基态乙酰基(X¹2A')。延迟 100ns 后引入 532nm 激光, 该激光能量恰能将 CH₃CO 激发到第一电子激发态, 实验没有观测到振动激发 CO 的红外发射信号, 这说明实验结果与 CH₃CO 第一激发态(A¹2A'')是束缚态的理论预言一致。

为了对第二电子激发态进行实验研究, 我们首先用 248 nm 激光光解丙酮以获得基态的 CH₃CO, 然后用 248 nm 或 266 nm 的光子将 CH₃CO 激励至 B 态(B²2A'←X¹2A')。单独用 266 nm 激光(20 mJ, 150 Mw/cm²)或低功率密度的 248nm 激光(80mJ, 1.5 Mw/cm²)光解丙酮时, 没有观测到振动激发 CO 的红外发射信号。然而, 在保持 248 nm 激光的功率密度不变的情况下, 延迟 100 ns 后引入 266nm 激光, 在 1900 - 2200 cm⁻¹波数范围内观测到 CO 的红外发射。当将 248nm 激光略加聚焦并增加激光能量, 以提高其功率密度, 也可观测到 CO 的红外发射谱(248nm 激光功率密度为 250Mw/cm²)。当 248 nm 激光功率密度在 125Mw/cm²至 275Mw/cm² 范围内变化时, 光解产物 CO 的光强指数为 2.0±0.1。以上事实都说明所观测到的 CO 是光解丙酮的双光子产物: 首先丙酮吸收一个 248nm 的光子发生光解反应(1)产生基电子态的乙酰基(X¹2A'), 后者再吸收一个 248nm 或 266nm 光子跃迁到 B²2A'态, 最后, B 态的 CH₃CO 解离生成高振动激发的 CO(v≤8)。因此我们认为 CH₃CO 的第二激发态是预解离态。



Mn/S 原子团簇正负离子的形成与激光裂解

刘鹏, 刘建波, 高振

(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 100080)

摘要

在锰硫二元团簇正离子初步研究的基础上, 对锰硫团簇正负离子的组份进行了全面的研究, 并对锰硫团簇正离子进行了 248nm 和 532nm 的光解离的研究, 得到了其光解规律, 并对其结构进行了较深入的探讨。研究得到了以下结果:

(1) 锰硫团簇正离子的最稳定组份为 $(\text{MnS})_n^+$, 而负离子的最稳定组份为 $(\text{MnS})_n\text{S}^-$ 。

(2) 对于锰硫团簇正离子的 248nm 激光光解表明, 光解通道较大产物的组份与一级谱中观察到的强峰组份相一致。

(3) 由 248nm 和 532nm 激光光解结果判断, Mn/S 团簇的光解可能是一步和多步相混和的解离过程。

(4) 由光解判断, 小的 $(\text{MnS})_n^+$ 团簇 ($n < 13$) 和较大 $(\text{MnS})_n^+$ 团簇 ($n > 13$) 有完全不同的结构。

(5) 较大 $(\text{MnS})_n^+$ ($n > 13$) 团簇可能是以 Mn-S 为结构单元, 单元内的 Mn 和 S 的键合要强于单元之间的键合。

关键词: 团簇 正负离子 组份 光解 解离过程 结构

用飞秒激光研究分子激发态的超快过程

王朝晖 孙亚 袁庆华 朱起鹤 孔繁敖

(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 100080)

我们发展出“飞秒时间分辨荧光凹陷(Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Depletion, 简称 fs TR-FD)”的探测方法。用以研究了一系列的溶液体系, 通过分析、拟合得到了这些分子超快过程的时间常数。

飞秒时间分辨荧光凹陷探测法的原理是, 用一束飞秒激光激发分子到电子激发态, 并产生荧光; 经一段时间延迟, 另一束飞秒激光作用于激发态分子, 通过受激发射、双光子吸收等过程, 扰动激发态的布居, 从而造成荧光强度减弱。记录荧光强度随两束飞秒激光脉冲之间延迟时间的变化, 就可以得到分子激发态超快过程的信息。我们用该法研究了下列体系:

(1) 溶液中的染料分子 — 单一势能面体系

测得了 LDS698、LDS71、LDSS765 和 LDS821 等分子的飞秒时间分辨荧光凹陷谱, 拟合得到了它们振动弛豫和溶剂化过程的时间常数。并初步探讨了不同溶剂对弛豫和溶剂化的影响;

(2) 简单卟啉、酞菁衍生物 — 交叉势能面体系 I

分别测量了四苯基卟啉、四特丁基酞菁和硝基三特丁基酞菁分子的飞秒时间分辨荧光凹陷谱。通过分析其能级结构和时间分辨谱的特征, 得到这些分子 S_2 态到 S_1 态的超快内转换过程的特征时间在几十飞秒的量级;

(3) 含金属核的酞菁锌衍生物 — 交叉势能面体系 II

测量了四特丁基酞菁锌和四丙氧基酞菁锌分子的飞秒时间分辨荧光凹陷谱。得到它们 S_2 到 S_1 态内转换特征时间在几十飞秒量级。同时拟合出这些分子在 S_1 态的振动弛豫时间常数分别为 13.4ps 和 7.6ps。

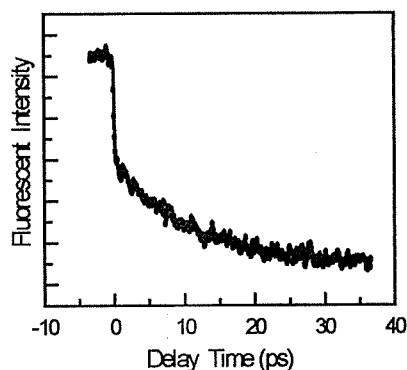


图1 染料分子典型时间分辨荧光凹陷谱

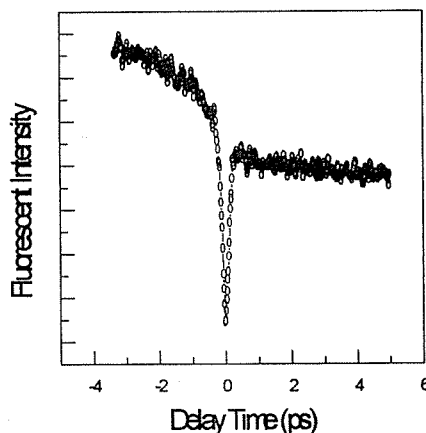


图2 酞菁分子的典型时间分辨荧光凹陷谱

何勇 熊轶嘉 王朝晖 朱起鹤 孔繁敦

(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 100080)

染料等大的有机分子电子激发态的振动弛豫, 在光化学反应, 光诱导电子转移, 视觉以及光合作用等研究领域, 都是一个中心课题。我们采用微扰密度矩阵和瞬态线性极化率理论, 自编计算机程序, 模拟了测量的液相染料分子受激辐射(SEP)荧光凹陷谱, 研究了电子激发态的超快振动弛豫和溶剂化过程。初步定量地确定了分子 S_1 与 S_0 态间的 Huang-Rhys 因子, 激发态的超快振动弛豫速率以及溶剂化常数。

1. 理论模拟方法

非相干的瞬态受激辐射强度为

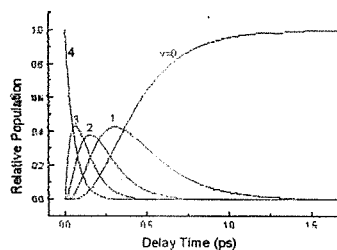
$$I(\omega_{pr}, \tau) = C_0 \sum_{v=0}^{v_m} \rho_{v,v}(\tau) B_{v,v}(\omega_{pr}, \tau) \quad (1)$$

其中, C_0 为归一化系数, $\rho_{v,v}$ 表示分子的密度矩阵, $B_{v,v}$ 表示受激辐射效率系数, ω_{pr} 是探测激光脉冲的中心频率, τ 是泵浦脉冲与探测脉冲之间的相对延时, 求和遍及 S_1 态从 $v=v_m$ 到 $v=0$ 的所有振动能级。把 $I(\omega_{pr}, \tau)$ 与仪器时间分辨响应函数 $C(t)$ 做卷积, 就能得到测量的信号, 即

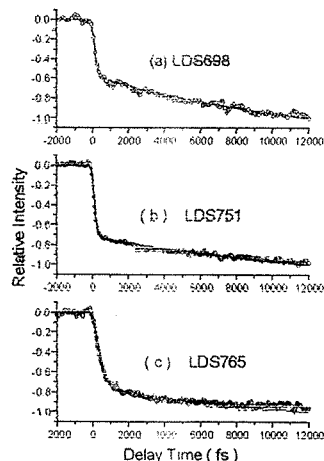
$$S(\omega_{pr}, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t) I(\omega_{pr}, \tau-t) dt \quad (2)$$

2. 结果

右图表示 LDS698 染料分子 S_1 态各振动态的布居随时间的变化。假定最初在振动态 $v=4$ 的布居数为 1, 大约 1ps 后, 振动弛豫完成, 粒子全部布居到 $v=0$ 的振动态上。



右图为液相 LDS698, LDS751 和 LDS765 染料分子的受激辐射荧光凹陷谱。空心圆“o”和实线“—”分别表示实验上所观测到的和理论模拟的谱。我们确认最前面的平台表示没有 SEP 发生, 中间快速衰减的信号反映了激发态的超快振动弛豫, 后面的慢变化来源于激发态的溶剂化效应。



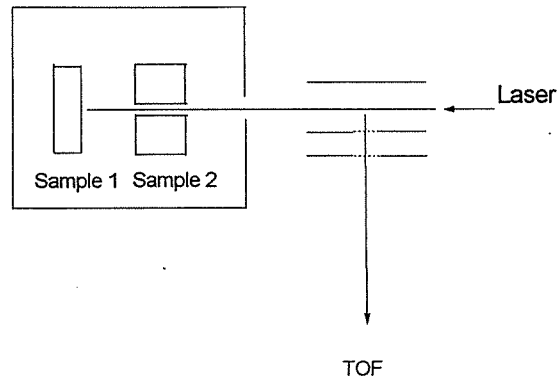
激光串级溅射反应装置 — 一种新装置的设计、工作原理及实验结果

刘鹏, 郑为军, 高振

(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 100080)

摘要

本文报道了一种研究团簇反应的新装置—激光串级溅射反应装置(如右图所示), 论述了该装置的结构和工作原理。利用这一装置研究了银与硫团簇的反应。如图所示, 样品 1 是银(纯度>99%), 样品 2 是沉降硫(纯度 > 99%), 溅射激光为



Laser double ablation reactor

Nd:YAG 激光的二倍频(532nm)。由飞行时间质谱可知, 所得到的反应产物主要为 AgS_4^+ , AgS_8^+ , AgS_{12}^+ 和 AgS_{16}^+ 。这一实验结果是与银硫混合样品被激光溅射所得到的飞行时间质谱是完全不同的。实验表明, 银硫混合样品被激光溅射后所形成的团簇主要组份为 $\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{S})_n$ 和 $\text{Ag}_3^+(\text{Ag}_2\text{S})_{n-1}$ ($n=1\sim 9$), 并没有 AgS_8^+ , AgS_{12}^+ 和 AgS_{16}^+ 等谱峰。这反映了气化成簇和簇与簇之间反应的本质区别。与用 FTICR 得到的银和硫团簇的反应结果相比, 证明了用该装置研究团簇反应的有效性。

关键词: 激光串级溅射 反应 装置

脉冲激光沉积Ta₂O₅薄膜及其烧蚀过程动力学研究*

傅正文 周鸣飞 韩镇辉 秦启宗
(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

采用脉冲激光沉积法(PLD), 在O₂环境气氛下制备了Ta₂O₅介电薄膜, 测定了沉积薄膜的化学组成和电学性能。为了了解激光烧蚀条件对沉积薄膜性能的影响, 采用角分辨飞行时间质谱和光学发光光谱法研究了激光烧蚀产生的羽状物组成和特性, 以及反应性环境气体对烧蚀沉积过程的影响。

采用四极质谱测得的脉冲532nm和355nm 激光烧蚀Ta₂O₅的主要产物有: Ta, TaO, TaO₂以及Ta⁺, TaO⁺等。对主要烧蚀产物的飞行时间谱(TOF)用多组分带质心速度的Maxwell-Boltzmann分布进行了拟合和分析, 中性产物的空间角分布可以用 $a\cos\theta+(1-a)\cos^n\theta$ 函数拟合。

在O₂气氛下脉冲激光烧蚀Ta₂O₅的发光光谱主要可归属为激发态Ta, Ta⁺和TaO的发光。在较高的O₂气压力条件下, 对TaO*的时间和空间分辨发光测量结果显示TaO*的光学飞行时间谱呈双峰结构, 表明产生TaO*存在两种不同的通道: 一是来自于烧蚀产生的TaO分子经电子碰撞激发产生, 而另一是来自于烧蚀产生的Ta原子和O₂分子的气相反应。在O₂气氛中, 测定了TaO*分子发光特性随O₂气压, 离靶表面距离和激光能量密度的变化关系, 并且可用激波模型(Shock wave)很好描述。

此外, 对脉冲激光烧蚀Ta₂O₅的动力学过程和反应机理进行了讨论。

* 国家自然科学基金资助项目

脉冲激光烧蚀La-Ca-Mn-O反应产物的 角分辨和时间分辨质谱研究*

党海军 唐永新 秦启宗

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

近年来, 由于La-Mn系氧化物具有负的和各向同性的巨磁阻(CMR)特性, 引起了人们广泛的研究兴趣, 本文采用角分辨和时间分辨的质谱技术对真空中532nm激光烧蚀La₂O₃-CaO-MnO₂混合氧化物靶的反应产物的质量分布, 飞行时间谱(TOF谱)以及产物的空间角分布进行研究。主要结果如下:

(1)激光能量密度的提高不仅增强烧蚀反应, 而且对烧蚀产物质量分布影响很大, 能量密度越大, 生成的产物种类越多。在激光能量密度为1.5J/cm²时, 烧蚀产物除了La, Ca和Mn金属离子、原子及其简单的氧化物外, 还生成了一些不常见的氧化物, 如Mn₂O, CaO₂以及Mn和La的混合氧化物LaMnO, 这表明由激光烧蚀产生的等离子体内, 金属原子与氧化物之间可能发生了二次反应。

(2)实验测得激光烧蚀产物的TOF谱用带质心速度的Maxwell-Boltzmann(M-B)分布进行拟合分析, 结果表明金属离子的最可几平动能可达5~9eV, 氧化物离子高达20eV; 而中性的烧蚀产物远小于原生离子产物, 它们的平动能在0.1~0.9eV之间。从拟合结果计算的金属离子的平动温度为~10⁵K左右, 中性产物为1000~4000K, 后者接近靶表面温度, 这说明的中性产物大多是由靶表面物质的热蒸发过程产生, 而离子的产生主要属于非热过程。

(3)对主要烧蚀产物的角分布测定表明, Mn⁺离子和La⁺离子的角分布可用cosⁿθ描述, 而Ca⁺离子和中性Mn, La, Ca原子的角分布遵循acosθ+(1-a)cosⁿθ公式。这说明离子的产生主要是由非热过程产生, 而中性产物的生成有热和非热两种过程。由Mn原子的空间角分布经积分可估算出在激光烧蚀产生中性Mn原子时热过程贡献为87.2%, 非热过程的贡献仅13.8%, 这也表明中性Mn原子的产生以热过程为主。

* 国家自然科学基金资助项目

激光烧蚀金属 Cu 诱导发光的激发机理研究

曾宪康 黄庆举

(上海市 华东理工大学 化学物理研究室 200237)

强激光脉冲辐照固体材料将引起材料烧蚀,从靶面溅射出大量电子、原子、分子,原子分子簇以及它们的正负离子,伴随着有一个从烧蚀点开始沿着靶面法线方向,外形如羽毛状的发光,称为羽光(plume),羽光中辐射主要是材料原子和离子的特征辐射叠加在很强的连续辐射背景上。但是对原子和离子特征辐射的激发机理至今还不清楚,目前存在几种说法:(1)由于脉冲激光对溅射碎片的再解离激发;(2)羽光区中,激光烧蚀诱导产生的环境气体的亚稳态对材料原子和离子的碰撞传能激发;(3)羽光区中,电子与离子三体碰撞复合反应产生原子和离子的激发;(4)羽光区中,高能电子对原子和离子的碰撞传能激发。以前我们对羽光的时空分辨光谱测量研究中曾经得出,在我们使用的适合于原子离子辐射线检测的灵敏度范围内,没有检测到羽光中存在环境气体亚稳态发射,可见较之原子和离子的发射,气体亚稳态是不强的;同时,还可看到,原子和离子发射的持续时间已大大超出了激光脉冲的持续时间,原子和离子不可能再靠激光作用激发。因此,上述的第1和第2种说法可能不存在。如何来判断上述第3和第4种说法,各自在羽光激发机理中所起的作用呢?最近,我们对羽光的时空分辨光谱测试中发现一些实验现象,可以对羽光中原子和离子的激发机理做出判断,例如有两条 Cu 的原子辐射线:(1)Cu(I)510.55nm 和(2)Cu(I)515.32nm,在相同的激光烧蚀条件下,具有不同的发射区域,前者较后者的发射区域可延伸到离靶面更远的地方,如果羽光中,Cu 原子的激发是通过电子和离子三体碰撞复合产生,那么两条原子线的发射区域应该有相同的大小,因为通过复合反应产生两条原子线的激发机率在任何地区都应该具有相同的比例。可见电子与离子三体碰撞复合不是羽光中 Cu 原子激发的主要机理。本文对上述实验结果进行了分析,确认电子碰撞传能激发是羽光中 Cu 原子和离子激发的主要机理,这样就比较好的解释了所观察到的实验现象。

藻蓝色素增强叶绿体 BLM 的光电效应

魏泽英*
(云南中医学院,650011)

谭辉玲
(重庆大学,630044)

双分子脂膜(BLM)是生物膜的一种基本结构。人工双分子脂膜是一种很好的仿生膜。本文用自装的生物传感器装置研究了螺旋藻的藻蓝色素对叶绿体 BLM 光电效应的增强作用。

一、实验部分

1. 实验设备及药品

自装生物膜传感器装置;3086 型 A₄X - Y 记录仪(四川仪表总厂出品);222 型饱和甘汞电极(上海电光器件厂出品)或 Ag/AgCl 电极。

所用试剂均为国产 A.R. 级;螺旋藻干粉(云南程海螺旋藻生产基地产品);市售新鲜菠菜叶。

2. 溶液制备

用重蒸水配制溶液。以正辛烷和正丁烷(5:1)混合溶剂抽提菠菜浆中叶绿体,制得 BLM 的成膜溶液。

用 pH5.0 的 HAc - KAc 缓冲液研磨螺旋藻粉,匀浆,备用。

3. 光响应电压测定

光电传感器测定装置由内外池组成,内池的一侧边有一直径 1mm 的成膜孔。内池溶液:5.0mM 的 FeCl₃ 和 0.5mM 的 FeCl₂;外池溶液:0.5mM 的 FeCl₃ 和 0.5mM 的 FeCl₂。光源:200 - 500W 白炽灯。光电压由 X - Y 记录仪测定。光照 BLM 时的光电压减去暗电压之差 ΔV 即为光响应值。

测定藻蓝色素的增强作用时,在内池滴加事先制好的色素溶液(计量)。

二、结果和讨论

1. 藻蓝色素对 ΔV 的增强倍数:5 次实验结果的算术平均值为 2.0 倍。

2. 叶绿素含量与 ΔV 关系:有双曲线关系,叶绿素含量增大, ΔV 也增大。

3. 藻蓝色素含量和 ΔV 的关系:正相关,但当色素增大到饱和量后, ΔV 不再变化。

螺旋藻是微型蓝藻,含 60 - 70% 的蛋白质,其中主要是藻蓝蛋白,最大光吸收峰在 218nm。藻蓝色素是直链四吡咯环,可溶于水,它是一种高效的捕光色素。螺旋藻还含少量叶绿素 a 和 β - 胡萝卜素。叶绿素是一种镁 - 卟啉络合物,叶绿素 a 有两个光吸收峰在 420nm 和 660nm,叶绿素 b 的光吸收峰则在 435nm 和 643nm。叶绿素和 β - 胡萝卜素都不溶于水,可溶于脂。

当上述光电传感器装置的内池中未加入藻蓝色素时,由于 Chl - BLM 膜两边的 Fe²⁺ - Fe³⁺ (电子供体 - 受体)溶液浓度不对称,光照射在膜两侧产生光电压 ΔV 。当内池中加入藻蓝色素后,该色素进入 BLM,大大降低了电子转移通过隧道的能垒,从而明显地增强膜两侧的 ΔV 响应值。

Na₂ 分子 3³Π_g 态的预解离通道的研究

刘耀明, 李俭, 陈宏民, 陈昶延, 李丽

清华大学物理系及单原子分子测控科学与技术研究中心

Na₂ 分子是分子光谱与分子结构的样板分子。多年来, 人们对这一分子进行了大量的研究。许多新的的光谱技术是从这一分子发展起来的。近来, 许多光谱学家对它的三重激发态的光谱结构感兴趣, 这是因为三重态具有比单重态更丰富的光谱信息, 象自旋-轨道、自旋-自旋、自旋-转动相互作用是单重态所没有的。由于 Na₂ 分子的基态 X¹Σ_g⁺ 为一单重态, 受自旋跃迁选择定则的限制, 由单重基态到三重态的跃迁是禁戒的。为了克服研究三重态的困难, 李丽和 R.W.Field 首先采用了微扰光学-光学双共振(PFOODR)技术, 就是利用一束光将分子激发到单重态 A¹Σ_u⁺ 与三重态 b³Π_g 的混合中间态, 这些混合态既具有单重态特性又具有三重态的特性, 从这一中间态进一步吸收光子即可以跃迁到单重态又可以跃迁到三重态。利用这一技术, 已经在实验上研究了许多三重激发态^[1-4]。

2³Π_g 和 3³Π_g 分别离解到 3s+3d 与 3s+4p。3³Π_g 是一令人感兴趣的态, 十年前, Li Li 等人利用 CW PFOODR 的方法在实验上测到了这一激发态 v=0 到 v=30, 并发现 3³Π_g 态的几乎每一振动能级都与 2³Π_g 态之间有微扰。由于受连续激光器泵浦的染料激光器调谐范围的限制, 能量高于 v=30 的振动能级未能探测到。95 年我们利用脉冲 PFOODR 荧光探测技术企图研究 3³Π_g 态较高的振动能级, 实验结果表明, 能量低于 2³Π_g 离解限(3s+3d)的所有振动能级都探测到了, 而能量高于 3s+3d 离解限的振动能级(v>32), 通过探测分子荧光都未能探测到。由于 3³Π_g 态在 3s+3d 离解限之下的每一振动能级都与 2³Π_g 态相互作用, 高于 2³Π_g 离解限的能级由于与 2³Π_g 的相互作用而发生了预解离。为了验证我们的这一假设, 我们在荧光接收光路上插入干涉滤光片用以接收 3d→3p 的原子荧光。通过接收原子荧光, 我们测到了 3s+3d 到 3³Π_g 的离解限(3s+4p)范围内的所有振动能级, 并且随着 v 的增大谱线宽度逐渐变窄。谱线半高宽最大达 15cm⁻¹, 相当于能级寿命为 345fs。这表明 3³Π_g 态强烈地预解离, 所以通过探测分子荧光的通道难以探测到荧光, 只能通过测量解离通道的解离产物-原子的荧光来测量 3³Π_g 的光谱。

1. Li Li and R.W.Field. J. Phys. Chem., 87, 3020(1983).
2. Li Li and R.W.Field. J. Mol. Spectrosc., 117, 245(1986).
3. Yaoming Liu, Jian Li, Meng Xue, Dieyan Chen and Li Li. J. Chem. Phys., 103, 7213(1995)
4. Li, Y. Liu, H. Gao, M. Xue, D. Chen, and Li Li. J. Mol. Spectrosc., 175, 13(1996)

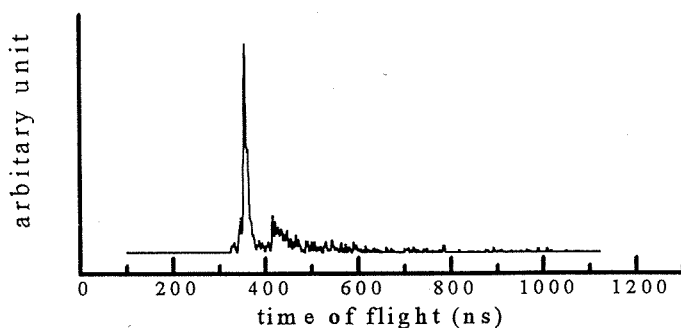
共振增强多光子电离飞行时间光电子能谱研究小分子激发态动力学

许继君 韩登龙 沙国河 解金春

(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)

近年来结合共振增强多光子电离(REMPI)手段的光电子能谱(MPIPES)技术,已越来越多地用于分子激发态的研究。一般而言,MPI过程可表示为: $M \xrightarrow{m h\nu} M^* \xrightarrow{n h\nu'} M^+ + e^-$ 。基态样品分子M吸收m个光子跃迁到某一确定的共振激发态 $|e'v'\rangle$,激发的分子再吸收n个光子电离,释放出动能为 E_k 的光电子。由能量守恒定律, $E_k = m h\nu + n h\nu' - I.P. - E_{ion}$ 。我们测量MPI过程中的光电子动能分布,就可能得到关于分子激发态或自电离态的结构和动力学行为的信息。

飞秒激光的出现,使得MPIPES技术得到崭新的应用。一束飞秒激光(pump pulse)在分子的激发态上制备了一个波包,这个波包在分子哈密顿算符的控制下随时间演化,另一束经过适当时间延迟的飞秒激光(probe pulse)将分子电离,探测光电子能谱随延迟时间的改变,可以实时地给出波包在中间激发态势能面上运动的信息。时间分辨的光电子能谱技术在飞秒化学领域正受到越来越多的重视。我们的飞行时间光电子能谱正是为了运用飞秒激光实时研究小分子光解动力学而设计加工的。它主要包括分子束、真空系统(1500 $l s^{-1}$ 涡轮分子泵维持主室真空度 10^7 torr)、光电子飞行管及检测系统(由两片微通道板探测正离子或电子)几个部分。在设计中我们考虑了以下几个要点:(1)在电离区的一侧加上一可拆卸的离子反射板,使得整套装置既可测正离子,又可测电子。(2)在正对分子束的地方加上一液氮冷阱,以提高真空度,并降低背景噪声。(3)飞行区加上两层 μ 合金,以屏蔽外界磁场对电子的影响。(4)飞行管长度可根据要求的电子收集效率和分辨率改变。(5)分子束可根据需要用脉冲阀、毛细管列阵或直径约 $100\mu m$ 的玻璃喷管形成超声或扩散分子束。(6)采用快速响应(1GHz)的瞬态数字化仪STR81G采集数据并快速传递到数字信号处理系统DSP5600作累加平均。总的来说,我们这套装置的特点在于:结构简单灵巧,操作方便,且能获得较好的能量分辨率和信噪比。(PES的分辨率约为10meV,质谱分辨率 $M/\Delta M \sim 100$)



我们用波长为292.1nm的激光,双光子共振 $NH_3(\tilde{C}) v=5$ 的电子振动能级,进而单光子电离,即 $NH_3(\tilde{X}) \xrightarrow{2h\nu} NH_3(\tilde{C}, v=5) \xrightarrow{h\nu} NH_3^+(\tilde{X}) + e^-$,得到了该2+1 REMPI过程的光电子能谱(如上图)和质谱。从光电子能谱可以看出,由于Franck-Condon原理的限制, \tilde{C} 态 NH_3 电离过程中, $\Delta v=0$ 的跃迁占绝对优势。

$\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+/\text{C}^1\Pi_u-\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 三光子共振增强多光子电离光谱的反常现象及其产生机理的研究

张桂秋 沙国河 陈翔凌 许继君 姜波 解金春

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

有些原子或分子如Xe、Ar、 Cl_2 、 C_2H_2 的三光子共振增强多光子电离(REMPI)光谱随压力变化表现反常, 例如: 随气压升高, 光谱峰反而减小并伴有反常大的位移。这些现象不能用一般的光谱理论解释, 因而成为研究的热点。十几年来, 人们提出了多种理论, 但迄今还没有一种为大家所公认并能统一地解释各种反常现象的理论。近年来, 沙国河小组在CO三光子REMPI光谱中也发现类似Xe的反常现象。他们认为CO三光子REMPI光谱并不是起源于直接三光子共振吸收, 而是介质对自身产生的三次谐波的再吸收; 光谱中的反常现象主要由三次谐波产生的相位匹配条件决定。为了证实这一机理, 我们用新设计的双电极气体池研究了不同实验条件下 $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+/\text{C}^1\Pi_u-\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 三光子REMPI。实验发现: 在 $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+/\text{C}^1\Pi_u-\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 三光子REMPI光谱中也存在反常压力现象, 并且不同转动线随压力的变化极不相同, 其中有些反常现象, 如转动线的分裂以及高压下的红移是我们首次观测到的。圆偏振光实验及双电极实验直接证明了 $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+/\text{C}^1\Pi_u-\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 三光子REMPI光谱并不是直接三光子共振吸收产生的, 而是由三次谐波的再吸收产生的。用三次谐波再吸收的理论模型对 $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+/\text{C}^1\Pi_u-\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 三光子REMPI光谱简化处理的结果, 不单单在各个细节上与实验结果一致, 而且在定量上也符合得很好。这些对于检验三次谐波理论的正确性是关键。从而用令人信服的证据肯定了三谐波再吸收的理论解释, 否定了前人常用的干涉抵消理论解释。

反射光实验中近共振位置离子信号产生机理的讨论

张桂秋 沙国河 陈翔凌 许继君 姜波 解金春

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

人们常常用反射光实验方法研究三光子共振增强多光子电离(REMPI)光谱中负压效应的起因。实验时, 使入射光原路返回, 并且尽量保持入射光与反射光在空间上、时间上的重合。结果发现共振位置出现信号(无反射光时, 没有信号)。人们始终把该信号解释为按三光子共振吸收机理产生的, 即介质从一方向的光束中吸收二光子, 从另一方向的光束中吸收一个光子。我们通过用反射光实验方法研究 $H_2(B^1\Sigma_u^+/C^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+)$ 三光子REMPI, 不但检测到各转动线共振位置的信号, 而且发现信号强度极其反常, 如有的转动线共振位置的信号非常大, 致使在我们的实验条件下, 无法测定它们的大小。 H_2 的圆偏振光实验证明了前人对共振位置信号产生机理的解释是错误的。我们认为有反射光条件下共振位置出现的信号(严格地讲, 信号并不是在共振位置, 只不过位移很小, 在一般的实验精度内测不出来)是由三次谐波的再吸收产生的。按现有的三次谐波理论分析, 在非常接近共振, 由于不满足相位匹配条件, 无三次谐波产生。为此, 我们提出了一种三次谐波产生的新机理, 即在入射光和反射光同时存在时, 非常接近共振两方向的三次谐波协同产生以满足相位匹配条件。

^a陈翔凌, ^b陈宏民, ^b刘耀明, ^b李俭, ^b李丽, ^a沙国河, ^a解金春, ^b陈迭延, ^a张存浩

^a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, ^b清华大学现代应用物理系

碰撞传能过程中量子干涉效应是我们最近观察到的新物理现象^[12]。由激光泵浦产生的单-叁重混合态某一转动能级在与其它分子碰撞时, 因为非弹性散射传能到混合态的另一转动能级, 在这一“跃迁”过程中, 分别有单-单和叁-叁重能级之间两个通道。在量子力学理论描述下, 总的跃迁截面是两个跃迁矩之和的平方表示, 展开后为^[1]:

$$\sigma_{JJ'} = c_J^2 c_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^S + d_J^2 d_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^T + 2c_J c_{J'} d_J d_{J'} (\sigma_{JJ'}^S \sigma_{JJ'}^T)^{1/2} \cos\theta_{ST} \quad (1)$$

其中 c 与 d 是混合系数, $\sigma_{JJ'}^S$ 与 $\sigma_{JJ'}^T$ 是纯的单或叁重态内转动传能截面, 第一、二项分别表示单、叁重态通道的贡献, 第三项表示两通道之间的干涉效应。干涉增强与干涉减弱依赖于 $cc'dd'$ 符号的正负。公式中引入干涉相位角 θ_{ST} 来衡量两通道的相干程度, 其定义为 $\theta_{ST} \equiv |\theta_S - \theta_T|$, θ_S 与 θ_T 分别表示单或叁重态跃迁相位的变化。相干程度与碰撞有关, 若碰撞很短, 则 $\theta_{ST} = 0$, $\cos\theta_{ST} = 1$, 两通道相干最强; 反之, 若碰撞很长, 则 $\theta_{ST} = 90^\circ$, $\cos\theta_{ST} = 0$, 干涉效应消失。

以上工作是在CO A¹Π(v=0)/e³Σ(v=1)的混合态上进行的。Na₂ A¹Σ_u⁺(v=8)/b³Π_u(v=14)在j=8~9附近也有很强的微扰, 因而都是单叁重混合态。我们用光学双共振荧光探测技术在热管炉中测定了基态Na碰撞诱导的Na₂该混合态之间的绝对传能截面, 也看到了明显的量子干涉效应。这是继CO之后在第二个双原子分子体系上成功观测到了碰撞传能中的量子干涉效应。如图1示出的传能截面, 在图1(a)中母线是A(j=10), 根据Eq.(1)和A/b混合系数可知ΔJ>0时, σ(A)应为干涉增强, σ(b)应为干涉减弱; ΔJ<0时, 情形相反, σ(b)应为干涉增强, σ(A)应为干涉减弱。这与实验观测完全符合。图1(b)中母线是b(j=10), 而b(j=10)与A(j=10)混合系数之积的符号相反, 所以, 图1(b)中干涉增强和减弱的情形与图1(a)中的恰好相反, 即ΔJ>0时, σ(b)应为干涉增强, σ(A)应为干涉减弱; ΔJ<0时, 情形相反, σ(A)应为干涉增强, σ(b)应为干涉减弱。与CO-M(M=He, Ne, Ar等)相比, Na₂^{*}-Na的碰撞过程有很大差别。一方面, Na₂^{*}和Na都有比CO和M大得多的极化率, 使Na₂^{*}-Na之间会有很强的相互作用, 并且, Na₂^{*}和Na的尺度也相应大得多, 二者会延长碰撞时间, 从而使干涉效应不易于发生。另一方面, Na₂^{*}比CO转动慢得多, 只有其1/10, 也就是说, 碰撞过程中Na₂^{*}的波函数的相位改变会相应减小, 从而使θ_S与θ_T之差θ_{ST}变小, 使得我们也观察到了量子干涉效应。这也说明碰撞过程的量子干涉效应是比较普遍的现象, 在别的分子体系中也有可能观察到。

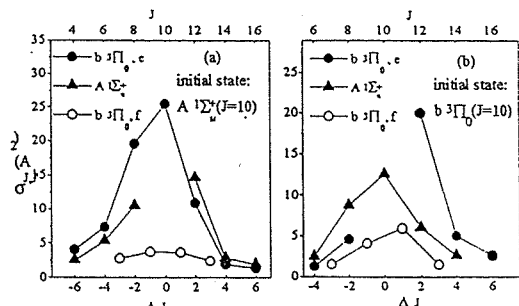


Fig.1 Collision-induced cross-sections for energy transfer within mixed states of Na₂ A¹Σ_u⁺(v=8)/b³Π_u(v=14) by Na.

参考文献: 1. Guohe Sha, Jinbao He, Bo Jiang, and Cunhao Zhang. J. Chem. Phys. 102, 2772 (1995).
2. Xiangling Chen, Guohe Sha, Bo Jiang, Jinbao He, and Cunhao Zhang. J. Chem. Phys. 105, 8661(1996).

园偏振光光解卤代烃的动力学研究

王光俊 张宏 朱荣顺 韩克利 何国钟 楼南泉

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

激光具有偏振性, 利用激光的偏振性可以得到光致碎片过程各向异性信息。目前国际上利用外电场或磁场以及线偏振激光进行立体化学动力学研究的较多, 但利用园偏振激光进行实验研究尚未见报道。理论上已有大连化物所韩克利等推导出了考虑园偏振激光时的角分布公式[1]。我们的实验在可转动探测器的通用型交叉分子束装置上进行。其中的B束换为一束激光, 在做园偏振光解动力学研究时在光路中安装上了一个 $\frac{1}{4}$ 波片。我们在这套装置上研究了 CH_3I 等在激光波长为266nm处的光解动力学。通过测量光解碎片I原子在不同实验室角度的时间飞渡谱(TOF), 得出了产物在质心坐标系中的平动能分布。在园偏振光和非偏振光两种情况下测量了产物碎片的角分布, 并与上述的理论结果进行了比较。

[1] Han K., He G. and Lou N., Phys. Rev. A, 1997, in press

本项目得到国家自然科学基金及攀登计划的支持

Simulation of Femtosecond Processes Using Time-Dependent Wavepacket Approach

Hong Zhang Ke-Li Han Nan-Quan Lou

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

We have utilized an exact time-dependent quantum mechanical method to show the wavepacket behavior on ground and excited state surfaces in the presence of ultrafast laser pulses. The key of the method is to solve the time-dependent Schrödinger equation numerically by a split operator and fast Fourier transformation (FFT) scheme. The method has been applied to a dissociative problem (H_2^-) as well as a bound system (I_2)[1-2].

In the first example, the wavepacket time evolution on a repulsive excited potential surface of H_2^- is simulated for weak laser field as well as for strong one. The complex lifetime of H_2^- photodissociation is calculated to be about 8.5 fs. The deformation of ground state wavepacket under strong laser field has been discussed and it is found that the strong field did not only induce the electronic state excitation but also resulted in the vibrational excitation of the electronic ground state. This is a nonlinear optical phenomena and may be the results of ground state wavepacket self-interference under strong laser field.

In the second example, we simulate the efficient wavepacket transfer to high-lying vibrational level in electronic ground state (X) of I_2 molecule via its intermediate electronic state (B) using pump-dump technique. The two strong laser pulses may result in wavepacket interference destructively under specific conditions. The vibrational coherent motion in the ground electronic state is investigated and the vibrational population inversion is achieved.

[1] Zhang H., Han K., Zhao Y., He G. and Lou N., Chem. Phys. Lett., 1997, in press

[2] Zhao Y., Zhang H., Han K., He G. and Lou N., submitted to Phys. Lett. A

Supported by Chinese Natural Science Foundation and Community of Science and Technology.

激光诱导光发射电子碰撞及原子分子高里德堡态研究*

白吉玲 王利 李海洋 吕日昌 解金春

中国科学院大连化物所分子反应动力学国家重点实验室
大连 116023, 1997. 7

近二十年来, 激光与飞行时间质谱仪 (TOFMS) 相结合, 在分子的电离解离, C_{60} 团簇动力学, 过渡态过程等研究中发挥重要作用。用激光直接产生离子 (MPI), 选择性好, 灵敏度高, 一次即可得到一个全离子碎片谱, 但它在探索中性碎片及未知的物种方面不如传统的热灯丝电子束方便。最近, 我们在分子光解中发现, 激光照射金属表面, 会诱导出很强的脉冲电子束。该电子束脉宽窄 (与激光脉宽相当), 束密度高 (可达安培级)¹, 能量可调, 用它作电离源, 即保留了热灯丝电子束的广谱特征, 又有较高的灵敏度及分辨率, 是 TOFMS 上又一理想的脉冲束源。

在自制的 TOFMS 上, 分别采用 308nm, 355nm 及 532nm 激光照射质谱仪引出极不锈钢网上 ($1 Cr 18 Ni 9 Ti$), 我们得到 He, Ne, Ar, Kr 和 Xe 等惰性气体的高价离子质谱。其中 Ar 可电离至 Ar^{4+} , Xe 可见到 Xe^{6+} 。从 Ar^{+4} 的电离电位 ($IP = 59.8V$) 和出现阈值 ($AP = 144V$) 可以看出, 这些离子不可能由 MPI 直接产生。改变加速电场及探测器的极性, 可测得电子束的波形。直接验证了光电子的存在。关于激光照射金属表面产生电子束的机理, 目前还不十分清楚。我们测量了 Ar 离子峰强与光强的关系。发现与气相 MPI 过程类似, 在激光较强时, 离子峰强度可以用多光子过程的速率方程来近似描述。改变电极的结构, 可以让电子束独立出来。选择适当的电子束偏压, 可以再现不同原子分子的标准质谱 (热阴极电子束, 70 eV)。改变电子束偏压又可以得到不同的碎片及分布。这为研究电子与分子碰撞提供一个新的方法。把它与多光子电离相结合, 可以获得分子电离解离的全碎片质谱。

引入脉冲拉出电场及场致电离分离技术, 运用 80 年代中期发展起来的零电子动能-脉冲场致电离方法 (ZEKE-PFI)²。我们得到了一系列原子分子的里德堡态 (Rydberg)。我们采用 3V DC 电场与 100V 左右的脉冲引出场。从里德堡态与电场的对应关系

* 国家自然科学基金委李远哲专项基金资助

陈翔凌, 沙国河, 姜波, 解金春, 张存浩
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

我们在前文^[1,2,3]中描述了碰撞过程中量子干涉效应的概念和实验观测。这一反映物质波之间的干涉现象是我们在 CO A¹Π(v=0)/e³Σ(v=1) 混合态传能中首次观测的。另外, 利用量子干涉效应来控制化学反应也是目前化学动力学的热点之一。因此, 我们对 CO 其它混合态和其它分子体系中是否存在干涉效应也很感兴趣。我们在此报道 CO A¹Π(v=6)/d³Δ(v=12) 混合态传能过程中的量子干涉效应的研。加之前文^[1]中报道的在 Na₂ 体系中观察的干涉效应, 说明该现象具有一定的普遍性。

CO A¹Π(v=6) 与 d³Δ(v=12) 在 J=7,8,12,13,14,15 等处都有很强的微扰, 因而二者都是单叁重混合态。表 I 列出其 f 能级相关的混合系数。选择泵浦一较强混合态, 看它到另一较强混合态的传能, 根据前文^[1]中公式(1), 两态混合系数之积 $c_{ff}d_{ff}$ 的符号为正时, 干涉增强, 传能截面因而比无干涉时大; 反之, $c_{ff}d_{ff}$ 的符号为负时, 干涉减弱, 传能截面减小。此处我们只考虑两主要的混合成分。Fig 1 示出所测的传能截面, (a) 中当母线为 A¹Π(J=7) 时, 从表 I 可知, 到 A¹Π(J=8) 传能因 $c_{ff}d_{ff}$ 符号为负而干涉减弱, 而到 A¹Π(J=6) 传能因 $c_{ff}d_{ff}$ 是很小的正数有很弱的正干涉。因此, $\alpha(A \rightarrow A, \Delta J = -1) > \alpha(A \rightarrow A, \Delta J = +1)$ 。当母线为 A¹Π(J=8) 时, 因 A¹Π(J=7) 与 A¹Π(J=8) 的混合系数之积符号相反, 传能时的干涉增强和减弱也恰好反过来, 即, $\alpha(A \rightarrow A, \Delta J = -1) < \alpha(A \rightarrow A, \Delta J = +1)$ 。同样, 在 Fig 1(b) 中, 母线为 A¹Π(J=14) 时, $\alpha(A \rightarrow A, \Delta J = -1)$ 与 $\alpha(A \rightarrow d_1, \Delta J = +1)$ 干涉减弱, $\alpha(A \rightarrow A, \Delta J = +1)$ 与 $\alpha(A \rightarrow d_1, \Delta J = -1)$ 干涉增强, 故 $\alpha(A \rightarrow A, \Delta J = -1) < \alpha(A \rightarrow A, \Delta J = +1)$, $\alpha(A \rightarrow d_1, \Delta J = -1) > \alpha(A \rightarrow d_1, \Delta J = +1)$ 。Fig 1(c) 中母线 d₁(J=14, f) 与 Fig 1(b) 中的母线 A¹Π(J=14) 混合系数之积的符号相反, 干涉也相应反过来, 故有 $\alpha(d_1 \rightarrow A, \Delta J = -1) > \alpha(d_1 \rightarrow A, \Delta J = +1)$, $\alpha(d_1 \rightarrow d_1, \Delta J = -1) < \alpha(d_1 \rightarrow d_1, \Delta J = +1)$ 。这很清楚地证明了量子干涉效应的存在。Fig 1(d) 是不同碰撞伴对于干涉效应的影响, 可以看出, He 作为碰撞伴时, 干涉增强与减弱对比最明显, 即干涉效应最强, H₂ 作碰撞伴时干涉最弱, Ar 居中。这与我们以前的研究^[3]完全一致, 即 CO 与 He 相互作用弱, 时间短, 因而干涉效应强, 而与 Ar 碰撞相对强, 时间长, 与 H₂ 可能形成复合物, 碰撞时间更长, 因而干涉效应弱。

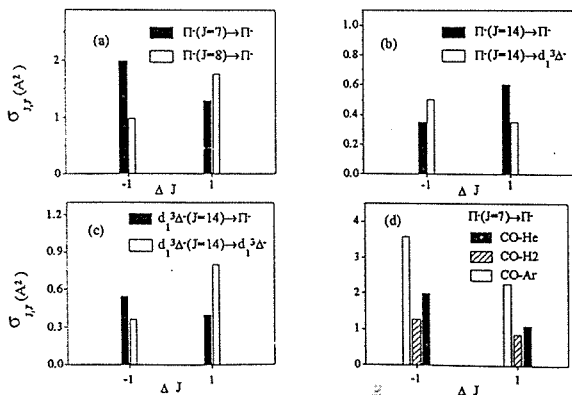


Fig 1 Collision-induced cross sections for energy transfer within mixed states of CO A¹Π(v=6)/d³Δ(v=12)

Table I: Relevant mixing coefficients for CO A¹Π(v=6)/d³Δ(v=12)

mixing				
J	compo	A ¹ Π	d ₁ ³ Δ ⁻ (F ₃)	d ₂ ³ Δ ⁻ (F ₂)
7	Π	88.10	13.44	44.68
	d ₁ , F ₃	-22.83	95.58	17.14
	d ₂ , F ₂	39.05	25.35	-84.67
8	Π	89.79	14.75	-40.31
	d ₁ , F ₃	-0.85	94.61	31.68
	d ₂ , F ₂	-41.28	28.23	-81.61
12	Π	90.85	33.73	7.35
	d ₁ , F ₃	-28.21	86.69	-40.01
	d ₂ , F ₂	-19.17	35.56	82.39
13	Π	84.20	-51.57	-6.07
	d ₁ , F ₃	-44.88	-78.25	41.99
	d ₂ , F ₂	-26.23	-33.22	-80.40
14	Π	-77.59	61.02	-5.17
	d ₁ , F ₃	-56.70	-68.84	43.84
	d ₂ , F ₂	-23.67	-37.20	-78.38
15	Π	89.60	36.05	-4.48
	d ₁ , F ₃	33.58	-81.40	45.57
	d ₂ , F ₂	13.07	-43.82	-76.36

参考文献: 1. 陈翔凌等, 第六次全国动力学会议, 天津, (1997)
2. Guohe Sha et al. J. Chem. Phys. 102, 2772 (1995).
3. Xiangling Chen et al. J. Chem. Phys. 105, 8661(1996).

$$R/n^2 \cong 6\sqrt{F} \text{ (V/cm)}$$

可以知道，这些 Rydberg 主量子数 n 大约在 40 到 100 之间。从这些原子分子的质谱中，我们发现：

1，用激光诱导光发射电子碰撞产生 Rydberg 态，与激光泵浦产生高 Rydberg 态一样，也存在由电场诱导的角动量 l 和磁量子数 m_l 混合引起的寿命延长现象³。这一点从改变激光与脉冲电场的延迟时间时得到质谱中的，可以清楚的看出。

2， A^+ 峰强与光强曲线显示，随着电子能量的增加，来自 Rydberg 态电离的信号明显的减小。电子能量高于 15 伏时（ A^+ 第一电离势）电离产率趋于零。这表明低能电子（ $E \leq 10V$ ）产生 Rydberg 态最有效。这一特征在气体放电中可能有广泛的意义。

3，选择适当激光强度，电子束能量及脉冲场强度，可以发现，在许多原子，分子甚至碎片中，都可以观测到 Rydberg 态存在，换言之，Rydberg 态在分子，原子，离子甚至自由基碎片中是普遍存在着的。

我们还研究了乙炔，苯，甲醇及丙酮等有机分子，首次从实验上观察到一些大分子高里德堡态预解离现象⁴。即当里德堡态的分子核心（离子实）处于振动或转动激发时，部分原子或碎片可以从离子实中分离出来，而分子的其余部分仍处于高里德堡态。分子高里德堡态所特有的这一预解离现象，对研究分子解离动力学及量子亏损理论有重要意义。

参考文献：

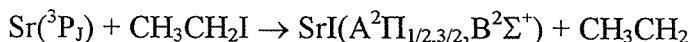
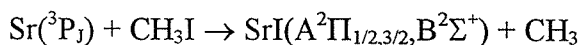
- 1, S.M.Colby, J.P.Reilly Int.J.Mass.Spectrom.ion process 131.125(1994)
- 2, K.M.Dethlefs E.W.Schlag Annu.Rev.Phys.Chem.42,109 (1991)
- 3, W.A.Chupka J.Chem.Phys.98.4520(1993)
- 4, R.E.Stebbins F.B.Dunning Rydberg states of Atoms and molecules Cambridge University Press 1983

亚稳态Sr 原子与CH₃I和CH₃CH₂I反应的立体化学动力学研究¹

王明良 韩克利 詹际平 吴为克 何国钟 楼南泉

(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)

本文报告了在束—气装置上的单次碰撞条件下, 用化学发光方法和低压直流放电选态技术, 研究了碱土金属原子Sr与卤代烷烃CH₃I和CH₃CH₂I反应的化学发光。反应体系为:



就此反应我们做了如下工作:

- (1). 测量了产物的转动取向^[1]。对 Sr(³P_J) + CH₃I 体系, 我们得到产物SrI(B²Σ⁺)的取向参数为-0.20。产物SrI(A²Π)的取向参数是-0.23。对 Sr(³P_J) + CH₃CH₂I 体系, 我们得到产物SrI(B²Σ⁺)的取向参数为-0.18, 产物SrI(A²Π)的取向参数是-0.12。
- (2). 测量了产物的振动布局。利用自编的化学发光光谱模拟程序, 模拟SrI的光谱得到了SrI(A,B)振动布局。发现随着碳原子个数的增加, 产物的振动量子数增加。
- (3). 通过光谱模拟得到了产物A态与B态的分支比。利用统计理论对实验结果进行了分析, 得到理论与实验定性符合的结论。从而加深了对这些反应的认识。

[1] R-J.Li, K-L.Han, F-E.Li, R-C.Lu, G-Z.He and N-Q.Lou, Chem. Phys. Letters 220 (1994) 281.

¹ 本工作是国家自然科学基金和攀登计划资助课题

**The study on the population distribution of product NH₂(\tilde{A})
in the reaction of Ar(³P_{0,2})+NH₃ under beam conditions**

Zou, Shengli Li, Xuechu and Lou, Nanquan
(Dalian Institute of Chemical Physics)

Cui, Zhifeng
(Anhui Normal University)

NH₂ is a typically non-symmetrical top molecule. The lowest two electronic states are a Renner-Teller pair. Because the complicity of its spectrum. The further study of this radical become possible only after Professor Ramsay's group have assigned the absorption spectrum of NH₂(\tilde{X}) in 1959. Richard N. Dixon et al. discussed the population distributions of the products from photolysis of NH₃ (193nm). And it was difficult to deduce a detailed population distribution for the NH₂(\tilde{A}) because of a lack of accurate knowledge of all the line strength factors.

The NH₂(\tilde{A}^2A_1) was obtained from the collision of Ar(³P_{0,2}) generated from the dc. discharge with NH₃. The partially rotational resolution spectrum of NH₂($\tilde{A}-\tilde{X}$) ranging from 420 to 850 nm was detected by the photon counting technique.

The NH₂(\tilde{A}^2A_1) is linear. The rovibrational energy can be calculated from the following formula.

$$E = T_{v,k=0} + B(J+1-k)^2 + DJ^2(J+1)^2$$

The NH₂(\tilde{X}^2B_1) state is an asymmetric top. No accurate formula is available to obtain its rovibrational energy. The eigenfunction of the Hamiltonian of it can be represented as the linear combination of the symmetric-top wave function :

$$\Psi(N_{K\alpha K\lambda M}) = \sum_K A_K |NKM\rangle$$

The Hamiltonian used is the A-reduced asymmetric-top Hamiltonian:

$$\begin{aligned} H_{ROT} = & AN_a^2 + BN_b^2 + CN_c^2 - \Delta_N N^4 - \Delta_{NK} N^2 N_a^2 - \Delta_K N_a^4 \\ & + H_N N^6 + H_{NK} N^4 N_a^2 + H_{KN} N^2 N_a^4 + H_K N_a^6 + L_K N_a^8 \\ & - \frac{1}{2} \cdot [\delta_N N^2 + \delta_K N_a^2, N_+^2 + N_-^2]_+ \\ & + \frac{1}{2} \cdot [h_N N^4 + h_{NK} N^2 N_a^2 + h_K N_a^4, N_+^2 + N_-^2]_+ \end{aligned}$$

Where $[a,b]_+ = ab + ba$. $x \sim b$, $y \sim c$ and $z \sim a$. The eigenvalues and the eigenvectors are obtained by diagonalizing the matrix of H .

Most of the emissions of NH₂ radical are attributed to $\tilde{A}(0, v_2, 0) - \tilde{X}(0, 0, 0)$ transition from the analysis of its spectrum ($v_2 < 6$ and $k' < 6$). The transitions of $\tilde{A}(1, v_2, 0) - \tilde{X}(0, 0, 0)$ were also found for the cause of the fermi resonance.

The simulation method has been widely used to determine population distributions over the various quantum states of diatomic products, but has rarely been applied to polyatomic fragments. The reasons for this are well illustrated by examining the NH₂($\tilde{A}-\tilde{X}$) transition moment in more detail. The observed ($\tilde{A}-\tilde{X}$) transition in NH₂ is between two states which constitute a degenerate ²II state at the linear configuration. Thus the NH₂($\tilde{A}-\tilde{X}$) electronic transition moment is a very sensitive function of H-N-H bond angle, and the Franck-Condon separation breaks down. We use the following formula to calculate the Honl-London factor of NH₂($\tilde{A}-\tilde{X}$).

$$S = \frac{1}{2} (2N'+1)(2N''+1) \left| \sum_{K'K''} A_{K'} A_{K''} (-1)^{l-K''} \left[\begin{pmatrix} N'' & 1 & N' \\ -K'' & -1 & K' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} N'' & 1 & N' \\ -K'' & 1 & K' \end{pmatrix} \right] \right|^2$$

The rovibrational population distribution of the radical can be obtained from the spectral simulation. The NH₂(\tilde{A}^2A_1) is generated from NH₃(\tilde{A}^1A_1) ($\angle HNH \sim 109^\circ$) through a planar configuration. Therefore, the vibrational excitation of $\tilde{A}(0, v_2, 0)$ should be readily understood.

Two rotational distributions of the product $\text{CO}^+(\text{A})$ in Penning ionization of $\text{Ne} (^3\text{P}_{0,2}) + \text{CO}$

Chen, Hong Dong, Feng Ma, Yongbin and Li, Xuechu
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics)

The ionization process of $\text{CO} + \text{Ne} (^3\text{P}_{0,2})$ was studied in molecular beams by measuring the emission spectrum of $\text{CO}^+ (\text{A}^2\Pi_i - \text{X}^2\Sigma^+)$. In the article, the nascent vibrational and rotational distributions of $\text{CO}^+(\text{A})$ were firstly given in detail.

In the past much attention has been paid to the investigation of the ionization cross section and quenching rate for $\text{Ne} (^3\text{P}_{0,2}) + \text{CO}$, and the experiments were mainly performed in flowing afterglow with higher pressure. The lifetime of $\text{CO}^+(\text{A})$ is about 4 microsecond, it is difficult to measure the nascent rotational distribution of $\text{CO}^+(\text{A})$ state because of the multicollision process. Fig.1 presents the experimental and simulated spectra of $\text{CO}^+ (\text{A}^2\Pi_{3/2} - \text{X}^2\Sigma^+)$ (1-1) and (0-1) subband.

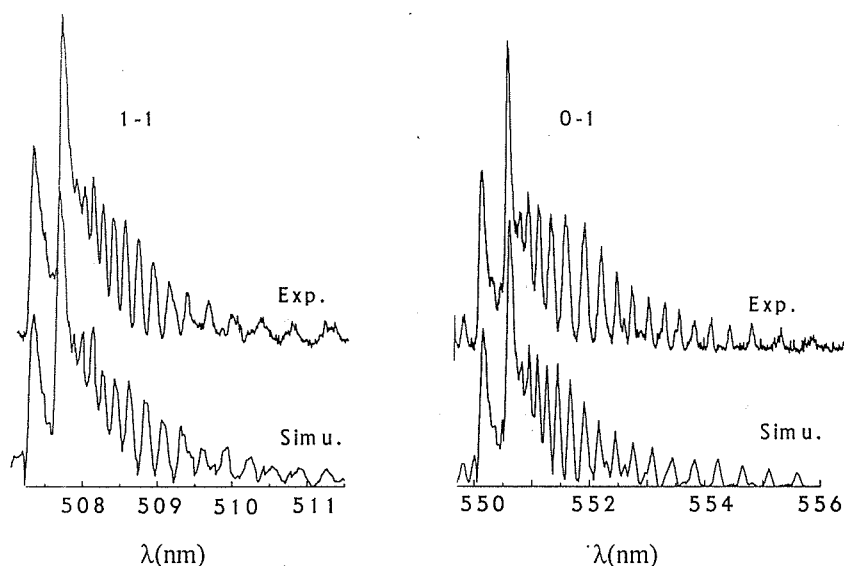


Fig 1. The experimental and simulated spectra of $\text{CO}^+ (\text{A}^2\Pi_{3/2} - \text{X}^2\Sigma^+)$ (1-1) and (0-1) subband

Table 1. The vibrational and rotational distributions of $\text{CO}^+(\text{A})$ obtained from $\text{Ne} (^3\text{P}_{0,2}) + \text{CO}$

Vibrational levels v'	0	1
Vibrational distributions	100	24±2
Rotational temperatures (K)(low)	92±10 (64%)	81±10 (54%)
Rotational temperatures (K)(high)	380±30 (36%)	350±30 (46%)

* the percentages in bracket represent the ratios of high and low temperatures in a vibrational state

新型液膜振荡器

闫喜龙 贺占博* 赵著禄

(天津大学化学系 天津 300072)

关键词:液膜,振荡,表面活性剂缔合

前文^[1]已对液膜振荡器做了较全面的综述。本文又设计了一种新型液膜振荡器。经典的三液相实验装置为一U型管^[2],而在本实验中采用的为一小烧杯插入一根玻璃管;传统的液膜振荡器有机相中的反离子一般为苦味酸、联吡啶等一般有机物^[2],而本实验中采用表面活性剂为有机反离子,这些均无文献报道;实验中采用两个铂电极插入两不同水相测量电势,方法简便,从而避免了用Ag/AgCl电极测量需要盐桥的繁琐过程。

1. 实验部分

实验试剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十四烷基硫酸钠(STS)、丁二酸二辛酯磺酸钠(AOT)等化学试剂均为分析纯,溶液采用去离子水配制。

典型振荡组成:其组成为: $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB + $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 乙醇水溶液/ $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ STS 硝基苯/ $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl水溶液。简写为 $W_1/O/W_2$ 。实验装置如图1所示。

2. 结果与讨论

从实验现象上看,在 W_1/O 界面形成阴、阳离子表面活性剂缔合物,电势振荡周期与 W_1/O 界面运动同步,并且随着时间的推移,有机相逐渐变浑浊。

典型振荡曲线见图2,经过3分钟诱导期后,开始出现振荡振幅平均在200mV左右,平均周期为2.4秒,持续时间134秒;第二部分振荡,平均周期为0.4分,持续20分钟。从图中还可以看出,该振荡体系存在变频现象,不仅振荡频率不同,而且振荡方向也是相反的,这在其它液膜振荡体系中是没有的。

改变有机相中STS浓度时,发现当STS浓度小于 2.0 和大于 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 不产生电势振荡现象;浓度在 $2.5-3.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间能产生振荡,但持续时间短。

当用AOT代替STS时,该体系产生了混沌现象,振动无规律性。

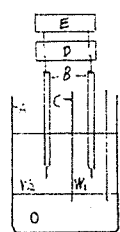


图1. 实验装置

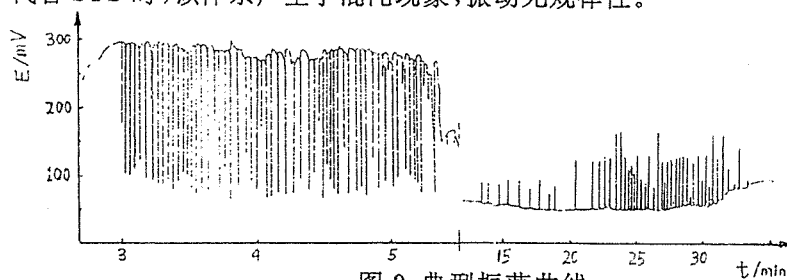


图2. 典型振荡曲线

A:烧杯 B:铂电极 C:玻璃管 D:通用离子计 E:记录仪

参考文献

1. 贺占博,大学化学 1992,7(6),29
2. Yoshikawa, k et al. J. Am. Chem. Soc 1984,106,4423;Langmuir 1984,4,759

* 通讯联系人

二维类脂单层膜相变的二次谐波表征*

于安池 常青 周晴中 赵新生

(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学 100871)

生物膜的相变在许多生命活动或生理过程中都起着重要的作用。近年来人们以磷脂膜为模型, 对生物膜的相变进行了比较广泛的研究^[1-5], 得到相变过程中的一些重要信息。然而, 他们所研究的实验体系大多是脂质体溶液体系, 与实际生物膜体系有较大差别, 所采用的方法是一些传统的非表面特征的方法, 比如, DSC, NMR, FT-IR 和时间分辨 X-射线衍射等。二次谐波作为一种表面特征的非线性光学探测技术^[6], 可以对界面上的反应和分子结构进行现场检测。

我们选择一较大二阶非线性极化率($\beta=1.2 \times 10^{-27}$ esu)的碳氢双链分子作为磷脂类似物, 在纯水表面上自发形成均匀的二维单层类脂膜, 利用反射的二次谐波方法研究了此单层类脂膜二次谐波信号强度随温度变化的关系, 得到了膜上表面分子的平均取向随温度变化的关系, 如图 1 所示。从图 1 我们可以发现在升温过程中类脂膜发生了从有序到无序相变, 相变温度 $T_{ir}=67.2^\circ\text{C}$ 。此外, 研究还发现在不同表面浓度下形成的单层类脂膜相变温度不同, 且相变温度随着表面浓度增加而升高, 如图 2 所示。

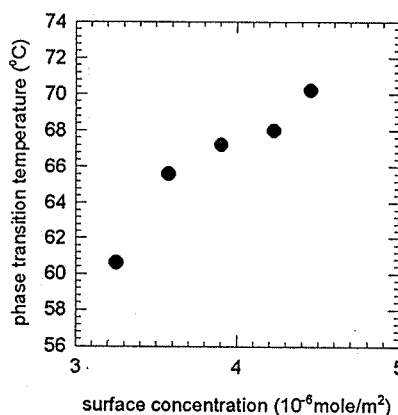
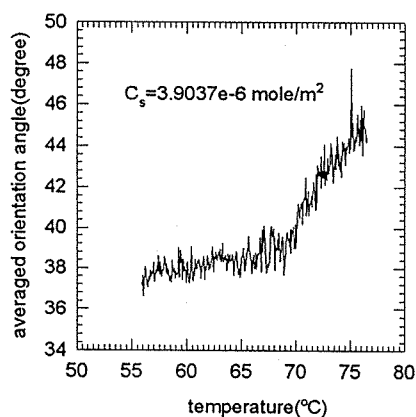


图 1. 膜表面分子平均取向角随温度变化关系 图 2. 相变温度与膜表面分子浓度的关系

References:

- [1] M. Kriechbaum and P. Laggner, *Progress in Surface Science*, **51**: 233(1996).
- [2] A. Cheng, B. Hummel, A. Mencke and M. Caffrey, *Biophys. J.*, **67**:293(1994).
- [3] T. P. W. McMullen, R. N. A. H. Lewis and R. N. McElhaney, *Biophys. J.*, **66**:741(1994)
- [4] C. Naumann, T. Brumm and T. M. Bayerl, *Biophys. J.*, **63**:1314(1992).
- [5] H. H. Mantsch, C. Madec, R. N. A. H. Lewis and R. N. McElhaney, *Biochemistry*, **24**:2440(1985).
- [6] Y. R. Shen, *Nature*, **337**:519(1989).

* 国家自然科学基金资助项目(29425004,19434012)

循环伏安法研究非催化 BZ 振荡反应的产生条件

卢 峰

吴霞琴 许海涵 李和兴*

(汕头大学 化学系 广东 515062)

(上海师范大学 化学系 上海 200234)

在 Belousov-Zhabotinskii(BZ)类体系中^[1], 一些苯酚和苯胺及苯甲醛的衍生物作为有机底物时, 即使没有金属离子催化, 仍可产生振荡反应, 称为非催化 BZ 类振荡(UBO)^[2]. 其他一些上述衍生物虽然不能产生 UBO, 但加入金属离子催化剂后仍可观察到持续振荡. 由于有机物在 UBO 中既作振荡反应底物, 同时又作振荡反应催化剂, 因此 UBO 的产生与有机底物的催化性能有密切关系, 本文主要通过循环伏安实验, 研究产生 UBO 的条件.

所有振荡反应实验均在间歇反应器中进行^[3]. 循环伏安实验采用三电极体系, 以玻碳电极和 Pt 电极作为工作电极和辅助电极, 甘汞电极作为参比电极, 溶液介质与振荡体系相似, 采用不同缓冲溶液, 测定不同酸度下的金属离子及有机底物的循环伏安曲线.

根据表 1 的实验结果, 可以看出, 苯酚(I), 没食子酸(II), 酪氨酸(III), 黎芦醛(3,4-二甲氧基苯甲醛, IV)作有机底物时均可产生 UBO, 这些体系中加入金属离子后仍可观察到振荡现象, 但 3,4-二羟基苯甲酸(V), 2,4-二羟基苯甲醛(VI)则不能产生 UBO, 只有当加入 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 后才能观察到振荡反应, 而苯丙氨酸(VII)必须在 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 和 Mn^{2+} 同时存在时才能产生持续振荡.

循环伏安实验表明, 有机底物 I~VI 在 0~1.5V 的电位范围内均存在氧化峰, 其峰电位与 PH 值有关, 如表 2. 苯丙氨酸在 0~1.4V 的电位范围内, 未能观察到氧化峰.

根据表 1 和表 2 结果, 结合 FKN 机理对振荡催化剂电位的讨论, 可以得到以下结论:

1. 在循环伏安曲线上, 只有当有机底物的氧化峰电位在 1.0 V 左右时^[1], 才能产生 UBO(如 I~IV), 氧化峰电位过高(>1.4V)或过低(<0.80V)时, 均不能产生 UBO(如 V~VII);
2. 氧化峰电位随酸度增加而增加, 所以通常 UBO 都发生在酸性溶液;
3. 当氧化峰电位较低时, 加入 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 后可观察到振荡反应(如 V&VI);
4. 当氧化峰电位较高时, 须同时加入 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 和 Mn^{2+} 后才能观察到振荡反应(如 VII).

表 1. BZ 类振荡体系(✓表示有振荡, ×则相反)

有机底物	无金属离子	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$
I	✓	✓	✓
II	✓	✓	✓
III	✓	✓	✓
IV	✓	✓	✓
V	×	✓	✓
VI	×	✓	✓
VII	×	×	✓

表 2. 循环伏安曲线氧化峰电位(E_{op})

有机底物	E _{op} /V(PH=4)	E _{op} /V(PH=12)
I	1.3	0.83
II	1.3	0.75
III	1.2	0.78
IV	1.2	0.68
V	0.72	0.50
VI	0.63	0.45
$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$	0.91	0.76

参 考 文 献:

1. Field, R. J., etc., J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 8649.
2. Orban, M. & Koros, E., J. Phys. Chem., 1978, 82, 1673.
3. 李和兴等, 化学学报, 1990, 48, 478.

全硫化学振荡器:

 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ 反应体系

林娟娟

(温州师范学院化学系 325003)

论 文 摘 要

含硫化合物为主导的化学振荡器近年来不断地被发现, 它所显示的丰富的复杂动力学行为更引起人们广泛关注。但在各种硫化学振荡器中, 所含组分全为含硫化合物的振荡器却很少见报导。本文选择了过硫酸盐和硫脲反应体系以研究其非线性动力学。

1、实验条件及方法

1.1 药品: 所用药品均为分析纯试剂, ATP为 $20\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 规格的注射液。

1.2 实验仪器及方法: 反应在体积为 13ml 的CSTR反应器中进行, 控制反应温度在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。反应液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 CuSO_4 和 H_2SO_4 混合液分别从三个入口进入反应器, 由DDB-320型电子蠕动泵控制流速。以硫酸亚汞电极为参比电极, 用Pt电极测定体系的氧化还原电位, 电位变化信号由XTD-204型记录仪记录。

2、实验结果与讨论

通过流动体系的反应研究, 发现了一个新的全硫化学振荡器:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ 反应体系。随流速的改变, 体系由简单周期振荡变为周期性复杂振荡。进一步考察体系的动力学行为, 在保持其它条件不变的情况下, 可作出 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] - [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 、 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] - k$ 。等相图, 由此发现该振荡器无论对 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 、 $[\text{Cu}^{2+}]$ 和酸碱度都具有很宽的振荡范围。而且体系存在高、低流速两个双稳态区, 低流速下振荡的滞后现象与常见的氧化还原振荡器相近。但在高流速体系不存在滞后现象, 而是提前结束振荡, 这一反常现象对本反应机理的拟定和确证具有重要意义。同时就ATP对本体系振荡行为的影响作了初步的探索, 发现了一些很有价值的现象。

参考文献

- [1] Simoyi R. H., J. Phys. Chem., 1986. 90, 2802 ~ 04
- [2] Doona C. J., Ralph Blittersdorf, ect, J. Phys. Chem., 1993. 97 (28), 7258 ~ 63
- [3] Simoyi R. H., J. Phys. Chem., 1994. 98, 551 ~ 71
- [4] Orban M., Epstein I. R., J. Am. Chem. Soc., 1989. 111, 2891 ~ 96
- [5] Alangir Mohamed, Epstein I. R., Int. J. Chem. Kinet., 1985. 17 (4), 429 ~ 39
- [6] 林娟娟等《高等学校化学学报》1996. 17 (5), 739 ~ 42

SCN⁻ - BrO₃⁻ - H⁺系统的非线性动力学行为*

黄 振 炎 洪 映 君

(温州师范学院化学系 325003)

论 文 摘 要

1987年R. H. Simoyi研究SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统发现在连续流动搅拌反应器(CSTR)中,有振荡现象发生,而I. Valent与L. Adamcikova及Y. X. Zhang与R. J. Field的研究指出,不论在封闭的反应器或CSTR中均没有观察到振荡现象。

本文对SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统进行了系统的研究。实验在恒温35 ± 0.2℃下进行。封闭反应器的反应体积为50ml, CSTR反应体积为10ml。

KBrO₃、KSCN、HClO₄溶液分别从三个入口进入反应器, DDB-320型电子蠕动泵控制流速。以甘汞电极为参比电极,利用铂电极测定溶液的氧化还原电势。电极信号由XWT台式自动平衡记录仪记录。

实验结果表明,在CSTR中,SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统在进口浓度与流速很广泛的范围内都有振荡现象。若以0.1mol·L⁻¹的H₂SO₄或1.32mol·L⁻¹的H₃PO₄代替HClO₄都能得到相同的结果。而在封闭反应器中未发现振荡现象。

SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统在CSTR中,若保持酸度与流速不变,只改变[SCN⁻]与[BrO₃⁻],可作出该系统在该条件下的相图。

流速对SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统在CSTR中的动力学行为有显著的影响。随着流速的增大,振荡周期有规律地变小,振幅基本不变,振荡电位有规律地上升。

本文还对ATP作用下SCN⁻ - BrO₃⁻ - HClO₄系统的振荡行为进行初步的探索。在CSTR反应器中直接注入较大浓度的ATP,能观察到ATP对振荡的抑制现象,随ATP加入量的增加,振幅越来越小,直至振荡完全被抑制。

参 考 文 献

- [1]、R. H. Simoyi, J. Phys. Chem., 1987. 91, 1557 ~ 61
- [2]、I. Valent and L. Adamcikova, J. Phys. Chem., 1994. 98, 4304 ~ 06.
- [3]、Y. X. Zhang and R. J. Field, J. Phys. Chem., 1992. 96, 1224 ~ 28.

*. 本文已为《物理化学学报》录用,待发表。

油水界面振荡的设计和动力学研究

李和兴*

陆靖

(上海师范大学 化学系, 上海 200234)

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

溶液界面(液膜)振荡反应的研究始于 1983 年^[1], 其中液膜通常是由含表面活性剂的水相和含有机酸的油相构成, 因此也称为油水界面振荡. 目前有关这类振荡体系的报道甚少, 本文通过设计一系列新的振荡体系, 考察上述振荡反应的普适机理, 同时由于体系中涉及氨基酸和多肽等物质, 有利于探索界面化学振荡和生物膜振荡间的内在联系.

液膜化学振荡在自制 U-型管中进行, 由 Ag-AgCl 电极观察电势振荡^[2].

以苦氨酸(PM)的硝基苯溶液与含十八烷基三甲基氯化铵(TC)水溶液构成的相界面上不仅可观察到电势振荡, 而且由于 PM 和 TC 形成桔红色产物, 可观察到相界面上桔红色的周期性形成和向油相的迁移, 可进一步说明界面振荡与界面上表面活性剂单分子层的周期性建立和破坏有关^[2], 体系中的 PM 可被许多具有类似强度有机酸, 包括苹果酸, 抗坏血酸以及氨基酸(如白氨酸, 苯丙氨酸, 酪氨酸等)和多肽(如谷胱甘肽等)生命体必需物质代替, TC 可被其他类似 CMC 值的表面活性剂(如结晶紫等)代替, 通过进一步研究反应条件(如反应物浓度, 反应温度)等对振荡反应的影响, 可认为表面活性剂单分子层的周期性建立和消失主要决定于表面活性剂在二相中的扩散迁移以及它和有机酸的反应速率, 其动力学模型可表示为:

$$\frac{dx}{dt} = a(y-x), \quad \frac{dy}{dt} = b-c(y-x) \quad (\text{A})$$

$$\frac{dx}{dt} = a(y-x) - ey^n/(f+y^n), \quad \frac{dy}{dt} = b - c(y-x) - gy^n/(f+y^n) \quad (\text{B})$$

其中 a, b 和 e, g 分别为与扩散和反应速率有关的常数, n 为反应级数. 数值模拟显示, 改变上述参数, 可得到不同的振荡曲线, 由此可定性说明所观察到的实验现象.

参 考 文 献

- 1 Yoshikawa K, Mastubara Y., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 5967.
- 2 王寿祥, 邱志新等, 物理化学学报, 1993, 9(2), 273.

上海市“启明星”基金资助项目

DL-苹果酸-丙酮- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -化学振荡反应诱导期的新特征及其动力学研究

安从俊 李俊峰 甘南琴 曾福生 林智信
(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要 苹果酸是生命代谢过程中的一个重要中间活性物质,在生命细胞高能物质 ATP(三磷酸腺苷)合成中起重要作用。本文在前文^[1]研究工作的基础上详细研究了 DL-苹果酸(以下简称 DL-MA)、丙酮参与下的新型化学振荡反应,探索了各反应物起振初始浓度范围及影响因素,结果表明,在振荡体系中各反应物初始浓度范围(表 1 略)及 $302 \pm 0.20\text{K}$ 恒温条件下,增加 DL-MA 的浓度,体系诱导期、周期均呈变短趋势,用 Mathcad 数学软件将诱导期对浓度进行曲线拟合(图 1 略),其拟合方程可用 $t_{\text{IN}}(x) = -0.051 + \frac{0.996}{x - 0.181}$ 表示,(式中 $t_{\text{IN}}(x)$ 表示诱导期,

x 表示 DL-苹果酸浓度),若将该方程线性化,可得一直线,相关系数大于 0.995;去除苹果酸后,溶液颜色呈粉红色(Mn^{3+} 颜色),体系不出现振荡,重新加入 DL-MA 后,溶液颜色变成棕黄色,振荡可重新发生,表明 DL-MA 可还原 Mn^{3+} 而使 Mn^{2+} 再生,同时参与了 Br_2 的生成,增加丙酮浓度,体系诱导期变长,去除丙酮,体系振荡正常,且随 DL-MA 浓度增加,诱导期变短,同理,获得拟合方程为 $t_{\text{IN}}(x) = -0.24 + \frac{0.224}{x - 0.0485}$ ($t_{\text{IN}}(x)$ 、 x 意义同上)。将方程线性

化后,相关系数大于 0.995,表明丙酮对于该振荡体系与在前文^[1]振荡体系中所起作用不同,增加 KBrO_3 浓度,则诱导期变长,周期变短,将诱导期对 KBrO_3 浓度进行曲线拟合,其拟合方程为 $t_{\text{IN}}(x) = 73.429x + 1.275$, ($t_{\text{IN}}(x)$ 表示诱导期, x 表示 KBrO_3 浓度),相关系数大于 0.990,增加 MnSO_4 ,体系诱导期变短,周期变长,寿命缩短,同理可得拟合方程 $t_{\text{IN}}(x) = 99.5x + 4.2$,相关系数大于 0.995,去除 MnSO_4 ,体系不出现振荡,溶液颜色不变,表明 KBrO_3 不能直接氧化 DL-MA,只有在 Mn^{2+} 存在下, BrO_3^- 才与 DL-MA 反应, Mn^{2+} 起着催化剂的作用;实验结果还表明,在 $0.01 \sim 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度范围内,增加乙酰丙酮浓度,诱导期变得很短,振荡周期变小,振幅减弱,呈衰减趋势(图 2 略),若用乙酰丙酮完全代替 DL-MA,则在一定浓度范围内,反应体系在黄绿色至无色之间也可发生周期性振荡(该振荡体系另文发表)。另本振荡体系对温度敏感,随温度 T 增大,体系诱导期 t_{IN} 、周期 t_p 均变短,分别将 $\ln(1/t_{\text{IN}})$, $\ln(1/t_p)$ 对 $1/T$ 进行直线拟合,可以得到很好的线性关系,相关系数均大于 0.999,即

$$\ln(1/t_{\text{IN}}) = -\frac{E_{\text{IN}}}{RT} + A_{\text{IN}}, \quad \ln(1/t_p) = -\frac{E_p}{RT} + A_p$$

式中 A_{IN} , A_p 均为常数, E_{IN} , E_p 均具能量量纲,本文称之为活化参数,其值分别为: $E_{\text{IN}} = 68.50 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_p = 75.96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。诱导期的机理往往与振荡反应过程机理不同,因此,本文根据上述的实验结果对各反应物在诱导期中的作用,起振原因以及可能的诱导期反应机理进行了较为深入的探讨。

参考文献:

[1] 安从俊,庄林,刘义,林智信,化学学报, 1997,55,259-264。

蠕动泵进样脉动性影响 BZ 体系 混沌的模型研究

李勇军 蔡遵生 赵学庄* 宋浩 汪跃民 潘荫明
(南开大学化学系, 300071)

关键词 蠕动泵 脉动性 改进 Oregonator 模型 混沌

摘要 蠕动泵进样存在着固有的脉动性, 这种脉动性对 BZ 体系的混沌有怎样的影响呢? 蠕动泵是否从根本上就不能用于混沌实验研究呢? 我们改进了 Oregonator 模型对此进行了模拟研究。四变量 Oregonator 模型对 BZ 体系混沌的模拟是非常好的, 我们在其速率方程中均加上一个脉动项: $-A \cdot k_f \cdot \sin(2\pi t/T_m) \cdot Y(i)$ 。其中 $0 \leq A \leq 1$ 用来调节脉动程度, k_f = 总流速/反应器体积, t 为反应时间, T_m 为脉动周期, $Y(i)$ 为方程中相应的变量。研究结果表明在脉动周期 $T_m \leq 1/6 T_{aver}$ (T_{aver} 为平均振荡周期, 一般蠕动泵的 T_m 都要比 T_{aver} 小, 本文中 T_m 约为 30sec) 的情况下, 即使脉动振幅很大 ($A=1$), 模型体系表现出的整个分叉图基本不发生变化, 这说明频率较高的脉动对本体系分叉行为的影响可以在统计上看做为零。当然若减小 A , T_m 的范围还可以放大一些。只有在 T_m 接近 T_{aver} 时分叉图才发生很大变化, 这可以用“共振”现象来说明。因此有一定精度的蠕动泵 (T_m 和 A 均比较小) 是能够满足混沌实验要求的。

本文为国家自然科学基金和国家教委留学回国人员专项基金资助项目。

BZ 反应体系混沌的研究 (摘要)

李勇军 蔡遵生 宋大海 赵学庄* 习保民 马克勤

(南开大学化学系, 300071)

化学反应中混沌的研究是非线性化学反应动力学的一个重要方面。七十年代末以来,国际上一些小组先后开始了这方面的研究工作。

本文分为三个部分:首先我们选择 Ce^{3+} -丙二酸-溴酸盐体系在 CSTR 反应器中进行了实验研究,通过实验得到了低流速下由倍周期分叉进入的混沌;其次,我们把 Lipton^[1]等人提出的功率谱方法付诸实际应用,处理实验数据,重构了混沌吸引子的状态空间;最后,在状态空间上,通过 Poincaré 截面,得到返回映射图,并且计算了相关维数和 Lyapunov 指数等动力系统不变量,结果是令人满意的。从而也证明了功率谱方法的简便、实用性。

关键词 BZ 反应 混沌 功率谱方法 相关维数 Lyapunov 指数

[1]Lipton, J.M., Dabke, K.P., Physics Letters A, 210(1996), 290 ~ 300.

本文为国家自然科学基金和国家教委留学回国人员专项基金资助项目。

一个控制化学混沌的新方法
——全混沌区的非线性人工神经网络偶然微扰反馈控制

宋浩 蔡遵生 赵学庄* 李永军 习保民
(南开大学化学系, 天津 300071)

我们提出了一种控制化学混沌的新方法以稳定控制不稳定周期轨道 (UPO)。这是一种偶然比例反馈控制 (OPF) 战略的扩展, 它克服了 OPF 的线性控制区的限制, 并扩展到全混沌区。并且本方法利用反传人工神经网络 (BP-ANN) 来表达非线性控制律, 以增加控制的鲁棒性。本方法的有效性通过 Scott 和 Showalter 提出的一个自催化反应模型的数值模拟进行了检验。

方法简介如下: 用在全混沌区的非线性人工神经网络偶然反馈微扰控制来控制化学混沌: 我们的控制方法是基于混沌吸引子中嵌有无数个不稳定周期轨道。首先, 我们用 Poincare 截面的方法来确定控制目标, 即不稳定周期轨道 (UPO-1)。

第二步, 我们把整个混沌区的参数 $0.1534 < \mu < 0.1551$ 分成 16 份 (步长是 0.0001, 如果分得再细一些当然精度会更高, 但 16 份已经足够满足精度要求)。对每一个 μ 值, 系统的动力学混沌行为均不相同。我们对每一个 μ 值都作 1-阶返回映射图, 共得到 16 个 1-阶返回映射图。我们的控制战略就是要达到这样的要求: 对每一个在 Poincare 截面上离开控制目标 β_s 的点 β_n , 其 1-阶返回映射点 β_{n+1} 须落在控制目标 β_s 上。为达到这一目的, 我们用直线 $\beta_{n+1} = \beta_s$ 去截 1-阶返回映射图 $\beta_{n+1} \sim \beta_n$, 可得到所有交点。在控制的开始, Poincare 截面上的点 β_n 不等于控制目标 β_s , 差值是 $\Delta\beta = \beta_n - \beta_s$, 我们必须给系统控制参数 μ 加一个微扰 $\Delta\mu$, 使系统变量 β_n 的在 Poincare 截面上的下一个演化值 β_{n+1} 映射到控制目标 β_s 上。这样我们得到, 在控制过程中, 系统变量的变化值 $\Delta\beta$ 对系统参数的调整值 $\Delta\mu$ 。

从而, 由此可得到控制律 $\beta_n \sim \mu_n$, 当在 Poincare 截面上的系统变量 β_n 不同于控制目标 β_s 时, 按照控制律得到适当的系统控制参数 μ 值, 这样系统变量下一次演化到 Poincare 截面上时, 其值将极其接近控制目标。随着控制的进行, 系统将最终演化并稳定到不稳定周期轨道上。

为了提高控制的鲁棒性, 我们利用反传神经网络 (BP-ANN) 来“学习”和“记忆”控制律。所用的网络结构 (1-5-1 型网)。首先, 这个网络必须通过我们的控制律来训练, 训练的最终结果是: 给网络输入一个自催化反应的系统变量值 β , 网络必须根据控制律输出一个合适的系统控制参数 μ 值, 以保证最终控制结果的实现。

同理, 利用这一方法可以稳定住不稳定周期轨道-2, 不稳定周期轨道-4, 等等。与以上的唯一区别仅在于控制目标的选取上: 对于不稳定周期轨道- m ($m=2, 4, 6, \dots$), 其控制目标的选取是 m -阶返回映射图 ($\beta_{n+m} \sim \beta_n$)。

参考文献:

- (1) Edward Ott, Celso Grebogi, James A. Yorke, *Physical Review Letters*, 1990, 4(11):1196
- (2) Troy Shinbrot, Celso Grebogi, Edward Ott, James A. Yorke, *Nature*, 1993, 363(3):411
- (3) Bo Peng, Valery Petrov, Kenneth Showalter, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:4957
- (4) Valery Petrov, Bo Peng, Kenneth Showalter, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(10):7506
- (5) Valery Petrov, Vilmos Gaspar, Jonatham Naseve, Kenneth Showalter, *Nature*, 1993, 361(21):240

碱式碳酸钇胶粒的分形聚集动力学

王惠 左桀 郭世宜* 安英丽** 赵学庄

(南开大学化学系, 天津300071)

关键词 碱式碳酸钇 分形聚集体 聚集动力学

胶体粒子的聚集体是一个分形体的确认, 在聚集体的结构和聚集动力学方面引起了许多实验和理论研究。胶粒聚集过程中的两种控制状态已确定, 在扩散控制聚集状态, 聚集体的结构较松散, 分形维数为1.8, 粒子簇的平均质量随时间线性增加, 在反应控制聚集状态, 聚集体的结构较密集, 分形维数为2.1, 粒子簇的平均质量随时间指数增加。Lin 等研究了三种不同化学组成的胶体体系的聚集过程: 金胶、硅胶和聚苯乙烯胶乳, 这三种胶体体系在每种控制状态不仅有着相同的分形维数, 而且它们的聚集动力学和光散射性质也是相似的, 这些结果说明胶体聚集过程中的两种控制状态具有普适性, 与胶体体系的化学性质无关。但是, 一些胶体体系偏离了这种普适性质, Carpineti 等研究了盐引起聚苯乙烯胶乳珠聚集体的结构, 在扩散控制状态, 分形维数为1.61, 对于同一胶体其分形维数比Lin 等的实验结果低的多。在Lin 等的实验中, 通过加入HCl中和表面电荷以降低粒子间的静电排斥能, 而在 Carpineti 等的实验中, 通过相反离子屏蔽电荷达到降低排斥能, 引起胶粒聚集的方法不同产生了分形维数的差别。相反离子屏蔽可能使粒子簇极化, 更倾向于聚集体的“tip-tip” 粘结, 导致更加松散的填充结构。Amal 等研究了KCl引起的三氧化二铁的聚集, 发现分形维数与聚集机理有关, 扩散控制聚集状态, 分形维数为2.3, 反应控制聚集状态, 分形维数为2.8。而Zhang 等研究同一胶体, 扩散控制聚集状态分形维数为1.87, 反应控制聚集状态分形维数为2.2, 这两者间的差异目前尚未知。

基于上述以及钇化合物在新型陶瓷材料的开发前景, 本文使用动态光散射技术研究了水溶液中碱式碳酸钇胶粒的聚集动力学, 使用透射电子显微镜观测分形聚集体的内部结构。在硅胶、金胶、聚苯乙烯胶乳的实验中, 胶粒是经过严格控制, 并且在理想条件下聚集, 胶体粒子的大小、形状和化学组成是均一的。而自然界的许多聚集过程, 聚集粒子具有大小范围和复杂的表面几何, 胶粒的表面化学性质也有很大的非均匀性。因此, 本文研究的是碱式碳酸钇的实际体系。通过控制分散体系中NaCl的浓度获得了扩散控制聚集过程, 在低的NaCl浓度时, 观测到了碱式碳酸钇胶粒的缓慢聚集过程, 在高的NaCl浓度时, 胶粒快速聚集增长, 当NaCl的浓度增大到一定值时, 胶粒聚集速率减慢。在扩散控制状态下形成的分形聚集体有着更为松散的结构, 填充密度显著降低。分形聚集体大小随时间呈幂指数增长, 从有效流体力学半径与时间的对数曲线计算聚集体的分形维数, 其值为1.85, 这个结果表明聚集体主要是通过粒子簇与粒子簇的碰撞而增长, 而不是原始粒子的增大, 胶体聚集的普适性是存在的。

* 南开大学生命科学学院电镜室

** 南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室

M + X₂ → M⁺ + X₂⁻ 电离反应截面的量子散射研究*

蔡政亭 冯大诚 慕宇光 邓从豪

山东大学理论化学研究室, 济南 250100

离子对生成反应是一类重要的电子转移反应, 理论和实践的意义重大。这类反应涉及到两个势能面, 理论处理很复杂, 文献上报道的研究大多采用 QCT 或 Landau-Zener 模型, 虽然能够得到一些有意义的结果, 但却无法给出隧道效应, 平动态与内态的耦合等重要量子效应。

M + X₂ → M⁺ + X₂⁻ 过程的定态 Schrodinger 方程为

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$

相应的散射态由下式确定

$$\begin{bmatrix} \psi_1(+\infty) \\ \psi_2(+\infty) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(-\infty) \\ \psi_2(-\infty) \end{bmatrix} \quad (2)$$

W. H. Miller 提出了 S-矩阵变分法, 用以研究单势能面反应, 即只需计算 S₁₁, 本文将 S-矩阵变分法推广到双势能面反应, 讨论了计算 S-矩阵元时的基组选择问题, 并在 Aten-Los 势能面上计算了 K + I₂ → K⁺ + I₂⁻ 离子对生成的态-态截面及选态截面, 取得了满意结果。

感谢美国纽约大学 John Z. H. Zhang 教授提供计算程序及所作的有益讨论。

* 国家自然科学基金及高校博士点基金资助项目。

取代锂氟类硅烯(OH)₂SiLiF 的分解和异构化反应的机理和动力学研究

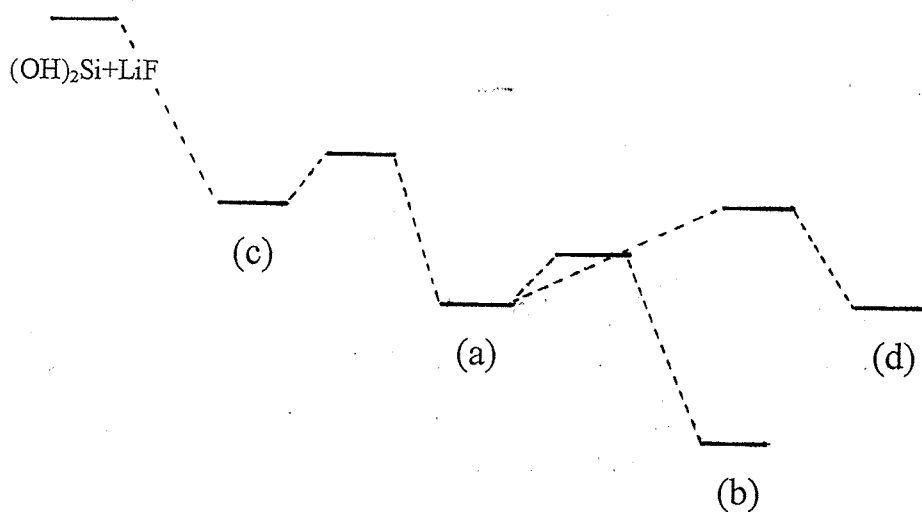
T2

冯大诚 冯圣玉 邓从豪

山东大学理论化学研究室 济南 250100

类硅烯(silylenoid)是类卡宾(carbenoid)的硅类似物,是有机硅反应的一类可能的活性中间体,近年来在实验上取得进展.

本文用量子化学从头计算方法在 6-31G*基组水平上研究了取代锂氟类硅烯(OH)₂SiLiF 的若干可能的异构体: 三元环构型(a)、四元环构型(b)、线性构型(c)和四面体构型(d)及其相互转化的过渡态. 其中四元环构型的能量最低,是最稳定的构型. 把此类硅烯视为硅烯(OH)₂Si和 LiF 的复合物,并以(OH)₂Si+LiF 的能量为零点,四个构型的能量分别为-131.5, -228.0, -51.0 和-129.0 kJ/mol. 由前线轨道理论推测,(OH)₂Si 和 LiF 直接加合成两个四元环而形成四元环构型在电子基态是禁阻的. 由(OH)₂Si 的 Si 原子中未成键的 σ 电子可与 LiF 中带正电荷的 Li 端相配合而形成“线性构型”(指 Si-Li-F 基本成直线),此构型极不稳定,它转化为三元环构型的势垒只有 12.9kJ/mol,而三元环构型也不稳定,它越过 12.6kJ/mol 的势垒即异构化为最稳定的四元环构型. 由(OH)₂Si 与 LiF 配合形成线性构型是一个无势垒的过程. 由(OH)₂Si 和 LiF 复合成(OH)₂SiLiF 最稳定的四元环构型的机理可如下图所示:



本文用过渡态理论估计了各异构化反应的速率常数.

电子转移速率及其构效关系*

步宇翔^{*,a} 刘成卜 邓从豪

山东大学理论化学研究室, 250100, 济南

(曲阜师范大学化学系, 273165, 曲阜)

Marcus简单电子转移反应理论在解释电子转移过程中授受体结构特征、环境因素以及对电子转移速率的影响方面起到了重要作用^[1-9]。其主要形式一般可表示为:^[1-2]

$$k_r = K_{eq} V_{eff} K_{e1} \cdot \exp(-\Delta E_a/RT) \quad (1)$$

其中 K_{eq} 为先驱络合物的预平衡因子, V_{eff} 为核有效振动频率, K_{e1} 为电子发射因素, E_a 为活化能。很显然, 先驱络合物的结构和性质不仅直接影响到 K_{eq} , 而同时更主要地影响到电子因子和活化能^[3], 进一步影响电子转移速率。因此研究不同初始构型对电子转移速率的影响, 较有利于进一步探讨电子转移机理。

本文以双原子分子自交换电子转移体系为例, 在UMP2(full)/6-311+G*水平上, 详细讨论了电子转移速率及其构效关系。在计算中, 针对五种“遭遇”络合物(两个T型, 线型的: L, 平行的: P及非平面交叉型: C)分别对其高自旋(四重态), 低自旋(二重态)耦合方式进行几何全优化。并分别获得了“遭遇”络合物氧化型还原型分子片组份随其核构型变化的能量关系, 结合新提出的自交换模型, 确定了先驱络合物稳定化能及反应体系在活化态时的绝热活化能及交叉点能量、位能面斜率, 并进一步确定了电子转移耦合矩阵元及有关电子因子、预平衡因子。基于电子转移理论, 分别讨论了几种耦合构型在高自旋和低自旋耦合机理下的电子转移速率问题。针对 O_2+O_2 荷移体系, 研究结果表明: 高自旋耦合机理是一个有利的途径, 有稍稳定的“遭遇”络合物, 并且以 T_1 -型和P-型结构过渡态具有较低的活化能和较大的耦合矩阵元, 统计速率结果表明该两构型具有较大的贡献。对低自旋耦合机理, 基态直接耦合是不利的, 激发态耦合较为有利, 且活化能低于高自旋基态直接耦合机理, 且耦合矩阵元增大。其中仍以 T_1 -型和P-型最为有利。

参考文献

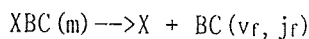
1. Marcus, R. A. J. Chem. Phys. 1956, 24, 966; *ibid*, 1965, 43, 679, 3477, Faraday Discuss Chem, Soc. 1982. 74, 7.
2. Newton. M. D. Ann. Rewv. Phys. Chem. 1984, 35, 437. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 1980, 14, 363
3. Bu Yuxiang, J. Phys. Chem. 1994, 98, 5049; Bu Y. X., J. Phys. Chem. 1994 98, 2290; Bu Y. X., J. Phys. Chem. 1995, 99, 11650; Bu Y. X., Deng C. H. J. Phys. Chem. 1996, 100, 18093; Bu Y. X., Deng C. H., J. Phys. Chem. 1997 101, 1198; Bu Y. X., et al, Chem. Phys. Lett. 1996, 250, 455.

含时波包动力学: HeICl van der Waals 分子三维振动预离解

赵显, 步宇翔, 关大任, 邓从豪

(山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

弱束缚的van der Waals (vdW) 分子振动预离解对研究分子内传能和单分子反应有重要意义。一种XBC vdW 分子的这种反应



表示处于亚稳态的分子XBC(m) 离解成一个稀有气体原子X 和一个振动和转动激发的卤素双原子分子BC。在实验上, 分子先被激发到一个亚稳初始态, 这是一个准束缚态, 接着一个或几个振动量子能量从激发高频振动模转移到弱van der Waals模而导致离解。过剩振动能转移到离解碎片间相对动能和新生BC分子的振动转动能。这种态-态实验需要精确的量子力学计算来做比较, 以阐明反应的动力学, 分子内和分子间相互作用的性质。不含时方法和半经典方法已用来处理这些分子的振动预离解。从理论观点看来, 用含时方法处理这个体系能够更好地揭示振动预离解的机理, 特别是我们采用黄金规则近似下的含时波包法[1-2], 并由于是在相互作用绘景中传播波包, 使得计算更加简单有效, 并可能处理较复杂的体系。本文用这种方法研究了具有异核卤素双原子分子的HeICl体系, 计算了总衰变宽度和寿命以及终转动分布等, 并与其他理论计算和实验结果作了比较。主要结果概述如下:

(1) 计算HeICl (B, v=2, J=0) 的离解寿命为2000ps, 与实验测量的寿命值的上限相符合。表明计算所采用的原子-原子对势之和作为势能面可以基本再现HeICl离解动力学主要特点。

(2) 计算中波包总传播时间为40000a. u. (约为1ps), 比离解寿命2000ps要短得多。这可由波包总传播时间实际上是离解碎片在振动激发绝热势能面v-1上的驻留时间得到解释。

(3) HeICl的终转动分布也呈现双峰结构, 一个高峰位于较低转动态, 次峰在高态区。与实验结果符合得相当好。这也和半经典处理得到的“彩虹效应”(Rainbow)以及完全量子波包法的量子干涉效应结果是一致的。但主次峰位置与实验相比略有差别。这种结果显然是可以接受的, 因为测量的终转动分布并不是角动量解析的, 使得J=0模型理论计算结果完全拟合测量结果也不尽合理。

(4) 终态相互作用对决定终转动分布影响是重要的。

参考文献:

- [1] D. H. Zhang and J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 95, 6449 (1991).
 [2] 赵显, 关大任, 邓从豪, 李百东, *原子与分子物理学报*, 13, 297 (1996).

电子转移动力学的黄金规则处理**

步宇翔^{*,a} 邓从豪

山东大学理论化学研究室, 250100, 济南

(曲阜师范大学化学系, 273165, 曲阜)

尽管传统的简单电子转移反应理论在解释电子转移络合物的结构特征及性质以及对电子转移反应影响方面取得了很大成功, 但鉴于个别电子运动的复杂性, 具体到被转移电子的隧道行为的研究报导却很少. 本文基于量子力学隧道效应的基本原理, 避开经典粒子隧道穿透的局限性, 利用含时微扰理论的黄金规则, 探讨了电子转移动力学行为. 结合量子化学从头算方法, 在获得反应物组份的孤立态及耦合态位能面的基础上, 详细研究了电子转移前后始终态密度, 态态振动能级分布, 活化能及 Franck-Condon因子. 并采用几种新方法解决了电子转移积分计算问题, 并以简单水化过渡金属离子为例, 分析了电子转移几率及速率与反应机理及反应络合物结构性质的依赖关系. 在计算中, 以 $V^{2+}-OH_2/V^{3+}-OH_2$ 单水合离子对体系为例, 在基于UMP2(full)/6-311+G* 水平上详细获得位能面及孤立组份构型和耦合构型的基础上, 利用两种不同的方法, 确定了其耦合积分. 探讨了其不同自旋态下态密度分布及电子转移速率问题, 同时也对几种指定的耦合物构型进行了计算分析, 讨论了其发生电子转移反应的可能性.

结果分析表明了一些有意义的规律性.

** 国家自然科学基金资助项目

溶液中 $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6/\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ 自交换 电子转移动力学理论研究**

刘成卜 步宇翔 张冬菊

山东大学理论化学研究室 济南 250100

溶液中过渡金属配合物电子转移反应动力学的理论和实验研究是目前焦点课题之一。本文根据均相体系自交换电子转移反应的基本特征, 基于活化理论模型, 提出了一种研究自交换反应的新方案。

影响电子转移反应速率的因素通常被归结为指前和指数因子两部分, 其依赖关系可表示为:

$$k_r = K_{e1} Z_{eff} \exp(-\Delta E^*/RT) \quad (1)$$

根据络合物的结构特点, 可将活化能 ΔE^* 分为内、外氛两部分的贡献, 且分别使用活化理论模型和Marcus连续介质模型来确定。

$$\Delta E_{in}^* = E_r(q_r) + E_o(x - q_r) \quad (2)$$

$$\Delta E_{out}^* = -\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_{os}}\right) \left(\frac{1}{2R^{2+}} + \frac{1}{2R^{3+}} - \frac{1}{R_{MM}}\right) \quad (3)$$

其中 q_r 为还原型组份在活化态的核构型变化, A 为一常数, 取值为3~4。

其电子因子可借助双态模型中Landau-Zener理论公式来求算。

$$K_{e1} = \frac{2P_o}{1 + P_o} \quad (4)$$

$$P_o = 1 - \exp(-4\pi^2 H_{if}^2 / h\nu_s |S_2 - S_1|) \quad (5)$$

考虑到液相中外氛机理情况下反应物之间的耦合效应较弱, 将两个反应物进行孤立处理是一种合理近似。对 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ 自交换体系, 在UMP2/6-311G理论水平上分别拟合得到氧化型和还原型组份的势能面, 基于一新的活化模型, 确定了活化参数 q_r , 活化能 ΔE_{in}^* 和位能面斜率之差 $|S_2 - S_1|$ 。并进一步利用微扰方法及数值积分法确定了耦合矩阵元和电子因子。用该理论方案预测的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ 体系的自交换反应速率常数大约是 $3.8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 与实验结果 $4.2\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 很好地一致, 优于半经验的分子轨道方法INDO/II及其他经验方法。

该理论方案避免了经典方案的局限性及溶液中反应体系各种实验数据的缺乏, 完全从电子结构理论入手, 来确定各种动力学参数, 并得到较为合理的结果, 因此是研究液相电子转移动力学的一种较为有效的方法。

** 国家自然科学基金资助项目

谷立川^a 丁世良^{a,b}

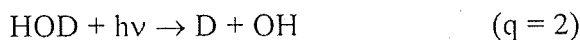
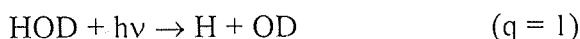
(a. 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

(b. 山东师范大学物理系, 济南, 250014)

分子的选择键解离一至是化学反应动力学中的一个重要课题。在过去的研究中, 最初人们主要是试图应用高强度的超短激光脉冲来控制分子过程, 进而在一定程度上实现了个别分子的选择键解离。

在本文中我们将应用激光的相干性来讨论分子的选择键解离。相干法控制分子过程最初是由 Moshe Shapiro 与 Paul Brumer 提出的, 并被用来控制分子光解离产物量子态的布居。如果把控制分子的选择键解离看作是控制分子解离产物的振动量子态的布居, 就可以应用相干法实现对分子选择键解离的控制。

重水(HOD) 在第一吸收带解离, 有两个初级过程:



假设解离时能量为 E , 则关联于过程 q 的渐近态可表示为 $|E, n, q^-\rangle$, 其中 n 为 OH 或 OD 的振动量子数。两个通道的产率就是每一通道各振动量子态的总布居数之比, 因此控制两通道间的产率比就等同于控制解离产物振动量子态的布居。

首先用一束光激发分子使之处于两个非简并束缚态的线性叠加态 $|X(t)\rangle = c_1|E_1\rangle + c_2|E_2\rangle$, 随后用两束激光 $\varepsilon(t) = \varepsilon_1 \hat{\varepsilon}_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) + \varepsilon_2 \hat{\varepsilon}_2 \cos(\omega_2 t + \theta_2)$ 激发分子到一解离态, 这里 $\omega_1 = (E - E_1) / \hbar$, $\omega_2 = (E - E_2) / \hbar$ 应用相干控制理论可的两个通道的产率比:

$$R(1:2; E) = \frac{\sum_m P(q=1, m; E)}{\sum_n P(q=2, n; E)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$P(q, n; E) = \{ |\mu_{1,1}^{(q,n)}|^2 + x^2 |\mu_{2,2}^{(q,n)}|^2 + 2x \cos(\theta_1 - \theta_2 + \alpha_{1,2}^{(q,n)}) |\mu_{1,2}^{(q,n)}|^2 \} (\pi / \hbar)^2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

其中

$$\mu_{i,j}^{(q,n)} = |\mu_{i,j}^{(q,n)}| \exp(i\alpha_{i,j}^{(q,n)}) = \langle E_j | \mu | E, n, q^- \rangle \langle E, n, q^- | \mu | E_i \rangle \quad \dots \dots \dots (3)$$

这里 μ 是电偶极矩, x 是两束光电场振幅之比, $(\theta_1 - \theta_2)$ 为相差。由以上公式可知, 式(1)中的分子分母都受到干涉项的调制, 通过改变实验参数可以改变各干涉项的大小, 因此对两个通道的产率的控制就得以实现。

相干控制法较之于其它方法有以下优点: 第一, 简单实用物理图象清晰, 完全类似于经典物理中的双缝干涉。第二, 可以应用弱激光实现控制, 非常适合于微扰论计算。这种方法已经为控制分子的选择键解离提供了一个新思路。

华东明 张庆刚 关大任* 丁世良

(山东师范大学原子与分子物理研究室 济南 250014)

(*山东大学理论化学研究室 济南 250100)

本文利用含时量子波包法研究了氘在镍表面顶-桥位上离解吸附的量子动力学特性。计算了不同入射动能及初始振动态下的离解几率。讨论了分子的振动激发对离解几率的影响。一个双原子分子在非光滑的、静止的表面上离解吸附的准确的动力学研究需要包含六个自由度，且计算量是非常大的。在这里我们假定双原子质心的位置被固定在吸附位上，近似消去质心坐标(X,Y)，忽略势能面对方位角 ϕ 的依赖，将问题简化成一个三维问题。在动力学计算中没有包含波纹效应，但它已固有地隐含在为特定位置所定义的势能面中。在计算过程中，假设镍表面分子是静止的，并且忽略了与表面相关的效应，并利用LEPS型势能面，调整相关的参数使之生成与实验结果相一致的势垒高度。在波包传播过程中，运用了分解算符传播子。同时，为了避免波函数的边界反射，还采用了光学势以吸收反射波函数。

含时波函数满足薛定格方程 $i\hbar(\partial/\partial t)\Psi(t) = H\Psi(t)$ ，并且可以以完全振转本征函数的形式展开^[1]，

$$\Psi_{v_0 j_0}^m(Z, r, \theta, \phi, t) = e^{im\phi} \sum_{i, n, j} F_{ij, v_0 j_0}^m(t) u_i^n(Z) \times P_j^m(\theta) \chi_n(r) \quad (1)$$

($v_0 j_0 m$)表示初始振转态， $u_i^n(Z)$ 是平动基函数， $P_j^m(\theta)$ 是归一化的缔合勒让德多项式， $\chi_n(r)$ 是振动基函数。虽然在公式(1)的展开中包含了 ϕ 角，但是由于三维模型中的势能面不依赖于 ϕ 角，这样它们之间没有耦合。波包传播是在相互作用绘景中运用推广的分解算符法进行的，

$$\Psi_I(t + \Delta) = \Psi_I(t) + e^{iH_0[t+(\Delta/t)]}(e^{-iV\Delta} - 1) \times e^{-iH_0[t+(\Delta/t)]}\Psi_I(t) \quad (2)$$

双原子初始态选定的离解几率是通过投影依赖能量的反应通量获得的^[2]，

$$P_i^R(E) = \frac{\hbar}{m_s} \text{Im} \left[\langle \psi_{iE}^+ | \delta(s - s_0) \frac{\partial}{\partial s} | \psi_{iE}^+ \rangle \right] \quad (3)$$

依据文献[3]中的LEPS势能面参数，计算了不同的人射动能及初始振动态下的离解几率。结果表明：氘分子在镍表面上离解吸附过程受氘分子振动态的影响，振动激发态能促进离解。在动能较低时，振动激发态的离解几率比基态的离解几率大得多， $v=1$ 或 2 的离解几率相差不多；在动能较高时，振动基态与激发态的离解几率相差不多。

参考文献

- [1] Jiqiong Dai and John Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 102(15)(1995), 6280.
- [2] Jia Sheng and John Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 96(5)(1992), 3866.
- [3] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, and C. C. W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys. 81(1984), 2103.

张庆刚 华东明 关大任* 丁世良

(山东大学原子与分子物理研究室 济南 250014)

(*山东大学理论化学研究室 济南 250100)

本文利用反应散射的含时量子波包理论对氢在镍表面顶-桥位上离解吸附进行计算。给出了不同入射动能及初始振转态下的离解几率。最早Jackson和Metiu^[1]运用两维共线模型模拟H₂在Ni表面的离解过程,后来Sheng和Zhang^[2]在对H₂在Cu和Ni表面离解的研究中首次正确地把双原子转动处理为球形转子,在三维量子计算中,差不多都运用了三维坐标为(z,r,θ)的所谓的光滑平面模型。在这个领域的量子动力学计算有一个共同的特点是,含时波包法被运用到关于氢离解吸附的动力学计算中。这是因为,波包法是一个解决初始值问题的方法,原则上它可以不需要严格确定边界条件而相对直接地运用到复杂问题上。对一个双原子分子在非光滑的、静止的表面上离解吸附的准确的动力学研究需要包含六个自由度,且计算量是非常大的。在这里假定双原子质心的位置被固定在吸附位上,近似消去了质心坐标(X,Y),忽略势能面对方位角φ的依赖,将最初的问题简化成一个三维问题。在计算过程中,假设镍表面分子是静止的,并且忽略了与表面相关的效应,并利用LEPS型势能面,调整相关的参数使之与实验所得势能面相一致。在波包传播过程中,我们运用了分解算符传播子。同时,为了避免波函数的边界反射,还采用光学势以吸收射波函数。波包传播是在相互作用绘景中运用推广的分解算符法进行的,

$$\Psi_I(t+\Delta) = \Psi_I(t) + e^{iH_0[t+(\Delta/t)]} (e^{-iV\Delta} - 1) \times e^{-iH_0[t+(\Delta/t)]} \Psi_I(t) \quad (1)$$

双原子初始态选定的离解几率是通过投影依赖能量的反应通量获得的,

$$P_i^R(E) = \frac{\hbar}{m_s} \text{Im} \left[\left\langle \psi_{iE}^+ \left| \delta(s-s_0) \frac{\partial}{\partial s} \right| \psi_{iE}^+ \right\rangle \right] \quad (2)$$

利用上述方法并依据文献[3]中的LEPS势能面参数,计算了不同入射动能及初始振转态下的离解几率。结果表明:当j+m=偶数的离解几率P(11)比j+m=奇数的几率P(10)大。在动能低于0.106eV时,P(10)比P(11)小几个数量级基本上可以忽略。当能量增加时,对称效应减小得相当快。这是由于对于同核氢分子,由于其原子的对称性而受选择定则的限制,使得在能量较低且满足j+m=奇数时,分子解离过程是禁戒的。当m=j且动能相同时,j较大时P(jj)也较大,在低能时P(jj)随j的增大而迅速增大。计算结果与有关实验结果及其它理论计算结果做了比较。

参考文献

- [1] B. Jackson and H. Metiu, J. Chem. Phys. 86(1987), 1026.
- [2] Jia Sheng and John Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 99(2)(1993), 1373.
- [3] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, and C. C. W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys. 81(1984), 2103.

双原子分子振动态的红外多光子过程*

丁世良^a马杰^{b**}

(a. 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

(b. 江苏农县总公司科教处南京珠江路4号, 210008)

本文使用半经典理论, 将分子本身视为量子系统, 而外场是经典的。由Close-Coupling方法把Schrödinger方程转化为一个微分方程组, 应用Floquet理论求其数字解, 并研究了多光子激发和多光子解离, 讨论了分子红外多光子过程的前提是Born-Oppenheimer近似, 即电子为原子核的运动提供一个绝热能面。分子在强红外激光场中的振动并不是简谐振动, 振幅可以很大甚至解离。所以双原子分子的势能常用Morse势。分子与外场的相互作用采取偶极近似, 由于外场很强, 微扰理论失效, 解这类Schrödinger方程会遇到一定困难, 只好利用近似方法求其数字解。其中Close-Coupling方法是较为精确的一个, 它将体系的Schrödinger方程转化为微分方程组。因为分子哈密顿是量子化的, 分子本征态的个数很多, 而且方程组中包含方程的个数就是分子的本征态数。因此, 求这类微分方程组的数字解需要大量的计算工作。经典激光场出现在方程组的系数中, 是时间周期性的, 应用Floquet理论求数字解能节约许多计算工作。只要计算得到一个光学周期内的数字解, 便可很容易得到任意长时间的数字解。

研究分子红外多光子过程的理论方法很多, 其中包括dressed态方法和李代数方法。本文是应用Floquet理论将对时间从零到无穷的计算转化为在一个光学周期内的计算。由于外场是强场, 微扰理论不能用。

分子处在较低振动激发态及基态时, 只有三个频率使分子解离, 其中最有效的频率是 3770.0cm^{-1} , 解离过程是复杂的, 存在许多的解离通道。通过第九激发态的解离通道贡献较小, 因为 ω_3 引起的该态的解离几率很小。从一个束缚态到另一个束缚态的跃迁几率随时间的变化呈现振动特点, 这反映出分子与外场能量交换的性质。较高激发态之间的跃迁持续时间较短, 说明这些状态不稳定, 寿命短。

分子同时吸收很多光子的可能性小, 而一次吸收少数光子的可能性大, 均为共振吸收, 即分子从始态跃迁到终态时, 两态的能量差应该是光子能量的整数倍。若用两个不同频率的激光场, 会增加共振吸收的可能性, 可以更有效地激发和解离分子。

参考文献:

1. Moulton F. R. *Differential Equation*, Macmillan, New York, 1930, chapter 17.
2. Johnny Chang, Shi-liang & Wyatt. E. Robert, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 3244.
丁世良, 潘陆宁, 邓从豪, *中国科学B*, 1990年No.4. 344.
3. 袁峰, 丁世良, *物理学报*, 45 (1996) 20.
4. Leforestier C. & Wyatt. E. Robert, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 2334.
5. 丁世良, 马杰, 关大任, *物理学报*, 45, (1996), 1629.
6. Leasure S. Wyatt E, Robert, *optical Engineering*, 19 (1980) 45.

* 国家自然科学基金及山东省自然科学基金资助项目

** 联系人

协同学方法在化学动力学问题中的应用

丁世良^{a, b} 易希璋^a 关大任^a^a 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100^b 山东师范大学物理系, 济南, 250014

在任何化学动力学研究中, 确定具有动力学活性的组分浓度对反应速率的影响是很重要的。大多数化学反应速率并不是由反应物分子间的简单碰撞发生的, 而是有一个若干基元过程或反应步骤所组成的反应机理(历程)。这种反应称为复杂反应。对一给定历程, 求解相应的反应速率方程组(动力学方程组)得到反应速率表达式来解释化学动力学实验结果, 很有实际意义。

通常人们用分离变量法、本征值方法和Laplace变换法等来解动力学方程组。然而对复杂反应, 例如链反应和光化学反应, 直接应用这些方法是不可能的。人们不得不用“稳态近似”和“平衡近似”来解动力学方程组。但是化学动力学研究的过程通常是一种远离热平衡的过程, 可以认为这是属于非平衡态统计力学的范畴。因此用Haken提出的协同学方法来研究动力学是很合适的。协同学研究对象是由完全不同性质大量子系统组成的总系统的行为。但是直接用Haken方法解动力学方程组还是相当困难的, 首先为了得到体系定态解的表达式(它们是各种反应速率常数的函数), 需要先解一个非线性代数方程组, 然后再利用“常数变易法”将原微分方程组变换为Haken形式。这在代数理论上都是很难处理的问题。化学动力学方程组除了可能存在一个常数项外, 它已具有线性化形式。这个常数项实际上可以通过简单的平移变换而消去。因此问题最后归结为如何将线性化的动力学方程组化成Haken形式。

本文利用一种关于动力学变量的非奇异线性变换直接将给定的反应动力学方程组转化成Haken方程形式。明确地给出了反应体系的序参量和其他变量演化表达式, 不仅克服了协同学在化学动力学中应用的困难, 而且也不必引入“稳态近似”和“平衡近似”。因而有广泛的应用价值。我们用这种协同学方法分析了一个简单的例子, 有机分子热分解反应的Rice-Herzfeld机理, 对乙醚和乙烷的热分解链反应, 求解对应的反应速率方程组, 给出了反应体系序参量及其他变量演化表达式, 且与实验结果相符合。最后讨论了协同学方法的意义和适用性。

(参考文献 略)

散射体系 $A + B C$ 的无限维Lie代数处理方法

丁世良^{a, b}, 易希璋^b, 关大任^b

a. 山东师范大学物理系, 济南, 250014

b. 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100

利用无限维Lie代数理论处理了散射体系 $A + B C$ 。其中原子 B 与 C 之间的相互作用势引用Morse势而不是通常的线性谐振子势。我们所得到的计算结果与半经典近似 (Semiclassical Approximation)、一次奇变波近似 (First-order Distorted Wave Approximation) 结果相比较均能很好地相符合。

散射问题的Lie代数处理方法最早是 Y. Alhassid与R. D. Levine提出的。这种方法的优越性质在于它能同时给出散射体系的含时波函数 $\psi(t)$ (即薛定格方程的非定态解) 与密度算符 $\rho(t)$, 从而等价于求得了体系的全部力学量和它们的统计平均值。然而这种方法的不足之处是对于给定的某些散射体系 - 即使看来是比较简单的散射体系, 有时也很难找出相应的动力学Lie代数。也许正是由于这种原因致使 $A - L$ 理论至今尚能得到充分地进展。鉴于这种情况, 进一步地推广 $A - L$ 理论, 使它能适用于更多的散射体系看来不仅具有理论意义同时也具有很高的实际应用价值。计算表明, $A - L$ 理论的困难来自于给定的体系找不出封闭的Lie代数, 也就是说, 当进行代数元之间的对易运算时将会产生无限个新的代数元。这种情况的出现一方面表示它已经超出了 $A - L$ 理论的适用范围, 而另一方面也暗示着人们必需将 $A - L$ 理论推广到无限维Lie代数的情况。我们已经知道, 在Banach空间中确实存在着无限维Lie群以及在单位元邻域内由这种Lie群所对应的无限维Lie代数。它也正是我们所需要的并且在 $A - L$ 意义下的无限维动力学Lie代数。本文将利用文献中所提出的无限维动力学Lie代数 (严格地说是Banach空间中的Lie代数) 方法处理单原子分子 A 与双原子分子 BC 之间的 $T - V$ 能量传递问题。计算表明, 我们所获得的结果与半经典近似、一次奇变波近似的结果相比较均能很好地相符合。

参考文献:

- [1] Y. Alhassid and R. D. Levine, Phys. Rev., A, 18(1987) 89.
- [2] 丁世良, 易希璋, 关大任 分子科学学报, V. 13, No. 3 (1997)
(在印刷中)
- [3] D. Rapp and T. Kassal, Chem. Rev. 69(1969) 61.
- [4] D. Secrest and B. R. Johnson, ibid, 45, (1966) 4556.
- [5] 易希璋, 马力, 生物学及化学中的数学物理方法,
(山东大学出版社, 1991)

戴瑛 丁世良

(山东大学理论化学研究室 济南 250100)

随着高效超短红外激光的发展,人们对分子体系与强红外激光场的相互作用产生了极大兴趣,特别是对分子的多光子激发和分解过程的研究已成为分子反应动力学中的一个热门课题。

目前处理原子和分子与红外激光场相互作用的理论方法大多是采用初值问题求解希耳波特空间薛定鄂方程^[1]。但这通常是比较困难和复杂的。我们采用了二次型非谐振子李代数模型^[2]

$$\hat{H}_1 = \hbar\omega_0(\hat{A}_+\hat{A}_- + \frac{1}{2}\hat{I}_0) \quad (1)$$

ω_0 是振子频率, \hat{A}_+, \hat{A}_- 为产生-消灭算子, $\hat{A}_+, \hat{A}_-, \hat{I}_0$ 之间的关系为:

$$[\hat{A}_+, \hat{A}_-] = -\hat{I}_0, \quad [\hat{I}_0, \hat{A}_\pm] = \mp 2x_0\hat{A}_\pm \quad (2)$$

$x_0 = \frac{1}{N}$ 是一个非谐性参数(N 是体系总束缚态数的二倍),当 $x_0 = \frac{1}{N} \rightarrow 0$ 时, \hat{I}_0 为

一恒等算符。用此模型替代Morse模型表示双原子分子,研究了在半经典近似下一维无转动双原子分子多光子现象。即将分子与激光场相互作用体系哈密顿表示为 $\hat{H}_0 + V$ 形式,求出相互作用表象中 $V_I(t)$,找到动力学李代数G: $\hat{I}_0, \hat{a}_+ = e^{i\omega_0 t} \hat{A}_+$,

$\hat{a}_- = e^{-i\omega_0 t} \hat{A}_-$ 。利用李代数性质写出时间演化算符 $U_I(t, t_0)$, 由 $U_I(t, t_0)$ 的运动方程得到一组关于其系数的非线性微分方程组,由数值解法求出其解。

若设体系 $t_0 = 0$ 时处于本征态 $|N, \nu\rangle$, 即可利用 $U_I(t, t_0)$ 求得 t 时刻分子从 ν 到 ν_n 的几率:

$$P_{\nu \rightarrow \nu_n}(t) = \left| \langle N, \nu_n | U_I(t, 0) | N, \nu \rangle \right|^2 \quad (3)$$

这就使求解薛定鄂方程变成求解 $U_I(t, t_0)$ 系数的非线性微分方程。本文用此方法计算了HF分子的跃迁几率随时间及外场频率变化。

计算结果表明:由于数学上二次型哈密顿量容易处理,且其形式与谐振子相同,因而应用该模型使薛定鄂方程变得容易求解,且数字计算相对减少。原则上讲,用该模型的李代数方法可得到薛定鄂方程精确解。

参考文献:

- [1]. Dantus, M. Rosker, M.J.Zewall. A.H. J.Chem.Phys, 89, 6128 (1988).
[2]. R.D. Levine. Chem. Phys. Lett., 2, 95, 87 (1983).

H₂+He 散射的李代数方法研究杨本会^a 丁世良^{a, b}^a 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100^b 山东师范大学物理系, 济南, 250014

利用李代数方法处理分子之间的散射问题是由 Y. Alhassid 和 R. D. Levine [1] 提出的。本文将李代数方法和中间绘景结合起来, 讨论了 He+H₂ 散射体系的平动-振动传能问题, 计算 H₂ 分子的振动跃迁几率。当碰撞能量较高时, H₂ 分子可能被激发到较高的振动态, 此时我们将考虑三次方和四次方项存在的非简谐振动的情况。相互作用势取为指数形式 [2]。我们引入产生算符 a^+ 和消灭算符 a 后, 体系的哈密顿量可以写为:

$$H = H_1 + H_2$$

$$H_1 = \alpha_1 a^+ a + \alpha_2 a^{+2} + \alpha_3 a^+ + \alpha_4 a + \alpha_5 a^2 + \alpha_6 \quad (1)$$

$$H_2 = c_1 (a^3 + 3a^+ a^2 + 3a^{+2} a + a^{+3}) + c_2 (a^4 + 4a^+ a^3 + 6a^{+2} a^2 + 4a^{+3} a + a^{+4})$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_6$ 和 c_1, c_2 为常数, 设定 $A_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ 为如下算符序列:

$$\Omega: a^+ a, a^{+2}, a^+, a, a^2, I$$

H_1 是算符集 $A_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ 的线性组合, Ω 中的算符 $A_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ 在对易关系下是封闭的, 因而 Ω 构成一个 6 维李代数。此时时间演化算符 U_1 可以表示为:

$$U_1 = \prod_{i=1}^6 \exp(z_i A_i) \quad (2)$$

其中 z_i 为与时间有关的未知的复数变量。

在中间绘景中, 任意时刻 t 体系处于定态 Ψ_f 的几率为 [3]:

$$P_f = \left| \langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle \right|^2 = \left| \sum_j c_j(t) \langle \Psi_f | U_{eff} | \chi_j \rangle \right|^2 \quad (3)$$

其中 U_{eff} 为有效时间演化算符, 且 $U_{eff} = U_1$, $|\chi_j\rangle$ 为谐振子的波函数, $c_j(t)$ 则通过求解

$$\text{下面的矩阵方程求得 [3]:} \quad i\hbar \frac{dC}{dt} = H_I C \quad (4)$$

其中 H_I 是算符 H_I 的矩阵且矩阵元为 $H_{jk}^I = \langle \chi_j | H_I | \chi_k \rangle$, 算符 H_I 由下式给出:

$$H_I = U_1^+ H_2 U_1 \quad (5)$$

该方法将李代数方法和中间绘景结合起来, 将高次方项未作任何近似处理, 而将全部信息包含于 H_I 之中, 因而不同于其他的处理非谐振子的情况 [4]。

参考文献:

- [1] Y. Alhassid and R. D. Levine, Phys. Rev. A, 18(1978)89.
- [2] D. Rapp and T. Kassal, Chem. Rev. 69(1969)61.
- [3] J. Echave, F. M. Fernadez and D. A. Micha, J. Chem. Phys., 94(1991)3537
- [4] Jose Recamier A., Int. J. Quantum Chem., 24(1990)655

郑雨军^a 丁世良^{a, b}

(a. 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

(b. 山东师范大学物理系, 济南, 250014)

三原子分子的振动高激发态的光谱是当前理论研究和实验研究的重要课题之一。由于振动高激发态通常包含大振幅运动, 传统的正则模理论已不能较好地研究振动高激发态问题。就理论研究而言, 主要应用两类方法: (1) 把能级展为转—振量子数的级数, 即所谓的 Dunkum—Like 展开; (2) 利用从头算或唯象方法求解 Schrodinger 方程。

本文利用李代数方法求解三原子分子的高振动能级。考虑 Hamiltonian 展开:

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i,j} V_{i,j}$$

$$H_i = h_{i0} + \sum_{\alpha\alpha'} \varepsilon_{i\alpha\alpha'} b_{i\alpha} b_{i\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} U_{i\alpha\alpha'\beta\beta'} b_{i\alpha}^+ b_{i\alpha'} b_{i\beta}^+ b_{i\beta'} + \dots$$

$$V_{ij} = \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \omega_{i\alpha\alpha'\beta\beta'} b_{i\alpha}^+ b_{i\alpha'} b_{j\beta}^+ b_{j\beta'} + \dots$$

其中 $b_{i\alpha}^+$ 、 $b_{i\alpha}$ 为 Boson 子产生和消灭算符。考虑到 Hamiltonian 的转动不变性, 引进球面张量算子 $\tilde{\sigma}_i$, σ , $\pi_{i\mu}^+$ 和 $\tilde{\pi}_{i\mu}$ ($\mu=0, \pm 1$) ($i=1, 2$)。

可以证明对于三原子分子存在下列群链:

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \supset O_1(4) \otimes O_2(4) \supset O_{12}(4) \supset O_{13}(3)$$

据此, 我们得到了在局域模下的基为:

$$[[N_1][N_2](\omega_1, 0)(\omega_2, 0)(\tau_1, \tau_2)J]$$

由动力学对称, Hamiltonian 可写为:

$$H = E_0 + A_0 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12}^1 + \lambda_{12} M_{12} + x_{1,1} C_1^2 + x_{1,2} C_1 C_2 + x_2 C_2^2 + x_{1,12} C_1 C_{12}^1$$

$$+ x_{2,12} C_2 C_{12}^1 + x_{12,12} C_2 C_{12}^2 + y_{1,12} (C_1 M_{12} + M_{12} C_1) + y_{2,12} (C_2 M_{12} + M_{12} C_2)$$

$$+ y_{12,12} (C_{12}^1 M_{12} + M_{12} C_{12}^1) + z_{12,12} M_{12}^2$$

这样, 通过光谱定出系数 A_1 , A_2 , A_{12} , $\lambda_{1,2}$, $x_{1,1}$, $x_{1,2}$..., 我们就可以得到相应振动态下的能级。利用上述公式, 我们计算了 H₂O、H₂S 等分子的振动高激发态, 得到了较为理想的结果 (略)。

刘建勇^a 步宇翔^a 丁世良^{a,b}

(a. 山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

(b. 山东师范大学物理系, 济南, 250014)

电子转移反应动力学及其机理的研究是目前国际上比较活跃的焦点课题。根据半经典的 Marcus — Hush 理论, 电子转移反应速率常数可以写做:

$$k_{et} = k_{el} \cdot Z_{eff} \cdot e^{-E^*/RT}$$

这里 k_{el} 为电子发射因子, Z_{eff} 为有效频率因子, E^* 为活化能。其中代表量子效应的因子 k_{el} 是目前人们研究的一个焦点。无论是 Landau — Zener 模型还是含时微扰理论所给出的 k_{el} 的计算公式, 从中我们都可以看出, 计算反应过程中的电子耦合矩阵元 H_{ij} 是计算电子转移反应速率常数的一个关键。本文所关心的是由第一原理出发, 计算凝聚相中金属离子间发生电子转移时的 H_{ij} 值。

电子耦合矩阵元 H_{ij} 可以定义为:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$$

Ψ_i 和 Ψ_j 为体系经过了重组织后, 发生电子转移前后所对应的电子波函数, 分别称作先驱波函数和后继波函数, \hat{H} 为体系总的电子哈密顿算符。目前, 对 H_{ij} 的计算多是采用 ab initio 等量子化学计算方法, 但是在凝聚相反应中, 由于必须考虑配体的作用, 体系非常大, 尤其是当配体为一些有机配体时, ab initio 计算非常困难。为了解决这一困难, 我们提出如下方法:

第一, 在计算中引入配位场理论, 把所有配体对金属离子中电子的作用, 简单的看做它们所产生的势场与电子的相互作用。第二, 采用价电子近似, 忽略内层电子对电子耦合矩阵元的影响。以在水溶液中 $V^{2+} - V^{3+}$ 间的电子转移反应为例, 总的电子哈密顿算符便可以写做:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^5 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_{ia}} - \frac{Z^{**}}{r_{ib}} + V(\vec{r}_i) \right] + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \frac{1}{r_{ij}}$$

其中, Z^* 和 Z^{**} 分别为 V^{2+} 和 V^{3+} 的有效核电荷。 $V(\vec{r}_i)$ 为与 V^{2+} 和 V^{3+} 配位的所有水分子所形成的配位场。第三, 由于此类电子转移反应中, 授—受体之间只存在弱的相互作用, 因此在构造先驱波函数 Ψ_i 和后继波函数 Ψ_j 时, 我们忽略授体与受体之间的相互作用。这样 Ψ_i 和 Ψ_j 可以直接由 $V(H_2O)_6^{2+}$ 和 $V(H_2O)_6^{3+}$ 的电子波函数相乘, 再加以反对称化得到。

经过以上三步近似之后, 计算 H_{ij} 的运算量大大地减少了, 而且可以很方便地应用于大的反应体系。具体的计算可以分成以下三个步骤: 首先, 根据配位场理论, 运用群论方法分别构造出 $V(H_2O)_6^{2+}$ 和 $V(H_2O)_6^{3+}$ 的电子波函数相乘后再反对称化得到 Ψ_i 和 Ψ_j 。第二步, 推导出当 $V(H_2O)_6^{2+}$ 和 $V(H_2O)_6^{3+}$ 按照不同方式相互靠近时 (包括头对头、边对边和面对面三种方式) 所有配体所产生的体系总的势场 $V(\vec{r}_i)$ 。第三步, 将积分 $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$ 展开。总的积分只是由一重叠积分、动能积分、核引积分、双电子排斥积分以及一些原子轨道关于总的配位场的形如 $\langle \varphi_i | V(\vec{r}_i) | \varphi_i \rangle$ 的积分组成。前一些积分很容易得到, 对于 $\langle \varphi_i | V(\vec{r}_i) | \varphi_i \rangle$ 只要将 $V(\vec{r}_i)$ 按球谐函数展开, 在椭球坐标中也可以求得。这样便可求出在凝聚相中, V^{2+} 和 V^{3+} 间发生电子转移反应时的电子耦合矩阵元 H_{ij} 。

如果假设电子转移的始态和终态都满足 Boltzmann 分布, 通过对各电子态的统计平均, 可以得到总的有效电子耦合矩阵元。

非绝热原子-表面散射近共振电荷交换理论

关大任 易希璋 布宇翔 丁世良* 华东明*

(山东大学理论化学研究室 济南 250100)

(*山东师范大学原子与分子物理研究室 济南 250014)

在低能原子(或离子)从金属表面散射实验中, 散射粒子束包含电离态和激发态粒子的分布。各种状态散射粒子分布强烈地依赖于入射粒子速度和表面性质。这种现象对许多表面分析技术十分重要。例如离子束散射谱(ISS)、中性束散射谱(NSS)、二次离子质谱(SIMS)及电子受激脱附(ESD)实验等, 这些实验一个共同的特点是在表面附近的反应里存在电荷转移, 是非绝热过程。在散射实验里, 当原子电离能接近于金属的Fermi能量(小于几个eV)时, 它能共振地失去一个电子给金属。这是按照“近共振电荷交换”机理进行的过程。事实上这是由于Born-Oppenheimer近似受到破坏, 电子态间耦合(非绝热耦合)引起的电子跃迁。

Olson发展了一个近共振电荷转移理论, 主要是基于用量子化学DIM(分子中双原子分子)方法计算出原子-表面散射体系势能面, 然后变换到一个非绝热电子表示中, 得到非绝热势, 这种非绝热势的交叉可以描述电荷转移, 采用共同Eikonal理论解出电子跃迁振幅, 得到电离几率。对于一个双电子态模型, 问题归结为求解一个耦合一阶微分方程组。它可以用数值积分求解。若初始态是体系处于中性道上, 可以解得电离几率对时间的依赖, 结果表明: 电离几率经过二次突跃(一次上升, 一次下降), 最后得到一个很小数值的电离几率。而且, 二次突跃中间几率发生快速振荡。这些数值结果不仅不易解释, 而且计算量也是相当大的。

我们对电子跃迁振幅满足的耦合一阶微分方程组, 利用线性代数中的二次型理论来解这方程组, 可以得到电子跃迁振幅, 并给出了电离几率的解释表达式。这样不仅能够很好地解释了散射过程电离几率的时间演变。而且可以更广泛地、更有效地用来分析各种电荷转移问题, 包括其相分子碰撞过程的电荷转移现象。计算因此变成纯代数运算, 计算量小且容易。所以, 这个理论方法为计算电离几率提供了一个新的抉择。

孙元红 张庆刚 丁世良

(山东师范大学原子与分子物理研究室 济南 250014)

摘 要

用李代数方法讨论了强场中非简谐振子激光激发的统计性质, 分别得到平均粒子占据数随时间变化和激光频率变化的关系图象。

理 论

分子是一个复杂的振动转动系统, 对非简谐振动的研究, 具有重要的理论和实验意义。本文用李代数方法讨论了HF分子红外多光子激发的统计性质, 对系统的哈密顿量进行二次量子化, 则哈密顿算符可写成一组算子的线性组合, 这组算子的对易关系是封闭的, 这样就形成一个李代数。且这组算子的统计平均值满足一个微分方程组, 李代数方法就是用解一个微分方程组来代替解薛定谔方程, 数字计算量相对减小, 还可根据需要用递推法提高计算结果的精确度。在本文中, 粒子系统是量子化的, 光场采用的经典形式。

主 要 工 作

<一>在封闭的哈密顿量的情况下, 非简谐振子的振动激发情况

$$\text{非简谐振子的哈密顿量} \quad H = \hbar\omega_0 a^+ a + \beta(a + a^+)^3 + \gamma(a + a^+)^4$$

ω_0 : 振子的振动圆频率

保留三次方项中的 $3\beta(a + a^+)$ 和四次项中的 $6\gamma(a^2 + 2a^+a + a^{+2})$,

$$\text{激光--振子的偶极相互作用} \quad V(r) = \hbar\omega_R [a^+ \exp(-i\Omega t) + a \exp(i\Omega t)]$$

ω_R : 拉比频率; Ω : 激光频率

$$\text{哈密顿量为--组算子的线性组合} \quad H = \sum_i \partial_i A_i$$

A_i : $I, a^+a, a^+, a, a^{+2}, a^2$, 其对易关系封闭, 形成--李代数。

只考虑谐振子的情况, 即 $H = \hbar\omega_0 a^+ a + V(r)$, 平均粒子占据数随时间变化的图象为光滑的正弦曲线, 共振频率为基频, 激光频率越接近共振频率, 振幅越大。

考虑三次项 $3\beta(a + a^+)$, 图象不再是光滑的, 而是出现振荡, 但是非简谐振子的基频和共振频率不变, 振幅不变。考虑四次项 $6\gamma(a^2 + 2a^+a + a^{+2})$ 的影响, 非简谐振子的基频和共振频率都发生变化。

$$\text{考虑转动项} \quad \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu(r_0 + x)^2}, \quad (r_0 \text{ 为平衡位置, } x \text{ 为偏离平衡位置的距离)}$$

对此项进行二次量子化, 结果表明, 转动项对简谐振子的基频和共振频率都有影响。

<二>在不封闭哈密顿量的情况下, 非简谐振子的振动激发情况

考虑三次项展开式中的 $\beta(a^3 + 3a^+a^2 + 3a^{+2}a + a^{+3})$, 此时哈密顿量不再闭, 不能用上述方法来解, 可通过求时间演化算子来求平均粒子占据数, 再将此结果与上述结果进行比较、分析。

具体结果, 略。

用RS-BOXSW方法研究双原子分子 在强红外激光场中的多光子解离

刘新国 张庆刚 丁世良

(山东师范大学原子与分子物理研究室 济南 250014)

本文运用RS-BOXSW方法,研究了加入转动项后,双原子分子的解离几率随外场频率及在共振频率处解离几率随作用时间的变化规律,并与未加转动项的结果作了比较。

理论方法

RS-BOXSW方法的主要思想是:RS(转动Sudden)近似与BOXSW方法相结合,不同的振动态跃迁时,取相同的转动量子数。分子的束缚态,离散准连续态的集合根据简单的 \hat{L}^2 基(如正弦函数)展开,并引入一个复的Saxon-Wood光学势 $W(r)$ 以平滑地衰减将在 r^* 处反射的准连续态几率,光学势的作用将半无限大空间限在 $[r_0, r^*]$ 区间内。运用RS-BOXSW方法求解离几率将导致一个维数很大的微分方程组,方程组中的系数具有时间周期性,可以利用Floquet理论将时间半无限范围的计算,归结为一个光学周期内的计算。

转动双原子分子满足的本征值方程为:
$$\left[-\frac{1}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + u(r) + w(r) + \frac{j^2}{2\mu r^2}\right] \phi = E \phi \quad (1)$$

为解(1)选一组正交归一的完全基集:
$$f_n = \left[\frac{2}{r^* - r_0}\right]^{\frac{1}{2}} \sin\left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \cdot \frac{r - r_0}{r - r^*}\right] \quad r_0 \leq r \leq r^* \quad (2)$$

将(1)的波函数用它展开,两边同乘以一基函数并在 $[r_0, r^*]$ 内积分即可求得本征值,本征函数的数值解。

加上外场后,分子的运动方程为:
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad (3)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + w(r) - E_0 \cdot \mu(r) \cdot \cos(\omega t) \cos \theta$$

方程(3)的波函数用(1)的波函数展开并向 $\langle \phi |$ 投影,对 r 积分得展开系数满足的方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{vj} = C_{vj} E_{vj} - E_0 \cos \omega t \sum_{v'j'} C_{v'j'} V_{vjv'j'} \quad (4)$$
 其中 $V = \langle \phi_{vj} | \mu(r) \cos \theta | \phi_{v'j'} \rangle$ 由方程(4)求

得展开系数 c 从而求得跃迁几率,并进一步求得解离几率。

本文利用上述方法,计算了HF分子的解离几率。本文的结果与只考虑振动项的结果相比较,可以看出,转动能的加入使分子的内态数增加,弥补了振子振动的非简谐性造成的能量不匹配,有利于共振吸收,对解离几率产生了明显地影响。

参考文献

- 1、丁世良、马杰、关大任,物理学报,第45卷,第10期,(1996)1629.
- 2、C·Leforestier,R·E·Wyatt,J·Chem·Phys,78(1983),2334.
- 3、K·F·Milfeld,R·E·Wyatt,Phys·Rev·,A 27(1983),72.

氧原子在镍低指数表面上的吸附和扩散

王泽新 周新红 刁兆玉 张文霞

(山东师范大学化学系, 济南, 250014)

在多相催化体系中, 微量附加物的存在会对反应产生相当大的影响。特别是对电负性高的元素如氧、碳、氯等被认为是催化反应的毒素, 研究它们在表面的吸附扩散行为是非常有意义的课题。

Upton等最先用价键理论方法研究了氧原子在Ni(100)面上的吸附, 在H位预言了两个吸附态, 一是低键长的氧化态 ($R_{Ni-O}=1.78$ 埃) 和低覆盖态 ($R_{Ni-O}=1.97$ 埃)。多种实验测试手段如EELS、LEED、SEXAFS等对氧-镍单晶面体系进行研究。对氧原子在Ni(100)面上反常的短键长和低振动频率进行了争论, 氧原子在Ni(110)面上振动频率的实验数据也出现指派矛盾。目前氧原子在镍低指数面上吸附扩散行为完整的理论分析罕见报导。

我们用半经验的五参数Morse势模拟氧-镍表面相互作用势, 优选了一组参数, 获得氧原子在镍(100)、(111)和(110)三个低指数面上各吸附位的吸附几何、结合能、本征振动等动力学信息, 计算结果和实验数据符合得非常好, 并对一些有争议的实验结果提供了理论解释。表中给出了吸附态的部分结果及和实验信息的比较。

表: 吸附态的计算结果和实验数据(括号中数据)比较

体系	吸附位	结合能(eV)	R _{Ni-O} (埃)		本征振动频率(meV)	
			平行	垂直	平行	垂直
(100)	H	6.89	1.77*4	1.89	84.89*2	51.47
			(1.96 1.80 1.75 2.14 1.89)	(80)	(52.5 42)	
(111)	H	5.65	1.79*3		66.48*2	71.73
		(5.64)	(1.80 ± 0.02)			(72)
(110)	LB	6.38	1.76*2	1.83*2	84.69 58.34	65.88
					(99)	(66)
	H3	5.61	1.82*2	1.79	51.41 49.62	78.84
					(60)	

对于O-Ni(100)体系, 我们得到低键长(1.77)的氧化态, 这个键长数据在三个体系中具有一致性, 我们希望这个理论信息为进一步的实验谱数据的理论拟合提供依据。在O-Ni(110)体系中, EELS实验给出的66, 99 meV 损失谱分别对应着长桥位LB的垂直本征振动和沿桥方向的水平本征振动, 而60meV损失谱为膺三重位的水平和垂直耦合振动(即51.41和78.84的耦合), 两组数据是不矛盾的。我们用一组相同的参数, 同时处理三个体系, 获得了和各种实验非常符合的结果, 说明了我们给出的氧-镍表面相互作用势是可信的, 同时我们的理论结果也是可信的。

高振动激发的C₇₀与惰气原子间的碰撞传能

— 经典轨线法计算研究

邓伟侨 韩克利 詹际平 何国钟

(中国科学院大连化物所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连, 116023)

碰撞传能(Collisional Energy Transfer CET)是气相单分子反应中的一个决定步骤;同时也是稳定双原子反应初生态产物的重要步骤。而这些气相反应正是燃烧化学和大气化学的重要研究对象。虽然研究碰撞传能已取得一些进展,但是仍有许多问题需要更进一步的探讨。

最近,芳香族分子的碰撞传能受到实验和理论的青睐,主要见文献报道的有苯,甲苯, azulene 等与惰气原子的传能。在理论方面,经典轨线法则是计算这些体系的最佳工具。C₆₀, C₇₀以它们球形的共轭大 π 键和独特的芳香性质与其他的芳香族分子区分开来,研究它们与惰气原子的碰撞动力学已有不少报道,但在低能(<1eV)下, C₆₀, C₇₀与惰气原子的碰撞研究并不透彻。Han等曾做过一些这方面的工作,研究了C₆₀与Ar, Kr, Xe的碰撞,得到总的碰撞截面。更进一步的工作还未见报道。本文则从CET的角度出发,从理论上探讨了C₇₀与Ar在低能下的碰撞过程。

我们应用了经典轨线法研究了C₇₀与惰性气体碰撞传能的性质。从而预言了一些在这类大的芳香分子的传能可能出现的现象,即这一体系的碰撞传能的量有可能要小于一般芳香分子与惰气原子碰撞传能的量。我们就作用时间与传能的关系来解释了这一结果。

本工作是国家自然科学基金攀登计划资助课题

CO- Ni(111)表面准经典散射理论研究

孙本繁 张林虎 宋真 吕日昌

(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)

本工作利用经典散射理论, 移植了计算分子散射的“ A General Monte-Carlo Classical Trajectory PGM ”程序, 数值计算一氧化碳双原子分子在镍金属表面散射动力学。

我们假定表面是“冷冻”的, 即忽略晶格振动的影响, 选取五个主原子代表表面, 这样的体系共七个原子组成。

我们利用开关函数法来构造体系的模型势函数

$$U = \sum_{i=1}^7 V_i(r_i) + \sum_{j=2}^7 D[1 - \tanh(a_j r_j - b_j)] \cdot \prod_{j=2}^7 \exp[-\beta_j(r_j - r_j^0)]$$

考虑零级近似, 认为 $\tanh(a_j r_j - b_j) \cong 1$, 并且认为 CO 分子简谐振动, 则 CO 的势能函数有形式

$$V_{CO} = \frac{1}{2} f_r (\bar{r} - r^0)^2$$

而 C, O 原子与表面 Ni 原子间的势能函数取 Morse 势函数

$$V_{C(O)-Ni} = D[1 - \exp[1 - \beta(r - r^0)]]^2 - D$$

可以参照光谱常数及量子化学 ab initio 计算结果来确定式中的参数, 具体数值见表 I。计算中我们取平动能在 1 - 25 Kcal/mole。CO 分子不会解离。

表 I. 势能面参数

双原子类型	R_0 (Å)	f_r (mdyn/Å)	β (Å ⁻¹)	D (Kcal/mol)
C—O	1.128	22.2		
C—Ni	1.95		2.2	0.35
O—Ni	1.65		2.0	0.25

H + SO₂ Molecular Reaction Dynamics

Sun Benfan (孙本繁) Han Keli (韩克利)

(State Key Lab. of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116023)

Once the potential energy function for reaction system is available (either from the experimental spectrum or from the ab initio quantum chemistry calculation), the amplitude, cross section, scattering angle and other dynamic quantities for the system may be readily obtained by carrying out the classical scattering theoretical calculation. Doing this, the solution of the Hamiltonian equations of motion on potential energy surface (PES) is required.

Trajectory calculations have been carried out for the H + SO₂ system. PES's parameters defined by Jian-xin Qi et al.^[1] ab initio calculated results and D. Binns's experiment results^[2] showing in the Table 1. The program allows to build PES of the system from Morse potential function $V=D[1-\exp(-\beta(r-r_0))]^2$ and Harmonic bend potential, $V=1/2 f_{\theta}(\theta-\theta_0)^2$.

Table 1. The parameters in the H - SO₂ potential surface

atomic pair	D(Kcal/mol)	β (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	f_{θ} (mdyn-a/rad ²)	θ_0 (°)
H - S	70.0	2.00	1.350		
H - O	125.6	2.194	0.971		
S - O	1101.7	13.68	1.493		
O - O - S				0.5	125.3

References

- [1] Jian-xin Qi, Wei-qiao Deng and Ke-li Han et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997,93(1), 25-28.
 [2] D. Binns and P. Marshall, J. Chem. Phys., 1995,95,4940.

Rotational alignment of products from NOCl+Ca chemiluminescent reaction

Ji-Ping Zhan, He-Ping Yang, Ke-Li Han, Wei-Qiao Deng, Guo-Zhong He, Nan-Quan Lou

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, P.R.China

The product rotational alignment $\langle P_2(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \rangle = -0.35 \pm 0.04$, -0.15 ± 0.02 for CaCl(B), CaCl(A) are obtained from Ca+NOCl chemiluminescent reactions, respectively. The experiments are carried out under single collision conditions in a beam-gas apparatus. Quasi-classical trajectory(QCT) calculations for Ca+NOCl reaction have been carried out. The calculated results agree well with the experimental ones. The strong product alignments for the reactions are attributed to attractive potential surfaces. It is plausible that the difference of the rotational alignment between the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma$ states of the products is due to their different potential energy surfaces (PESs).

Kinematic Transformations of Ba+CH₃Br/Ba+HBr

Victor Wei-Keh Wu,* Ke-Li Han and Guo-Zhong He

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 116023 Dalian, P.R.China

The QCT (quasi-classical-trajectory) calculations, in which the newtonian mechanics and quantized energy levels are applied, have been extensively used to study chemical reaction dynamics. Both reactions within $0.01 \leq E_{\text{rel}} \leq 3.0$ eV by comparison with available experimental data within $0.075 \leq E_{\text{rel}} \leq 2.31$ eV have been calculated on the respective potential energy surfaces (PESs), which are constructed by parametrized formula known as LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato). The integral cross sections (σ_{BaBr}), mean scattering angles (ω_{BaBr}), fractions (F_t , F_v , and F_r) of the relative translational (E_{rel}), vibrational (E_v), and rotational (E_r) energies as functions of collisional energies have been obtained. The obtained PES is more reliable, if not only σ but also F_v and F_r are compared with experimental values. The calculated results, especially F_v and F_r are in good agreement with the experimental data. The discrepancies of ca. 5-20% are still well acceptable under the consideration of the experimental uncertainties, especially at low $E_{\text{rel}} \leq 0.5$ eV. The PESs are attractive and possess well at (2.88, 2.08) and barrier at (3.50, 1.375) in Å for Ba+CH₃Br/HBr respectively. The depth of well is -1.4886 and -0.8897 eV, the height of barrier is 0.0569 and 0.1049 eV relative to the reactants and products of both reactions respectively.

Quite a lot of experiments for reactions of alkaline earth atoms with alkyl or hydrogen bromides by use of beam-gas or crossed beams have been done in recent years. But their data for the product molecule as functions of E_{rel} are insufficient and the range of E_{rel} is not broad enough, in order to make the comparison between the calculated and experimental results significant.

The electron jump during Ba+CH₃Br is much more significant than during Ba+HBr. The highly vibrational excitation of BaBr can be induced more efficiently during the interaction after the electron jump from Ba to CH₃ or H than during the impulsive attraction between Ba and Br after the charge transfer from CH₃ or H to Br and migration. Only 20-30% of Ba+CH₃Br run via migration, on the contrary ca. 10-30% of Ba+HBr via stripping and only within $0.05 \leq E_{\text{rel}} \leq 1.0$ eV. Although H is much smaller than Br or CH₃, the migration mechanism in Ba+HBr also contributes to the reaction dynamics and more predominantly than stripping within $E_{\text{th}} \leq 0.01 \leq E_{\text{rel}} \leq 0.5$ eV.

*The author is thankful for the financial aids of National Science Foundation of China and the State Committee of Science and Technology of China, Victor Basic Research Laboratory, Bielefeld, Germany (<http://www.uni-bielefeld.de/~fkure>) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft under the No. of Wu 250/1-1.

Refs: 1. Verh. DPG., (1993)-(1997), 2. Chemistry Letters (1997)

反应体系 $\text{Cl} + \text{Na}_2 \rightarrow [\text{NaNaCl}]^{+\ast} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Na}^{\ast}$

过渡态光谱的理论研究¹

王明良 韩克利 何国钟 楼南泉

(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)

在化学反应中, 反应物转变成产物, 反应要经过旧键的断裂和新键的生成, 中间要经过既不属于反应物又不属于生成物的中间过渡态。要在分子水平上理解化学反应的细节, 理解反应过渡态的信息是必要的。近十年来, 探测过渡态的实验方法取得了巨大进展, 同时, 用经典力学和量子力学方法处理过渡态的理论也取得了很大的进步。

本文用准经典轨线法^[1,2]计算了 $\text{Cl} + \text{Na}_2 \rightarrow [\text{NaNaCl}]^{+\ast} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Na}^{\ast}$ 反应的过渡态发射光谱。过渡态发射光谱强度公式:

$$I(\nu, R) \propto W(R, \nu) P_{\text{em}} \delta(h\nu - \Delta V)(\nu/\nu_D)$$

其中, $W(R, \nu)$: 轨线相对密度; P_{em} : 自发辐射机率。结合上面公式和经典轨道计算方法, 计算了不同平动能对过渡态发射光谱的影响, 得出对于低的平动能将有利于过渡态光谱的探测的结论。这对实验工作者将有一定的指导作用。

[1] K-L.Han, G-Z.He and N-Q.Lou, J. Chem. Phys., 105, 8699 (1996).

[2] K.L.Han, X-G.Zheng, B-F.Sun and G-Z.He, Chem. Phys. Letters, 181, 474 (1991).

¹ 本工作是国家自然科学基金和攀登计划资助课题

Proton transfer reactions within $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH}^+$ cluster *

Li Yue, Liu Xianghong, Wang Xiuyan and Lou Nanquan

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, P.R.China

Proton transfer through hydrogen bonding is an important mechanism by which many chemical and biological processes are carried out. It has been drawing the attention of both theoreticians and experimentalists for a long time because of importance in elucidating various phenomena in nature.

In this paper, we offer *ab initio* calculation results of ammonia-methanol mixed clusters obtained at HF/6-31G* and MP2/6-31G** levels by using GAUSSIAN-94W package. Equilibrium geometries of both neutral and ionic $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ clusters are presented. Dissociation channels and dissociation energies of the ionic clusters are also suggested, respectively. The results show that when $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ is vertically ionized, a fast intracuster proton transfer process from $(\text{H}_3\text{N}\dots\text{HOCH}_3)^+$ to $(\text{H}_4\text{N}\dots\text{OCH}_3)^+$ should occur quickly, and if surplus energy exists to make the ionic cluster dissociate, CH_3O and NH_4^+ should be dominant products. So it can be expected that the measured ions after ionization should be a sequence of protonated products in which the proton is bound to an ammonia molecule, forming an NH_4^+ core ion.

Another channel corresponding to produce CH_2OH and NH_4^+ should follow an intracuster rearrangement reaction, i.e., H in methyl group moves onto O atom. However, a high energy barrier of about $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ makes it be less favored.

* This project is supported by the National Natural Science Fund of China.

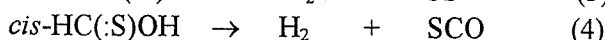
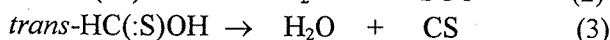
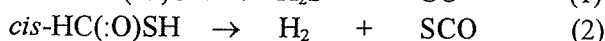
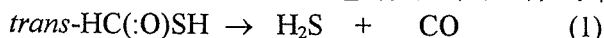
一硫代甲酸热解速率常数估算¹

黄建华 韩克利 朱荣顺 何国钟 楼南泉

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

一硫代甲酸在通常条件下是以聚合物的形式存在的, 它存在四种可能的异构体: 顺, 反式-硫羟型一硫代甲酸 $\text{HC}(\text{:O})\text{SH}$; 顺, 反式-硫羰型一硫代甲酸 $\text{HC}(\text{:S})\text{OH}$ 。以往的研究不管是从实验上还是从理论上大多数是集中在其电子结构, 几何特征等方面, 对其化学性质的研究相对较少, 而对一硫代甲酸热解机理和速率常数估算则尚未见报导。

本文对一硫代甲酸单分子热解反应的可能机理进行了探讨。类似甲酸热解反应, 它有以下几种可能热解途径:



反应(1)和(3)各经过一个三元环过渡态脱去 H_2S 或 H_2O , 反应(2)和(4)则各经过一个四元环过渡态脱去 H_2 。

首先, 我们对以上反应进行了量子化学从头计算; 对所有的一硫代甲酸异构体, 过渡态和产物在自洽场水平上(RHF)进行了全优化, 为了讨论基组对电子结构和能量的影响, 我们使用了一系列的基组(STO-3G, 3-21G*, 6-31G*, 6-311G**); 同时, 为了考虑电子相关对电子结构和能量的影响, 我们又用6-31G*和6-311G**基组在二级微扰水平上对它们进行了优化; 为了得到更精确可信的能量, 在MP2/6-311G**优化结构基础上进行了四级微扰水平上的单点能量计算(MP4(SDTQ)/6-311G**//MP2/6-311G**); 考虑零点能贡献和确证优化的各驻点, 在MP2/6-311G**//MP2/6-311G**水平上还进行了振动分析和内禀反应坐标(IRC)计算。以上所有的计算工作全由GAUSSIAN 94W完成。

速率常数计算利用RRKM理论。类似Gilbert等的方法, 我们用UNMOL程序来完成; 在RRKM计算中, 一硫代甲酸分子与氩浴气间的Lennard-Jones碰撞半径 σ_{ij} 和势阱 ϵ_{ij} 用SIGMON程序计算。

计算结果表明硫羟型异构体 $\text{HC}(\text{:O})\text{SH}$ 比硫羰型异构体 $\text{HC}(\text{:S})\text{OH}$ 稳定; 而且反式的比相应的顺式异构体稳定; 我们得到反式- $\text{HC}(\text{:O})\text{SH}$ 比顺式- $\text{HC}(\text{:O})\text{SH}$ 稳定1.08千卡/摩尔, 实验值为231波数(0.661千卡/摩尔)。反应(1), (2), (3), (4)的反应热分别是-10.28, -11.99, 31.45, -21.59千卡/摩尔; 反应能垒分别为57.47, 62.65, 82.66, 65.04千卡/摩尔。能量上, 反应(1)更为有利。利用RRKM理论计算得到了它们的速率常数。

¹ 本工作是国家自然科学基金资助课题

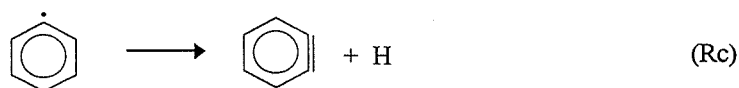
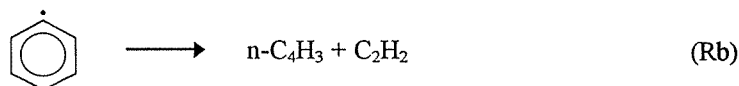
苯在高温下热解机理的探讨

邓伟侨 韩克利 黄建华 何国钟

(中国科学院大连化物所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连, 116023)

苯热解反应不仅是燃烧化学中的一个重要反应, 而且和多烯烃聚合有直接的关联。苯环独特的稳定性也使其在燃烧中的结碳过程起重要作用。

本文是用量化计算的方法来研究苯环热解的机理, 并建立RRKM模型, 计算了苯和苯自由基热解的宏观速率常数。对于苯自由基的热解过程有:



图中列出了量化计算确定的这些通道的势能面情况。我们利用RRKM理论计算了这些通道的速率, 发现主要通道是通道Ra, 而通道Rc并非主要通道。这一结果与从实验中所假设的机理相同, 而否定了Wang和Frenklach所推测的机理。

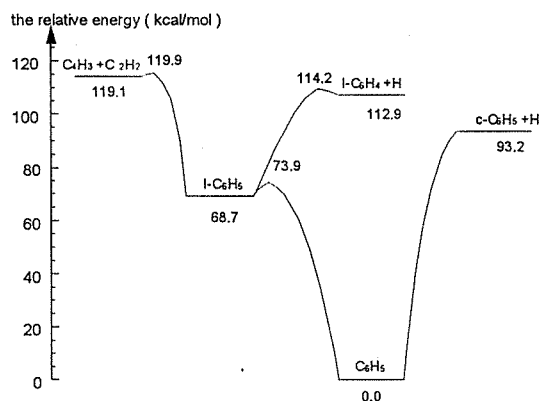


Figure Potential energy diagram for the phenyl \rightarrow products at B3LYP/6-31G* level

本工作是国家自然科学基金攀登计划资助课题

Theoretical study of the potential energy curves for the Ca-Ar and Sr-Ar systems*

Rong-Shun Zhu, Ke-Li Han, Jian-Hua Huang, Ji-Ping Zhan, Guo-Zhong He

*(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)*

The $X^1\Sigma$ ground state and the low-lying $^{1,3}\Sigma$, $^{1,3}\Pi$ excited states of the Ca-Ar and Sr-Ar systems have been studied using two kinds of pseudopotentials at MCSCF(CASSCF)-SDCI level. Initially, multiconfiguration self-consistent field (MCSCF) calculations are carried out using complete active space (CASSCF), and then configuration interaction (CI) calculations are carried out after MCSCF-CASSCF. The CI calculations are performed at the SDCI level, using MCSCF-CASSCF nature orbitals. In the CI treatment, all of the electrons on Ar are frozen and only considered as a polarizable cloud because there are no excitations involving electrons on Ar. The calculation is not time-consuming by this method. All calculations in this work are carried out with the GAMESS program package.

The results indicate that the $^{1,3}\Sigma$ excited states are essentially repulsive, but the $X^1\Sigma$ ground state and the $^{1,3}\Pi$ excited states have shallow potential minima at large R values. Spectroscopic constants of the $X^1\Sigma$ ground state and the $^{1,3}\Pi$ excited states have been calculated and compared to those of experiment, which show that the calculated data are in good agreement with experimental values. The SKBJ-ECP can't describe the systems satisfactorily, but HW-ECP is successful in describing the interaction of Ca-Ar and Sr-Ar systems in comparison with experimental results.

*Supported by Chinese Natural Science Foundation and Community of Science and Technology.

分子动力学的优化控制理论¹

赵 仪 韩克利 何国钟

(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)

YiJing Yan

(Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology)

飞秒激光技术的发展, 使人们能够实时地检测和控制化学反应。自从1985年Tennor和Rice引入pump-dump控制方案以来, 以有各种理论和实验发展用于描述分子动力学的控制过程。影响较大的另两种理论控制方案为Shapiro提出的相干控制理论和Rabitz的优化控制理论。这些理论主要用来描述处于纯态的分子系统, 但在实际的化学反应过程中, 要准备系统处于纯态本身就是一个难题。

本工作从Liouville空间的密度矩阵出发, 发展了能够描述系统处于混合态时分子动力学的优化控制理论。为了能够得到普适的优化控制场, 将结果推广到弱场控制条件下, 得到如果系统处于混合态, 线性控制公式仅适用于单光子控制过程, 当系统处于纯态时, 我们通过引入新的控制核, 对双光子控制过程也能够得到线性控制公式, 优化场可以通过解本征值方程得到。将结果应用到两能级系统, 计算了I₂分子在控制时间为350fs时电子基态上最小宽度分布的高斯波包和本征态控制的pump和dump的优化场, 发现对高斯波包控制的pump场具有正的chirp, 而dump场为负的。对本征态控制而言, 优化控制场没有chirp, 为此, 我们近似用高斯脉冲代替优化场, 计算了控制效率, 结果说明优化场具有很强的适用性。比较了相位锁定和非锁定pump和dump的控制过程, 结果发现, 如果pump和dump优化场在时间上无重叠, 两种控制过程几乎没有差别, 反之, 相位锁定的优化控制场中会出现新的频率分量, 时间域的优化场变得较为复杂。两种控制方案对所得的控制产率变化不大, 但相干控制场能够增大控制产物的粒子数。

¹ 本工作是国家自然科学基金和攀登计划资助课题

Optical Preparation of Aligned and Oriented Reagents for Asymmetric Top

Shu-Lin Cong , Ke-Li Han , Nan-Quan Lou

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics.

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Expressions used for describing optical preparation of aligned and oriented reagents are derived. In general cases, circularly polarized light can be used to control the alignment and orientation of reagents. When reagents are asymmetric top molecules, the degree of alignment can often be chosen to be high, and the degree of orientation is often low. Specially, if reagents are symmetric top molecules, both degrees of alignment and of orientation can often be chosen to be high for the K -selected state.

Cl + C₂H₆ → HCl + C₂H₅ 反应的准经典轨线研究

徐立进 王学斌 严继民 孔繁教

(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 100080)

最近 Zare 等用实验方法研究了 Cl+C₂H₆(v=0,j)→HCl+C₂H₅ 反应。结果表明, 反应产物 HCl 分子处于冷转动态, 角度分布几乎为各向同性。根据对实验结果的分析, 他们认为该反应是一个直接反应, 而且反应过程中 C₂H₅ 碎片实际上只是一个“旁观者”的角色。对这个反应体系的理论研究目前尚未见到。本文我们用 QCT 方法研究了该反应。根据实验的结论和从头计算的结果, 可以把 C₂H₆ 看作一个假想的双原子 H-“C₂H₅”分子, 其中“C₂H₅”被看成一个质量数为 29 的原子。这样就可采用三原子模型的 QCT 计算。计算中选用 LEPS 势能函数。该反应的过渡态为共线构型, 鞍点的位置有点滞后, 反应通道中有一个较深的势阱出现, 这表明过渡态相对比较松散。为了拟和实验结果, 选择与实验相同的条件。计算结果表明, 反应产物 HCl 的角度分布基本上为各向同性, 其振转分布处于基态, 这是与实验结果相一致的。对反应轨线的研究表明, 该反应为一直接反应, 而且反应碰撞在低及高的碰撞参数下的机理不一样。在低碰撞参数下反应碰撞是直接完成的, 产物 HCl 以向后散射为主, 转动基本上是冷的, 但比高碰撞参数下的热。在高的碰撞参数下则生成短寿命的碰撞复合物, 产物 HCl 以向前散射为主, 转动较冷。

1, 2-丁二烯到 1, 3-丁二烯异构化反应动力学理论研究

王艳 冯文林

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

对于 1, 2-丁二烯到 1, 3-丁二烯异构化反应的热速率常数已给出了实验测定结果^[1,2]。该反应的速率符合 Arrhenius 公式形式, 其速率常数的表达式为: $k(T)=2.5 \times 10^{13} \exp(-63.0 \text{ kcal/RT})$, 温度范围为 1100 ~ 1600K。并推测该反应是一个分步过程。

本文首先采用从头算 UHF/6-31G**//UMP2/6-31G** 方法, 研究该异构化反应的机理, 证明该反应最有利的途径为一个分步过程: 即由反应物经第一步氢迁移形成一自由基中间体, 再由第二步氢迁移而形成产物。采用全优化方法得到了两个氢迁移过渡态和一个较稳定的自由基中间体。采用 UMP2 方法校正的反应过程中的两个位垒能量依次分别为 64.95 kcal/mol 和 64.10 kcal/mol。其次, 在从头算计算的基础上, 采用 Miller^[3]提出的统一统计理论计算了该反应的热速率常数。由于该反应的两位垒高度近似, 没有一个明显的速控步骤, 因此采用该理论中的复合型反应双位垒模式的公式计算。该公式为:

$$k(T) = (2\pi\hbar Qa)^{-1} \int_0^{\infty} \frac{N_1(E)N_2(E)}{N_1(E) + N_2(E)} dE e^{-E/RT}$$

式中累积反应几率 $N_i(E)$ 采用最速下降法进行计算。经计算数据拟合的 Arrhenius 速率常数表示式为: $k(T)=2.4 \times 10^{13} \exp(-62.8 \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$, 温度范围 1100 ~ 1600K。可看出, 该理论结果很好地符合实验公式。

参考文献:

- [1] Hidaka, Y., Higashihara, T., Ninomiya, N. et al., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995,27:331.
- [2] Hidaka, Y., Higashihara, T., Ninomiya, N. et al., *J. Phys. Chem.*, 1993,97:10977.
- [3] Miller, W. H., *J. Chem. Phys.*, 1976,65(6):2216.

HCN和氯反应动力学及高振动激发下 产物CN振动态分布的理论研究*

曹晓燕 李宗和** 刘若庄
北京师范大学化学系 北京 100875

激发反应物的振动以观察它对反应的影响一直是科学家们所关心的问题。1994年, Crim等人研究了 $\text{HCN}(004,302)+\text{Cl}\rightarrow\text{HCl}+\text{CN}$ 反应中产物CN的振动态分布, 这里HCN振动态标记为正则模标记(C-N伸缩, 弯曲, C-H伸缩)。

有关HCN和Cl反应的理论研究, 尚未见有报导。本文在UHF/6-311G**水平上, 优化了反应物、过渡态和产物的几何构型, 得到了反应途径IRC。对IRC上各点在UMP4/6-311G**级别上进行了相关能校正。计算了不同温度下反应的速率常数。根据SCP-IOS近似下的振动跃迁几率公式, 自编程序计算了 $\text{HCN}(004,302)+\text{Cl}\rightarrow\text{HCl}+\text{CN}$ 反应中产物CN的振动态分布。

表1 HCN+ Cl \rightarrow HCl+ CN 反应速率常数 k
($\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

T/k	\neq	CVT	CVT/MEPSAG	CVT/SCSAG
600	(a)2.93(-17)	2.11(-21)	2.11(-21)	2.11(-21)
800	7.41(-17)	2.27(-19)	2.27(-19)	2.27(-19)
900	4.98(-16)	1.04(-18)	1.04(-18)	1.04(-18)
1000	2.36(-15)	3.42(-18)	3.42(-18)	3.42(-18)

表1列出了不同温度下我们计算所得的速率常数。由于该体系质量太大, 所以隧道效应校正对反应速率几乎没有影响。目前还未见有关该反应速率的实验报导, 我们的理论计算值可供实验工作者参考。

表2 Cl+ HCN 反应产物CN振动态分布

	n=0		n=1		n=2	
	本文	expt.	本文	expt.	本文	expt.
HCN(004)	55%	56 \pm 6%	31%	33 \pm 5%	14%	11 \pm 4%
HCN(302)	44%	47 \pm 8%	39%	41 \pm 6%	17%	12 \pm 6%

我们分别计算了HCN(302), HCN(004)和Cl反应时产物CN的振动态分布, 结果列在表2中, 从表2可以看到, 理论计算值与实验值十分接近。

HCN + OH \longrightarrow CN + H₂O 反应理论研究

李宗和 刘若庄 许贤忠

(北京师范大学化学系, 100875)

HCN 是硝胺推进剂热分解的一种主要产物, 了解它与 OH 的反应机理对理解这些推进剂的作用原理有极大的帮助。Miller 和 Bowman 认为 HCN 被 OH 氧化是碳氢化合物火焰中含氮燃料转化为 NO_x 的重要途径。实验上, Wooldridge、Hanson 和 Bowman 等人研究了 HCN + OH \rightarrow CN + HOH 的反应, 得到了该反应在某些温度下的反应速率常数且拟合出该反应的速率常数的表达式^[1]:

$$k = 3.90 \times 10^6 T^{1.83} \exp(-5.79/T) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

在温度区间 500K < T < 2000 K 时都有效。然而对于这个反应的理论研究却尚未见报道, 所以我们采用量子化学从头算方法对该反应进行了研究。

1 计算方法

我们使用 GAUSSIAN 86 程序在 UHF/6-31 G** 水平上, 用 BERNY 能量梯度法优化了反应物、产物、及过渡态的几何构型。在 UHF/6-31 G**、UMP4/6-31 G** 水平上计算了它们的能量值, 同时作了零点能校正。并从有关的振动分析, 确认了过渡态。从过渡态的唯一虚振动模式的正负方向出发, 用 MOROKUMA 数值方法, 使用 GAMMESS 程序得到内禀反应坐标(IRC)。根据 Miller 反应途径哈密顿理论, 用 POLYRATE 程序得到沿 IRC 方向运动和垂直于 IRC 运动的正则振动之间的耦合常数(B_{K,F})、广义简正振动模所对应频率(ω)。根据传统过渡态理论、变分过渡态理论及相应的隧道效应校正获得各种反应速率常数。

2 结论

本文在 UMP4/6-31 G** (同时加零点能校正) 势能面上根据反应途径哈密顿理论、传统过渡态理论、变分过渡态理论及新的隧道效应校正方法采用 POLYRATE 程序得到的反应速率常数(cm³ · mol⁻¹ · s⁻¹)。计算值列于下表中, 从表中可以看出, 其中 k[#], k^{CVT}, 和 k^{CVT/SCSAG} 值均在同一个数量级, 都与实验值相一致。从表中还可以看出高温时隧道作用不大。

T/K	k [#] × 10 ⁻¹¹	k ^{CVT} × 10 ⁻¹¹	k ^{CVT/SCSAG} × 10 ⁻¹¹	k ^{exp.} × 10 ⁻¹¹
1312	0.358	0.146	0.146	0.240
1364	0.496	0.172	0.176	0.411
1491	1.01	0.243	0.243	0.599
1601	1.73	0.310	0.310	0.981
1674	2.39	0.357	0.356	1.31
1708	2.76	0.378	0.378	1.42

参考文献:

(1) Wooldridge S.T., Hanson R.K., Bowman C.T.; International Journal of Chemical Kinetics 1995, 27(11):1075

H+H₂O→H₂+OH 反应机理的研究

刘若庄 马思渝 李宗和 许贤忠

北京师范大学 化学系 100875

H+H₂O→H₂+OH 在反应动力学的研究上,无论是在实验化学还是在理论化学中,都是非常引人注目的选题。是一个典型的自由基与小分子反应制取新自由基的示例;实验上早在 1977 年以前 Cohen、Westberg 就测得了该反应在 500K, 600K, ... 1000K 等温度时的反应速率常数^[1]。理论上未见有人用势能剖面方面的方法来分析该反应的反应机理和作有关的动力学计算。

一、计算方法

我们使用 GAUSSIAN 86 程序在 UHF/6-31 G** 水平上,用 BERNY 能量梯度法优化了反应物、产物、及过渡态的几何构型。并对它们的能量进行了相关能校正 (UMP4/6-31G**水平)。用 GAUSSIAN 86 程序作有关的振动分析,确认过渡态为势能面上的鞍点。从过渡态的唯一虚振动模式的正负方向出发,用 MOROKUMA 数值方法,使用 GAMESS 程序得到内禀反应坐标(IRC)。根据 Miller 反应途径哈密顿理论,用 POLYRATE 程序得到沿 IRC 方向运动和垂直于 IRC 运动的正则振动之间的耦合常数(B_{k,F})、振动模所对应频率(ω),并用过渡态理论及变分过渡态理论计算了反应速率常数。所有的计算工作均在北京师范大学化学系的 VAX - 4000 工作站上完成。

二、结论

计算所得的反应速率常数值(cm³molecule⁻¹s⁻¹)列于下表中。由表可知计算值与实验很好的相符合。进一步说明了所给反应机理的正确性。即该反应为简单的一步反应。

T/K	k [#]	k ^{CVT}	k ^{CVT/SCSAG}	k ^{exp.}
200	9.80E - 32	9.51E - 32	2.60E - 30	
300	8.07E - 25	7.91E - 25	5.24E - 23	
400	2.39E - 21	2.35E - 21	8.85E - 20	
500	3.03E - 19	2.98E - 19	4.36E - 19	1.26E - 19
600	7.96E - 18	7.86E - 18	1.98E - 18	3.98E - 18
1000	7.03E - 15	6.96E - 15	6.87E - 15	5.01E - 15

参考文献:

- (1)George C.S., Mitchell C.C., John L.G.; J.Phys.chem. 1984,88,2971-2977
Dixon-Lewis G.D., Williams D.J., Comp.Chem.Kinet 17,1(1977)

NH+NH₂→NH₂+N 自由基反应动态学的量子化学研究

徐振峰 方德彩 傅孝愿

(北京师范大学化学系量化室, 北京, 100875)

NH(³Σ)自由基是含氮化合物燃烧反应中非常活跃的物种之一。它的自由基反应动力学研究一直吸引着许多化学工作者。对于 NH+NH₂→NH₂+N 自由基反应, Salimian, Hanson 和 Kruger 曾于 1984 年提出高温下反应速率常数为: $2 \times 10^{11} T^{1/2} \exp(-2000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。但用量子化学方法从理论上预言这个反应的动态学性质还未引起人们的重视。

本文首先在 UHF 和 UMP2 理论水平优化出这个反应的过渡态几何构型, 并在 UMP2/6-311G**水平用 Fukui 内禀反应坐标(IRC)理论计算了这个反应的极小能量途径(MEP)。结果表明, 这个反应是没有中间体的一步反应, 氢原子的提取是协同发生的。从沿反应途径的几何构型参数和振动频率的变化可以发现, 这个氢原子提取反应本质上是在反应途径上一个小区段上发生的。氢原子从 NH 自由基的伸缩振动变到 H-NH 自由基的伸缩振动必须要经过一个氢原子振动位移矢量方向的转变。我们发现这种转变是在一个非常狭窄的区间完成的, 且这个小区间($0.16 < s < 0.22$)与过渡态($s=0.0$)是不一致的。表明氢原子的提取反应不仅要跨越势垒还要通过氢原子振动位移矢量方向的转变才能被完成。

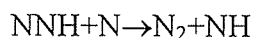
为了得到更可靠的反应势垒和反应热, 我们应用 UMP-SAC4 理论方法做了单点能量计算, 得到反应势垒是 3.65 kcal/mol, 反应热是 -15.94 kcal/mol。由此我们利用传统过渡态理论和变分过渡态理论计算了 2000 ~ 3000K 温度范围内的反应速率常数。结果表明, 理论速率常数与实验结果非常好的一致, 并预言量子效应对于这个高温氢原子提取反应的作用完全可以忽略。

NNH+N→N₂+NH 自由基反应机理的量子化学研究

徐振峰 孙家钟

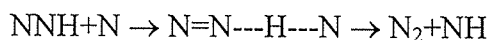
(吉林大学理论化学研究所, 长春, 130023)

二氮烯自由基(NNH)是含氮化合物燃烧反应的一个重要中间体, 它能与许多自由基(例如: H, OH, NH 以及 NH₂ 等)发生反应生成氮分子。因此, 二氮烯自由基的这些反应受到人们的重视。然而, 含氮化合物燃烧反应中往往有氮原子产生, 它也能与二氮烯自由基反应并生成氮分子, 即:



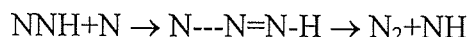
可是, 当前仅 R. K. Hanson 和 S. Salimian 在 1984 年提到过这个反应。直到现在, 无论是理论上还是实验上对这个反应机理几乎无人问津。本文用精确的量子化学方法对这个反应的三个可能的反应途径进行了研究。

对于氢原子提取反应途径:



在 UHF/6-311G**理论计算水平, 存在一个 9.95 kcal/mol 的反应势垒。但在 UMP2/6-311G**和 UMP4/6-311G**理论计算水平, 这个势垒不存在。即这是个无势垒反应途径。

对于氮原子提取反应途径:



存在顺式进攻和反式进攻两种反应方式。在 UHF/6-311G**理论计算水平, 每种反应方式均有两个反应势垒, 且第一势垒较高(约 23 kcal/mol), 第二势垒较低(约 4 kcal/mol)。但在更高级的理论计算水平(包括 UMP2/6-311G**, UMP4/6-311G** and UQCISD/6-311G**)过渡态优化结果表明, 第二势垒是不存在的; 而且, 第一势垒也大大降低。在 UQCISD/6-311G**水平, 顺式和反式途径的反应势垒分别是 4.46 和 6.12 kcal/mol。

由此可见, 氢原子提取反应途径当然是最发生的。但由于氮原子提取反应途径势垒很小, 在高温反应中, 也会很容易发生。所以, 在动力学反应研究中氮原子提取反应途径也是不应忽视的。

CH₃I光解及HCO解离的含时量子理论研究*

郭锐 孔敬 赵新生

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

朱武生等人近年发展了哈密顿算符不显含时间的量子辛算法^[1]和哈密顿算符显含时间的似不含时哈密顿分裂算符方法^[2]。这些方法用于处理量子散射问题的含时计算, 具有高精度、高效率的优点。我们将它们应用于如下体系:

一、CH₃I的光解

非绝热过程广泛存在于各类化学反应之中, 我们进一步把量子辛算法推广到对非绝热过程的处理, 并以CH₃I的光解为例进行了计算。CH₃I的光解是一个典型的非绝热过程, 涉及到两个势能面的交叉, 实验和理论上对这一过程作了大量的研究。我们用线性准三原子模型描述这一体系, 由辛算法得到的吸收截面、产物态分布与其他作者的结果一致, 并与实验结果基本吻合。

随着激光技术的发展, 实验上已经可以得到持续时间只有几个飞秒的超短激光脉冲, 同时场的强度也已经可以超过原子内场。传统的光与物质相互作用的理论主要是基于含时微扰的处理方法。考虑到实验方面的新的进展, 要求理论上能够处理此类非微扰性的过程。我们数值模拟了在超短激光脉冲激发下的CH₃I的光解过程, 并以此为例, 进一步考察了各种激光场参数, 如中心频率、强度、脉冲宽度, 对产物分支比、态分布等的影响。

二、HCO的解离

由于HCO是光化学烟雾和燃烧反应的重要中间物, 它在大气化学和环境保护中占有重要地位。自1934年第一次用光谱的方法观察到以来, 已经得到实验和理论工作者的广泛研究。

我们使用量子辛算法, 对HCO体系的解离进行了模拟。演化是在三维势能面^[3]上进行的, 分别考虑到HCO的CH拉伸振动、CO拉伸振动和HCO的弯曲振动。不同于文献中常用的使用高斯波包作为初态的方法, 直接使用了HCO的解离态作为初始状态。我们从演化了足够长时间的波函数中得到了产物的振一转分布。另外, 从演化过程的自相关函数中又得到了HCO解离的共振态的能量和寿命的信息。

参考文献:

- [1] Wusheng Zhu, Xinsheng Zhao, Youqi Tang, *J. Chem. Phys.*, 104(6), 2275, 1996
- [2] Wusheng Zhu, Xinsheng Zhao, *J. Chem. Phys.*, 105(21), 9536, 1996
- [3] Seon-Woog Cho, William L. Hase, Kandai N. Swamy, *J. Phys. Chem.*, 94, 7371, 1990

* 国家自然科学基金资助项目(29425004, 29673001)

表面催化 $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应机理的理论研究*

徐四川 赵新生

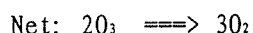
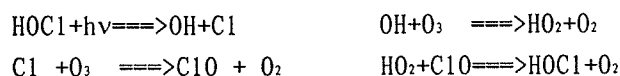
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

自从 1985 年 Farman et al¹ 第一次报导南极春季出现大量平流层臭氧减少, 并得到卫星证实以来², 人类对于臭氧减少极为关注。

南极的春季 8-10 月臭氧洞的形成是两个自然条件同时存在的结果。第一是较低的温度³。在这个温度下, 南极上空能形成 PSCs。在 PSCs 表面上发生下面两个反应:

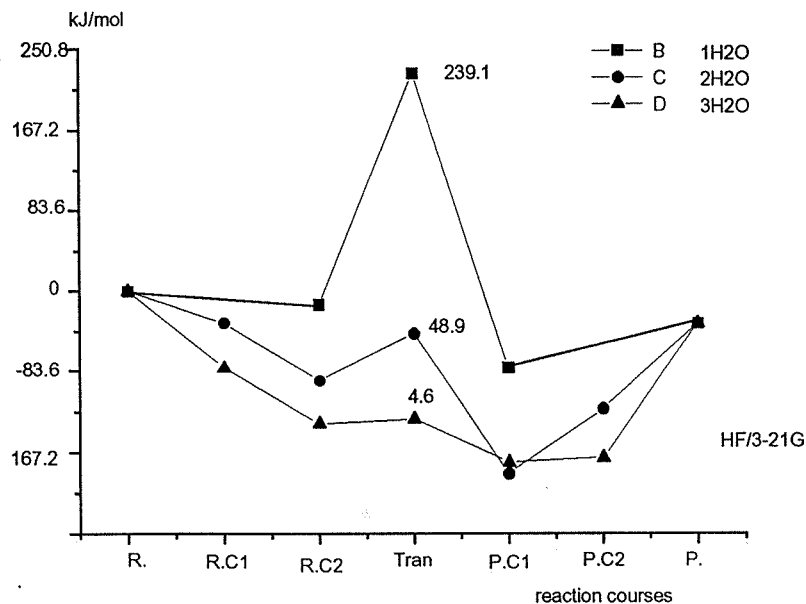


第二是太阳光。在光的作用下, 有下面一串反应⁴:



气相中 ClONO_2 分子是比较稳定的, 与 H_2O 的反应也很慢。而在 PSCs 作用下, 反应很容易进行。关于冰表面催化该反应的机理目前的解释均不能令人满意。本文在理论计算的基础上提出了一个新的反应机理。

采用 ab initio 方法, G94 程序, 在 DEC alpha 3000/300a 工作站计算。计算采用 MP2/6-31G(d), HF/6-31G(d), HF/3-21G 方法得到有关反应的能量, 频率和零点能, 并用 QST3 程序寻找过渡态, 计算出能垒。MP2 预言的一个 H_2O 参与反应的能垒是 263.3 kJ/mol, 反应热是 9.6 kJ/mol, 与文献 5 报导的反应热 4 ± 8 kJ/mol 相吻合。HF/3-21G 的结果见图。



References:

1. Farman, J. C., et. al, Nature, 315: 207 (1985)
2. Stolarski, R. S., et. al, Nature, 322: 207 (1985)
3. Susan, S., et. al, Nature, 321: 755 (1986)
4. Wofsy, S. C., et. al, Geophys Res., 93: 2442 (1988)
5. D. R. Hanson, J. Phys. Chem., 99: 13059 (1996).

* 国家自然科学基金资助项目 (29425004)

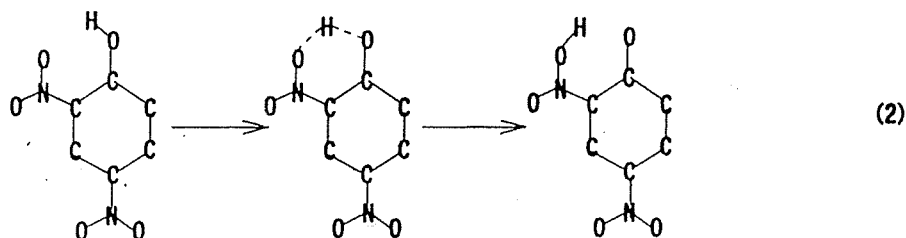
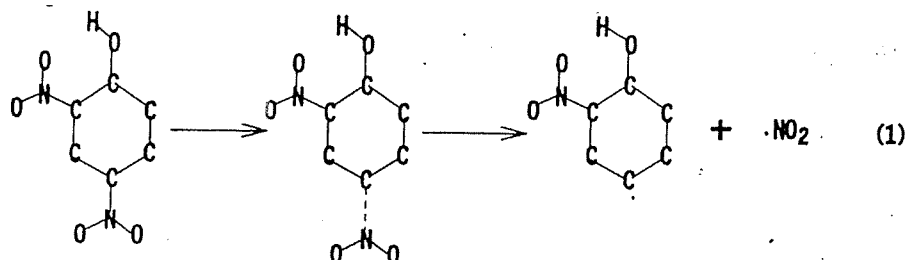
酚类硝基衍生物热解引发反应的理论研究

许晨昱 樊建芬 顾志明

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

酚类硝基衍生物是高能材料(energetic materials)中的重要一类。其中包括 2,4,6-三硝基苯间二酚(斯蒂芬酸)和 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)等著名爆炸物。研究该类化合物的热解和引爆机理具有重要理论和实际意义。本文用量子化学中的半经验分子轨道(MO)AMI^[1]方法,对该类 6 种化合物的两类热解引发反应实施 UHF(非限制性 Hartree-Fock)SCF(自洽场)计算,首次获得 12 种反应的位能曲线,求得了过渡态和活化能。

所计算的 6 种标题物为 2,4-二硝基苯酚(1)、4,6-二硝基苯间二酚(2)、2,4-二硝基苯间二酚(3)、2,4,6-三硝基苯酚(4)、2,4,6-三硝基苯间二酚(5)和 2,4,6-三硝基-1,3,5-三羟苯(6)。所计算的两类反应分别为断裂 C-NO₂ 键生成两个自由基的均裂反应和羟基 H 向邻硝基 O 转移的异构化反应。如下式(以 2,4-二硝基苯酚为例)所示:



两类反应一对应于标题物(1)~(6)分别有反应(I~VI)的反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的几何构型均经能量梯度全优化计算而获得,它们的生成热以及经零点振动校正的活化能如表 1 和表 2 所示,两类位能曲线如图 1 所示。

过去对标题物只有静态计算结果报道^[2],本文首次成功地实现了动态计算。比较表 1 和表 2,发现两类反应的活化能相差约 40KJ·mol⁻¹,表明标题物热解主要由异构化 H 转移而引发。本文还讨论了随着反应进行体系的几何构型、电子结构和能量的递变规律,并发现

化能(经零点能校正)列于表 1 和表 2, 反应 I—VII 分别地属于标题物(1)—(7)。

表 1 标题物均裂反应的 AMI 计算结果($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

均裂反应	生成热			活化能(E_a^h)
	R	TS	P	
I	109.60	260.31	228.56	134.08
II	80.95	228.34	196.11	129.69
III	97.33	234.08	194.00	120.07
IV	71.23	209.80	169.92	121.65
V	173.05	303.78	262.93	114.50
VI	155.44	283.55	234.30	111.52
VII	142.07	271.22	228.57	112.81

表 2 标题物异构化反应的 AMI 计算结果($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

异构化反应	生成物			活化能(E_a^i)
	R	TS	P	
I	109.60	203.16	163.65	79.19
II	80.95	170.05	137.34	74.76
III	97.33	179.99	148.50	68.57
IV	71.23	156.24	124.60	68.39
V	173.05	250.68	218.73	64.45
VI	155.44	232.64	209.04	61.77
VII	142.07	229.50	196.57	69.63

比较表 1 和表 2 中两类反应活化能, 发现对每一个反应物, 其均裂反应的活化能(E_a^h)都比其异构化反应的活化能(E_a^i)高约 $40\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 从而表明标题物的热解主要由断裂 O—H 键、H 转移到邻位硝基 O 上而引发, 亦即异构化是优于均裂的热解引发反应。此外, 本文还根据计算结果讨论了标题物中 NO_2 基和 CH_3 基对生成热大小的不同影响, 讨论了随着反应的进行体系几何、能量和电荷的递变规律。

参考文献

- [1] 肖鹤鸣 硝基化合物的分子轨道理论, 国防工业出版社, 北京, 1993.
- [2] Dewar M J S., et al., J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3092.

四氧化二氮异构体结构和光解反应的研究*

王雪峰

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

研究 N_2O_4 的分子结构、红外光谱和光解反应, 对氮氧化合物的成键及大气化学都有重要的意义。本文利用量子化学从头计算, 在MP2水平上研究了 N_2O_4 各异构体的结构和红外光谱。同时利用低温基质隔离技术, 结合付里叶变换红外光谱, 分别在低温Ar和 O_2 基质中观察了这些异构体的红外光谱和光解反应, 理论计算和实验结果相吻合。

由于氮氧化物中N原子和O原子均电负性很强, 由N和O形成的分子的电子态靠得很近, 因此电子相关作用显得很重要。用量子化学从头计算方法, 在MP2水平上, 分别以6-31G*和6-311G*为基组, 在未加任何对称性限制的条件下, 对 N_2O_4 可能存在的异构体进行结构优化。在所得优化结构的基础上, 通过解完全四极力常数矩阵, 得到振动频率。结果表明, 计算所得sym- $N_2O_4(D_{2h})$ 的结构参数及振动频率和实验值符合得很好。在同样水平上计算还得到asym- $N_2O_4(D)$ 、asym- $N_2O_4(D')$ 和sym- $N_2O_4(C_{2v})$ 三种异构体也处在势能面的最低点, 并得到它们的振动频率。这说明氮氧化物之间不仅N-N成键, 而且N-O和O-O也可以成键。对成键特征分析表明, sym- $N_2O_4(D_{2h}$ 和 $C_{2v})$ 分子具有共价键结构, 而asym- $N_2O_4(D$ 和 $D')$ 分子以共价和离子混合成键。

利用低温基质隔离技术, 在低温固体Ar和 O_2 基质条件下, 通过升高基质温度和激光诱导光异构化及光解的方法, 观察了四氧化二氮四种异构体的红外光谱变化。结合量子化学从头计算, 对文献报道的一些吸收峰重新进行了归属。首次在低温基质隔离条件下观测到sym- $N_2O_4(C_{2v})$ 的振动吸收以及出现 NO 和 NO^+ 离子现象。利用激光(355nm)作用于低温基质隔离条件下的 N_2O_4 , 发现有氧原子转移反应发生。结合理论计算, 对反应机理进行了讨论。

* 国家自然科学基金资助项目

反应物中最弱的 O-H 键键级和异构化反应的活化能,以及实验撞击感度之间存在平行递变关系。

表 1 6种均裂反应的 AMI 计算结果(KJ·mol⁻¹)

均裂反应	生成热			活化能(E _a [‡])
	R	TS	P	
I	-55.52	98.83	69.57	136.86
II	-244.88	-84.65	-116.66	146.29
III	-235.89	-76.29	-109.04	143.37
IV	4.92	154.61	118.74	133.69
V	-179.53	-31.29	-64.53	132.50
VI	-362.74	-205.21	221.56	142.81

表 2 6种异构化反应的 AMI 计算结果(KJ·mol⁻¹)

异构化反应	生成热			活化能(E _a [‡])
	R	TS	P	
I	-55.52	61.60	26.00	94.89
II	-247.88	-128.33	-152.02	97.61
III	-235.89	-133.14	-159.78	81.35
IV	4.92	112.46	83.29	85.48
V	-179.53	-86.07	-113.88	72.09
VI	-362.74	-274.58	-297.82	69.35

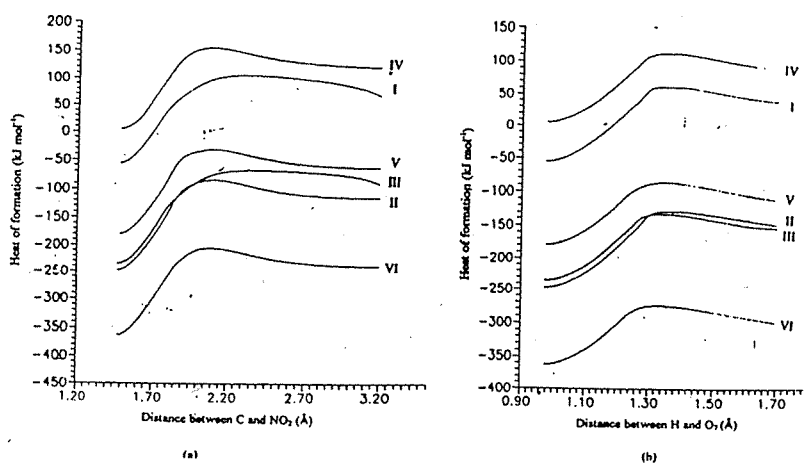


图 1 位能曲线(a)均裂反应 (b)异构化反应

参考文献

- [1] Dewar M J S., et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107,3902.
- [2] 肖鹤鸣,硝基化物的分子轨道理论,国防工业出版社,北京,1993.

飞秒脉冲激发的光谱理论

—— Hilbert 空间中的动力学

陆靖 范康年 Lee Soo-Ying*

(复旦大学化学系 上海)

(*Department of Chemistry National University of Singapore Singapore)

近年来飞秒脉冲激光技术的发展,为人们实时研究和控制化学反应的动态过程提供了可能。但是超短脉冲条件下反应体系所给出的散射光谱,却表现出许多与常规光谱截然不同的现象,它们完全无法用以 CW 为对象的经典 KHD 公式

$$\frac{dP_{fg}}{dt} \propto \omega_L \omega_s^3 \left[\sum_k \sum_n \left[\frac{\langle \chi_f | \mu_{fn} | \psi_{kn} \rangle \langle \psi_{kn} | \mu_{ng} | \chi_g \rangle}{\omega_{kn} - \omega_g - \omega_L - \gamma/2} \right]^2 \right] \quad (1)$$

来处理。八十年代中期以来,对此曾经有过不少的理论探讨^[1-3],虽然能够解释部分实验现象,但是都面临着一个共同的问题,那就是在连续波极限时,这些理论都无法自动还原到经典的 KHD 公式。最近我们提出了一个飞秒脉冲激发的动力学光谱理论^[4],初步解决了上述问题。用这一理论处理单光子吸收和双光子散射过程,在弱场近似下,我们给出了一个散射速率的精确计算公式,

$$\frac{dP_{fg}(t)}{dt} = \frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \epsilon_0} \int d\omega_s \omega_s^3 \text{Re} \left\{ \left[\int_{t_0}^t dt' e^{i(\omega_f + \omega_s)t'} C_{fg}(t') \right]^* \left[e^{i(\omega_s + \omega_s)t'} C_{fg}(t) \right] \right\} \quad (2)$$

这里的 $C_{fg}(t)$ 是相关函数,

$$C_{fg}(t) = \langle \chi_f | \mu_{gd} | \chi_d^{(1)}(t) \rangle \quad (3)$$

$|\chi_d^{(1)}(t)\rangle$ 是脉冲在激发态势能面上造成的波函数。可以证明,在连续波极限时,(2)式自然还原到经典的 KHD 公式。

用该理论,我们讨论了飞秒脉冲激发下解离反应的微观动力学及其相应的连续拉曼光谱。除了正常的拉曼散射之外,在近电子态共振的条件下,超短脉冲还将会在拉曼光谱中产生一种荧光散射。和通常的拉曼散射不同,类荧光散射峰的位置在入射频率发生变化时几乎保持在电子共振频率附近不变的,而且散射峰的半峰宽也比测不准关系预料的来得小。这种非线性现象可以用相关函数来解释。拉曼散射分量和相关函数具有相同的节点结构,并且这种结构上的拓扑关系能够进一步扩展到散射速率(或散射截面)上。作为时间的函数,散射速率和相关函数有同样的对称结构。而作为入射频率的函数时,散射速率则和拉曼跃迁所涉及到的两个振动态中量子数较小的那个波函数具有相同的节点结构。

脉冲激发 IBr 解离反应连续拉曼光谱中的精细结构现象^[6]近来颇受关注。将我们的理论用于处理耦合体系的 IBr,计算结果和实验完全一致。

参考文献:

- (1) M.Shapiro, in: *Femtosecond Chemistry, vol I*, edited by J.Manz and L.Woste (VCH Publishers, Weinheim, 1995), p321-351
- (2) A.Keller and O.Atabek, *Phys.Rev.A.*, **48**, 3741 (1993)
- (3) S.O.William and D.G.Imre, *J.Phys.Chem.*, **92**, 3363
- (4) J.Lu and Soo-Y.Lee, *J.Chem.Phys.*, **104**, 8237, (1996)
- (5) I.Levy & M.Shapiro, *J.Chem.Phys.*, **96**, 1858, (1992)

OH+H₂ 体系过渡态振模激发与反应性研究

居冠之 葛广路 吴韬

南京大学化学系, 南京, 210093

在从头计算的 WD 势能面上, 用 VTST 考查了该体系过渡态振模激发对反应速率的影响。由计算得出如下初步结论:

1. 随着温度升高, 穿透效应逐渐向 1 靠拢。同时, 变分过渡态速率常数向 Eyring TST 速率常数靠拢。这表明高温下量子效应不如低温下显著。

2. 过渡态五种束缚振模基频 635, 652, 663, 2965, 3527cm⁻¹, 前三种“弯曲”振动近似简并, 其量子数的和相等的速率常数也近似相等。例如: (3,2,1,1,1), (2,3,1,1,1), (2,1,3,1,1) 的速率常数相差不到一个数量级, (1,0,0,0,0), (0,1,0,0,0), (0,0,1,0,0) 也是这样, 而 (0,0,0,1,0) 则与之相差 1000 倍。

3. 在所得到的速率常数中, 激发到很高的量子态时, 有时出现近似相等的结果。

4. 与 Truhlar 的热速率常数比较, 发现热速率常数大致相当于 (0,0,0,0,1) 或 (1,0,0,1,0) 的结果。这说明在 OH+H₂→HOH+H 的实际反应中, 过渡态可能并非处于振动基态。

总之, 将过渡态振模选择性地激发, 对反应速率的影响是显著的。有时可以相差好几个数量级。这说明在分析各种因素对反应的影响时, 过渡态的振模激发必须加以考虑。这就为分子反应动力学增加了新的课题。

目前我们计算的精度还不够, 将来如果能够达到与实验相比较的程度, 就可能将实验测出的速率与相应 TS 振模激发的理论计算值相对照, 以确定实验上过渡态的激发情况, 达到进一步探索反应的目的, 对化学反应机理的认识再深入一个层次。

现正在超球坐标下进行量子散射研究, 探讨 TS 振动激发对反应性的影响。以便与 VTST 的结果进行比较。

水煤气转移反应机理的蒙特卡罗模拟研究

曾健青 张镜澄

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

关键词 水煤气转移反应, 机理, 蒙特卡罗模拟

水气转移反应 (Water-Gas Shift Reaction) 不仅是工业应用上的一个重要反应, 而且是多相催化理论和反应机理研究的一个重要课题。因此多年来无论在理论上还是在实验上人们对这一反应都进行了广泛而深入的研究。尽管如此, 对于反应机理这样的重要而基本的问题至今仍然观点不一^[1], 其争论的焦点是基于 Temkin 等人首先提出的氧化-还原机理和基于 Oki 等人提出的 Langmuir-Hinshelwood 机理孰是孰非。对于这种反应机理判定的问题, 一直以来大多是借助于实验方法。然而, 由于实验手段的限制和表面催化反应本身的复杂性, 要对一个反应机理进行完全的确定往往是非常困难的。

近来, 由于 Monte Carlo (MC) 方法在模拟 CO 氧化和加氢烃化等反应动力学方面的成功, 人们对这一省时省力的“计算机实验”越来越富有浓厚的兴趣。我们曾用蒙特卡罗方法对 CO 氧化反应的动力学相变和反应速率自振荡行为进行过较详细的研究, 取得了一些很有意思的结果。本文用 MC 法分别对 Temkin 和 Oki 提出的两种机理进行了模拟。结果表明两种机理中 CO₂ 和 H₂ 的初始生成速率具有不同的变化规律。在 Temkin 等人的氧化-还原机理中无论 CO 和 H₂O 的浓度之比怎样变化, CO₂ 的生成速率总是由小变大然后到达反应的稳态速率, 而 H₂ 的生成速率总是由大变小然后到达反应的稳态速率, 也就是说 CO₂ 和 H₂ 的初始速率将总是相差很大。而在 Oki 等人的 Langmuir-Hinshelwood 机理中, CO₂ 和 H₂ 的初始生成速率特征是随反应物 CO 和 H₂O 相对浓度的变化而变化。当 H₂O 的浓度比 CO 的浓度大得多时, H₂ 的初始生成速率将远大于 CO₂, 而当 CO 的浓度比 H₂O 的浓度大得多时, H₂ 的生成速率和 CO₂ 的生成速率变化同步。由于这些结果反映了两种机理的固有本质, 因此尽管我们的反应模型比较简单并引进了某些假设, 但相信对于完好的单晶催化剂表面上的实验结果将具有一定的指导意义。

建立复杂反应机理模型方法的研究

周鲁 陈敏

(四川联合大学应用化学系 四川成都 610065)

摘 要

控制化学反应是21世纪化学科学发展的重要目标之一, 化学反应动力学是控制化学反应的基础性研究课题. 从理论上研究化学反应动力学问题, 首先需要建立反应机理模型. 传统的研究方法是由动力学实验导出动力学模型, 然后凭借研究者个人的经验与直觉从动力学模型来推断或猜测反应机理. 然而对于复杂反应体系来说, 由于它包含有数目巨大的化学物种和化学反应, 应用传统的研究方法来建立复杂反应体系的反应机理模型显然是不合适也是不可行的, 所以必须发展一种建立复杂反应体系反应机理模型的系统完整的理论方法.

建立反应体系反应机理的理论方法的研究始于50年代, 其间Horiuti, milner, Temkin, Happel等人的工作具有十分重要的意义. 但是亦如若干研究者所指出, 由实验测定的反应过程中出现的化学物种出发, 怎样生成所有可能的基元反应? 在此基础上怎样拟定所有可能的反应机理? 这些问题并没有解决, 所以建立复杂反应体系的反应机理模型的理论方法有必要作进一步的探讨和研究.

本文通过对复杂反应体系的分析和研究, 根据基元反应的基本特征, 应用组合分析方法, 从实验测定的反应过程中出现的化学物种出发, 构造出了化学物种组合的完全集. 然后按照化学反应的质量守恒定律, 将化学物种组合的完全集划分成等价类, 并生成了反应体系中所有可能的基元反应. 基元反应的完全集为拟定全部可能的反应机理提供了一个基础.

参考文献

1. J. Horiuti, T. Nakamura; Z. Phys. Chem. 11. 358 (1957)
2. P. C. milner; J. Electrochem. Soc. 111. 1437 (1964)
3. M. I. Temkin; in "Advances in Catalysis" 28. 173 (1979)
4. J. Happel, P. H. sellers; Ind. Eng. Chem. Fundam. 21. 67 (1982)
5. J. Happel, P. H. sellers; Ind. Eng. Chem. Res. 29. 1057 (1990)
6. P. L. Corio, B. G. Johnson; J. Chem. Phys. 95. 4166 (1991)

一级反应网络法求单底物酶反应速率常数

王静 王刚 刘武钧 谭辉玲

(重庆大学化学化工学院 重庆 630044)

本文报道了以可溶性淀粉为底物, 研究葡萄糖淀粉酶(EC 3.2.1.3)的表观反应动力学。淀粉水解反应 $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$ 中, H_2O 一般大大过量, 其浓度可视为常数, 故一般将它作为单底物酶反应处理。另外, 据前期工作, 发现该反应服从表观单底物酶动力学, 即 $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$, 其中E代表葡萄糖淀粉酶, S代表淀粉, ES代表酶与底物形成的中间复合物, P代表产物葡萄糖。当 $[S] \ll K_m$ 时, 服从一级反应规律, 并且有一定特征的过程曲线(P-t曲线), 同时, 据化学动力学中的一级反应网络理论, 可将该反应写成 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 。一般求解各 k_i 的常规方法是建立在米氏曲线及其公式的基础上。后来又发展了快速反应法, 但对仪器精度要求很高, 不便普及。本文提出一个求解各速率常数 k_i 的新方法, 即据数值计算法, 在计算机上拟合过程曲线求解各 k_i 。采用一级反应网络法解得淀粉浓度、葡萄糖浓度随时间t的变化关系:

$$A(t) = A_0 \left\{ \frac{k_1(k_2 - \lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_3 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_2 t) + \frac{k_1(\lambda_3 - k_2)}{\lambda_3(\lambda_3 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_3 t) \right\}$$

$$C(t) = A_0 \left\{ \frac{k_1 k_2}{\lambda_2 \lambda_3} - \frac{k_1 k_2}{\lambda_2(\lambda_3 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_2 t) + \frac{k_1 k_2}{\lambda_3(\lambda_3 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_3 t) \right\}$$

以实验值和拟合值的差值的平方和作为目标函数, 采用单纯形加速法求目标函数极小拟合过程曲线。由淀粉过程曲线拟合得到: $k_1=2.212671\text{ml/mg/s}$,

$k_{-1}=11.41234/\text{s}$, $k_2=0.02923178/\text{s}$; 由葡萄糖的过程曲线拟合得到:

$k_1=1.91382\text{ml/mg/s}$, $k_{-1}=12.60338/\text{s}$, $k_2=0.021215/\text{s}$, 实验结果与葡萄糖淀粉酶米氏曲线米氏常数拟合值基本一致。

实验结果说明, 本文提出的求解速率常数 k_i 的一级反应网络法是可行的, 而且是可靠的。

C₆₀ 臭氧化反应机理的理论研究

尚贞锋 潘荫明 王海翔 赵学庄 唐敖庆^a

(南开大学化学系, 天津, 300071; ^a吉林大学理论化学研究所, 长春, 130023)

烯烃的臭氧化反应一直是环境科学家们关注的课题, 据测定大气中臭氧与乙烯的相互作用可以造成庄稼的减产, 对森林也有破坏作用。对于烯烃臭氧化反应, 人们已普遍接受了Criegee 提出的裂解-再化合机理。近来, 人们将臭氧化反应引入到了富勒烯化学中。通过C₆₀的臭氧化反应, 人们合成了C₆₀O、C₆₀O₂、C₆₀O₃及其它高氧化物, 而C₆₀臭氧化反应的机理, 则无论在实验上还是在理论上都有待于进一步的研究。

根据烯烃臭氧化了的 Criegee 机理与 C₆₀ 臭氧化反应的实验结果, 我们提出了 C₆₀ 臭氧化反应的机理。根据这个机理, 该反应可分为三步: (1) O₃ 与 C₆₀ 进行 1,3-偶极环加成反应, 生成中间体 I₁ (初始的分子臭氧化物, 称为 PO); (2) 中间体 I₁ 的 C-C 键断裂, 生成中间体 I₂; (3) 中间体 I₂ 转变成最终产物 P₁ 或 P₂。我们用半经验的 AM1 方法计算了 C₆₀ 臭氧化反应的机理, 优选了反应的过渡态、中间体, 所有过渡态都经振动分析计算, 确认力常数矩阵仅有一个负的虚频率, 计算了反应的活化能, 反应热, 并与烯烃、苯的臭氧化反应作了比较, 讨论了它们反应性的差异。

通过计算, 我们发现: 无论从动力学因素还是从热力学因素考虑, O₃与C₆₀的加成主要在6/6键上进行, 6/6加成的活化能要比6/5加成药低12kcal/mol; C₆₀O 臭氧化的主要产物是具有环氧结构的C₆₀O, 而反应的速控步是O₃与6/6键加成, 生成分子臭氧化物。由于速控步的活化能较低(20.21kcal/mol), 因此C₆₀臭氧化反应的条件是较温和的。

参考文献

- 1 D. Heymann, L.P.F. Chibante, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 207, 339
- 2 Malhotra, R.; Kumar, S.; Satyam, A. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 1339.
- 3 R.D. Beck, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 3245
- 4 J-P Deng, C-Y Mou, C-C Han, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 95(41), 14907

陈兰 潘荫明 蔡遵生 赵学庄

(南开大学化学系, 天津, 300071)

H 原子与卤素互化物 XY(其中 Y 的电负性比 X 的大)的反应为宏观与微观皆有分支的多通道反应。Polanyi 等用红外化学发光的方法研究了这类反应产物的能量分布状态, 并提出如下假设: H 与 XY 生成 HY 的反应途径存在着不同的微观分支, 对应于直接型与迁移型两种反应机理; 而 HX 的生成过程不会出现多个分支, 只有与直接型反应机理相对应的一条微观途径。

本文用 Gaussian94 程序在 UMP2/6-31G(d,p)水平上对 H+ClF 体系的反应机理进行了系统的研究。首先优选了 H 从不同角度进攻 ClF 的反应势垒, 由反应势垒的局部极小点确定了与直接型反应机理相应的三个过渡态, 并由反应势垒的局部极大点对势能面上出现宏观与微观分支的区域进行了划分。此后通过从以 Cl 原子为中心的两个角状过渡态出发作内禀反应坐标的计算, 确定了生成 HCl 的两条不同的微观反应途径; 通过从以 F 原子为中心的线状过渡态出发作 IRC 计算并结合偏离线状后势能面的扫描数据, 确定了生成 HF 的直接型反应途径; 最后通过优选以 H 原子为中心的过渡态, 并由其出发作 IRC 计算确定了生成 HF 的迁移型反应途径。

通过上述计算, 我们从理论上证实了 Polanyi 提出的关于 H 与 ClF 生成 HF 的反应过程包含直接型与迁移型两种反应机理的假设; 对于生成 HCl 的过程我们则认为存在着与单纯直接型反应机理相对应的两条不同的微观途径, 由红外化学发光方法观察到 HCl 的比起单反应通道产物来得更宽的转动分布可以从实验上验证这一点。

参考文献

- [1] J.C.Polanyi and W.J.Skrlac, *Chem. Phys.*, 23, 167(1977)
- [2] D.Brandt and J.C.Polanyi, *Chem. Phys.*, 35, 23(1978)
- [3] K.Tamagake and D.W.Setser, *J.Phys. Chem.*, 83, 1000(1979)

一种双 π 亚甲基自由基重排机理的理论研究

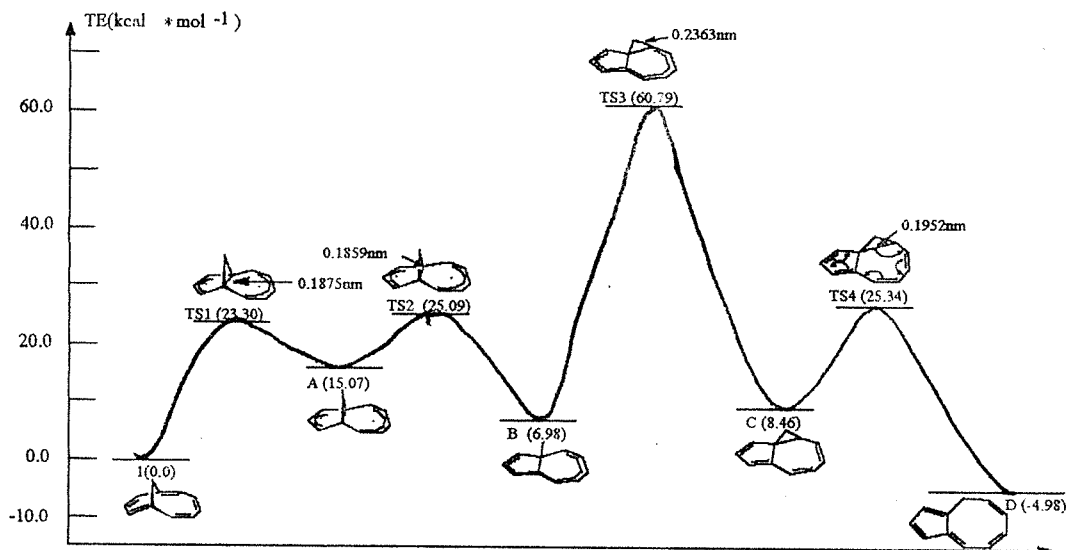
王海翔 潘荫明 尚贞峰 赵学庄

(南开大学化学系, 天津 300071)

在研究 $C_{60}O$ 衍生物的 6/5 开环结构与 6/6 闭环结构的重排过程时, 涉及到一个闭环和开环的过程。为了很好地理解这一个过程, 我们用 Gaussian 程序中的 AM1 方法对 $C_{11}H_{10}$ 的热转换反应生成其中两种产物的过程进行了动态研究; 仔细研究了反应过程中的闭环、开环过程。发现这个过程并不象原来推测的简单, 而存在多个中间体和过渡态。得到了反应途径上各个不动点, 计算了所有不动点的生成热, 对各个不动点进行振动分析, 得到各个化合物的零点校正能并且表明每个不动点都是可靠的, 对反应途径中的每一步反应的活化能进行了详细的计算, 得到了这个热异构化反应的位能曲线 (如下图)。

在计算过程中所有中间体的原始坐标用内坐标输入进行全优选, 过渡态用内坐标输入, 先进行条件优选, 然后计算能量梯度再进行全优选。

由于中间体 A 和 B 的电子结构的高度共轭性, 使得 A 和 B 的生成热比较低。在 B 中尽管有一个单电子但能量仍然很低甚至比 A 的生成热还低。它们都是 π 自由基, A 是相对独立的 π 自由基而 B 是大共轭的 π 自由基。从中间体 B 到 C 的过渡态 TS3 是整个反应途径中的能量高点。反应的活化能是 60kcal 左右, 因此反应只有在高温下 (435 °C) 才能发生。



1-5 甲基[10]轮烯热转化反应的位能曲线

王贵昌 赵学庄
(南开大学化学系 天津 300071)

在众多估算自由基-分子取代反应(可表示为 $A + BC \rightarrow AB + C$)类型反应动力学参数的经验方法中,键能键级法(BEBO)是比较成功的,已被普遍采用。然而,我们在使用该方法进行反应活化能的计算时,发现该估算方法对于反应物中包含有强极性分子或自由基的反应,往往会产生较大的估算误差。分析造成估算误差偏大的原因,我们认为,在原BEBO方法中,作者过分强调了两端基原子(或基团)之间的排斥作用,而忽略了二者之间的相互吸引对反应活化能的贡献,因此使得反应活化能的估算值大大高于反应的测定值。考虑到电子亲和能的概念能比较准确地反映反应物分子或离子吸引电子能力的强弱,于是,本文提出了如下的采用电子亲和能进行BEBO方法中两端基原子相互作用能计算的校正公式:

$$V'_{A-C} = (1.44 - 0.23 \times Y_{AC}) \times V_{A-C}$$

其中 Y_{AC} 为两端基原子电子亲和能之和, V_{A-C} 为原BEBO方法中两端基原子之间的相互作用能。

依此极性校正公式,对一系列包含有强极性基团的反应活化能进行了估算(部分结果见表1所示),发现估算精度普遍高于原BEBO方法,说明本文提出的极性校正的方案是合理的。

表1 某些反应活化能估算值与实验值的比较(活化能单位: kcal/mol)

反应	E(原BEBO)	E(本文值)	E(实验值)
$C_2H + H-H$	7.13	1.56	2.9
$C_2H + H-CH_3$	12.2	3.87	0.5
$C_2H + H-C_2H_5$	10.3	2.4	0
$CN + H-CH_3$	13.2	4.0	1.7
$CF_3 + H-CH_3$	13.3	10.4	10.6
$CF_3 + H-C_2H_5$	10.4	7.2	7.5
$CF_3 + H-C(CH_3)_3$	7.6	4.52	4.70
$CH_3 + H-Cl$	9.4	3.51	4.5