高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

$(SO_2)_2$在SO_2单体反对称伸缩振动区域的振转光谱

李　响[1], 彭康宁[1], 刘　壮[1], 罗　威[2], 卢　燕[3], 郑　锐[1]
(1. 南昌师范学院物理与电子信息学院, 南昌 330032;
2. 东华理工大学理学院, 南昌 330100;
3. 南昌师范学院化学与食品科学学院, 南昌 330032)

摘要　利用中红外连续可调谐外腔量子级联激光器结合脉冲超声喷射红外吸收光谱技术, 在SO_2分子ν_3反对称伸缩振动带附近得到$(SO_2)_2$的高分辨振转光谱. 实验共标识出490条红外跃迁, 其中, 电子供体(ED)谱带包含395条跃迁(J≤29, K_a≤11), 电子受体(EA)谱带包含95条跃迁(J≤21, K_a≤8). 结合已报道的微波光谱数据、SO_2单体v_1激发态光谱以及实验新测得的光谱数据, 基于非对称陀螺哈密顿量进行最小二乘法全局拟合, 得到了包括转动常数和离心畸变常数在内的精确的基态和激发态光谱参数. 结果表明, $(SO_2)_2$ ED和EA谱带的带头位置分别为1355.77424(14)和1356.34969(27) cm^{-1}, 相较于SO_2单体ν_3带带头分别产生6.29和5.71 cm^{-1}的红移.

关键词　振转光谱; 二氧化硫二聚体; 超声分子束; 振动频移
中图分类号　O644; O433.1　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20260116

Rovibrational Spectrum of $(SO_2)_2$ Complex in the Asymmetric Stretching Region of SO_2

LI Xiang[1], PENG Kangning[1], LIU Zhuang[1], LUO Wei[2], LU Yan[3], ZHENG Rui[1*]
(*1. College of Physics and Electronic Information, Nanchang Normal University, Nanchang* 330032, *China*;
2. School of Science, East China University of Technology, Nanchang 330100, *China*;
3. College of Chemistry and Food Science, Nanchang Normal University, Nanchang 330032, *China*)

Abstract　High-resolution rovibrational spectra of $(SO_2)_2$ in the ν_3 asymmetric stretching region of SO_2 were measured using a mid-infrared continuously tunable external cavity quantum cascade laser combined with pulsed supersonic jet infrared absorption spectroscopy. A total of 490 infrared transitions were identified, including 395 transitions in the electron-doner (ED) band (J≤29, K_a≤11) and 95 transitions in the electron-acceptor (EA) band (J≤21, K_a≤8). By integrating previously reported microwave spectral data, spectral data of SO_2 monomer in the v_1 excited state, and the newly measured spectral data in this work, global fitting was performed based on the asymmetric top Hamiltonian, yielding accurate ground and excited state spectroscopic parameters including rotational constants and

收稿日期: 2026-03-21. 网络首发日期: 2026-05-06.
联系人简介: 郑　锐, 男, 博士, 教授, 主要从事分子复合物高分辨振转光谱及高精度势能面构建与理论模拟方面的研究.
E-mail: zhengrui@ncwu.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 12464038, 12564035)、江西省自然科学基金(批准号: 20242BAB20031, 20252BAC240159)、河南省科技攻关项目(批准号: 252102211100)、江西省教育厅科技项目(批准号: GJJ2401902)和南昌师范学院博士科研启动基金(批准号: NSBSJJ2023010)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.12464038, 12564035), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China(Nos.20242BAB20031, 20252BAC240159), the Science and Technology Research Project of Henan Province, China(No.252102211100), the Science and Technology Research Project of Jiangxi Provincial Department of Education, China(No.GJJ2401902) and the Doctoral Research Initiation Foundation of Nanchang Normal University, China(No.NSBSJJ2023010).

centrifugal distortion constants. The band origins of the ED and EA bands of $(SO_2)_2$ are 1355.77424(14) and 1356.34969(27) cm^{-1}, respectively, exhibiting red shifts of 6.29 and 5.71 cm^{-1} compared to the band origin of the v_3 band of SO_2 monomer.

Keywords Rovibrational spectrum; Sulfur dioxide dimer; Supersonic jet; Vibrational frequency shift

二氧化硫(SO_2)是对流层大气关键活性组分[1,2]，其光化学转化过程直接关联酸雨形成[3]、区域空气质量演变[4,5]与气溶胶生成[6~8]，对全球大气环境和生态系统平衡影响深远[9]. SO_2气相团簇是介导其大气化学行为的核心载体，在光氧化链式反应及气溶胶成核中发挥关键作用[6,7]. 因此，通过高分辨转动光谱解析SO_2团簇微观结构与分子间作用本质，对从分子水平理解凝聚相SO_2的宏观特性具有重要意义. 二氧化硫二聚体[$(SO_2)_2$]作为结构最简单、化学代表性最强的SO_2团簇，是研究SO_2团簇性质的理想模型. 早期高分辨微波光谱研究表明[10~12]，气相$(SO_2)_2$由两个不等价SO_2亚基组成，分别充当电子供体(ED)与电子受体(EA)，且两个亚基之间势垒较高，量子隧穿分裂仅为70 kHz[12].

红外光谱研究主要围绕基质隔离和气相两类体系展开，但二者的光谱特征差异显著，导致$(SO_2)_2$振动跃迁标识存在争议[13~20]. 在N_2基质实验中，SO_2单体对称伸缩(v_1)和反对称伸缩(v_3)振动区域均能清晰标识出ED和EA谱带[15,17]，与微波光谱的不等价亚基结构吻合. 与之不同，Ar基质实验结果复杂：早期研究未观测到对应特征谱带，同时Schriver-Mazzuoli等[18]将Ar基质中相对单体红移13.7 cm^{-1}的吸收峰归属为$(SO_2)_2$的C_i对称性异构体. 后来，Ito[19]首先通过气相光谱测得v_3区域的ED谱带，红移量仅6.3 cm^{-1}，与基质结果差异明显；随后进一步在Ar基质中观测到v_1和v_3区域的ED谱带与v_1区域的EA谱带，但始终未能标识出v_3区域的EA谱带[20]. 同时，Ito[20]通过对比Ar，Kr和Xe 3种稀有气体基质光谱后澄清，C_i异构体吸收峰应为亚稳态基质位点中的大尺寸SO_2团簇. 本团队近年来研究了一系列含SO_2复合物的高分辨红外光谱[21~24]，包括$(SO_2)_2$在SO_2单体v_1振动带的高分辨红外光谱[21]，通过专属拟合方法精准确定了基态与激发态的ED和EA光谱参数，谱带频移结果与理论计算高度契合，为本文v_3振动带的深入研究提供了方法学支撑与数据基础.

理论方面，早期Bone等[25]分别利用SCF和PM2理论水平计算了$(SO_2)_2$的6种平衡结构和相互转化效应，结果显示C_s对称结构具有全局最小值，这与实验结果一致. Nxumalo等[26]在MP2/6-31G*水平下优化出9种潜在结构，仅两种环状结构为能量极小值，与实验观测的开放型结构存在偏差，推测是方法水平与基组选择限制导致势能面定位偏差. 后来，Ito[19,20]采用MP2/6-31+G(2*df*)、MP2/6-311+G(2*d*)及MP2/aug-cc-pVTZ方法开展结构优化与频率计算，大幅提升了计算结果的精度.

目前，$(SO_2)_2$的结构与光谱特征仍有两大问题亟待解决：(1) v_3振动激发后，$(SO_2)_2$转动常数的变化规律和结构演化特征与v_1振动激发的差异尚不明确，难以揭示振动模式与分子间作用的耦合机制；(2) v_3区域EA谱带在气相及Ar基质中均未明确标识，而理论预测和其它基质(N_2, Kr, Xe)实验均证实其存在. 基于此，本文以$(SO_2)_2$为研究对象，测试并分析了其在SO_2单体v_3反对称伸缩振动带的高分辨红外光谱，旨在精准确定激发态下ED与EA谱带的光谱参数，表征振动引发的结构变化，同时结合现有实验与理论数据，为解决长期光谱标识争议提供直接实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

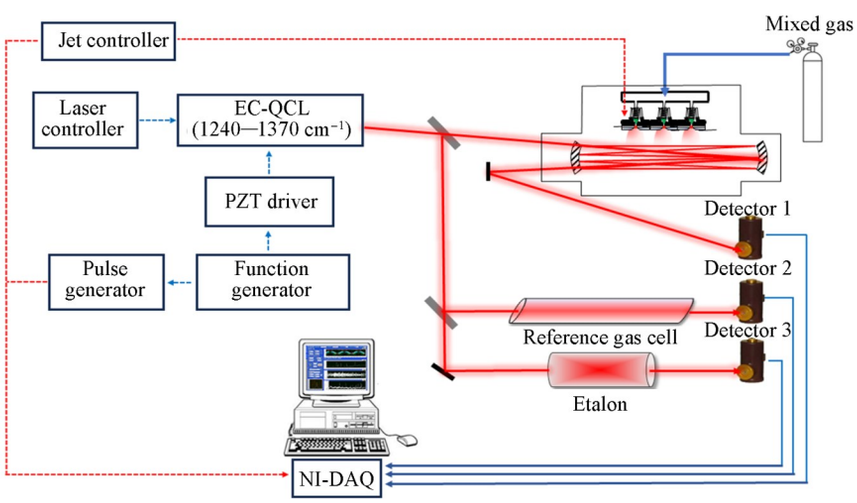
二氧化硫气体(SO_2，纯度99.99%)，武汉纽瑞德特种气体有限公司；氩气(Ar，纯度99.999%)，武汉翔云工贸有限责任公司.

MHF-41078型外腔量子级联激光器(EC-QCL)，美国Daylight公司；J15D14-M204-S01M-60型液氮冷却碲镉汞探测器，美国Judson公司；E01型压电控制器(PZT)，哈尔滨芯明天科技有限公司；SP-F20A型数字合成函数信号发生器，南京盛普仪器科技有限公司；PXIe-6124型数据采集卡(DAQ)，美国National Instrument(NI)公司；060-0010-900型微型流体阀驱动器和009-0181-900型General valve 9系列脉冲阀，美国Parker公司.

1.2 实验过程

$(SO_2)_2$高分辨红外吸收光谱的测试工作在华中师范大学激光光谱实验室完成，实验装置的核心结构与操作原理已在本团队前期研究中详细阐述[27~30]，本文仅重点介绍与本实验直接相关的关键参数及优化方案.

如Scheme 1所示，实验采用狭缝型脉冲超声分子束技术生成气相$(SO_2)_2$团簇，光谱系统以可调谐外腔量子级联激光器作为光源，其波长调谐范围为1240~1370 cm^{-1}，完全覆盖SO_2单体v_3反对称伸缩振动带及目标团簇的特征吸收区域. 激光器外腔集成的压电转换器(PZT)由50 Hz正弦驱动信号控制，实现激光频率的连续扫描. 激光输出光束经氟化钙(CaF_2)窗口后分为3束并行光路，以同步实现信号探测与频率校准：(1) 主探测光路：激光束穿过真空腔内的分子束区域，随后经一对高反射率非球面反射镜进行90次往复反射(反射镜固定于真空室内，间距约20 cm)，通过光程叠加增强吸收信号强度；(2) 频率校准光路I：激光束入射至实验室自制内腔耦合共焦法布里-珀罗(F-P)标准具，生成等间隔干涉条纹，用于粗标激光频率；(3) 频率校准光路II：激光束穿过填充室温SO_2的参考气室，利用HITRAN数据库[31]下SO_2的特征吸收峰进行精准校正. 上述3束光信号分别由3个液氮冷却的碲镉汞探测器同步接收，探测器输出的电信号通过数据采集卡采集并存储. 超声分子束的生成参数如下：工作气体为SO_2体积分数约1%的SO_2/Ar混合气体，经7×10^5 Pa背压驱动后，通过自制狭缝喷嘴(尺寸：80 mm×300 μm)喷入真空腔体. 喷嘴集成于三联同步脉冲阀系统，脉冲阀的重复频率设定为3~5 Hz，单次喷射脉冲宽度控制在1.2~1.5 ms，该参数组合可在保证团簇生成效率的同时，有效降低背景气体干扰.



Scheme 1 Diagram of high resolution supersonic jet infrared absorption spectrometer

2 结果与讨论

2.1 光谱参数拟合

图1示出了$(SO_2)_2$在1351.7~1360.0 cm^{-1}范围内的红外光谱，其中，图1(A)为实验光谱，图1(B)为ED谱带模拟光谱，图1(C)为EA谱带模拟光谱. 为突出$(SO_2)_2$的特征谱线，对SO_2单体的强吸收峰进行了截断处理，并且所有光谱强度都已归一化. $(SO_2)_2$的转动能级结构已在我们组先前的研究中详细报道[21]. 受分子内隧穿运动影响，其刚性转子能级会分裂为3个子能级. 由于^{16}O核的自旋量子数为0，依据G_{16}置换点群对称性分析，仅具有A_1^+对称性的子能级拥有非零统计权重，这一特性直接决定了可观测谱线的选择定则. 光谱标识与拟合工作最初通过PGOPHER程序[32]完成，基态与激发态的初始光谱参数取值于前期SO_2 v_1振动激发态研究中获得的精确结果[21]. 拟合策略采用分步优化方式，首先确定两条特征谱带的带头位置作为基准，随后对低量子数($J\leqslant5$, $K_a\leqslant3$)的谱线进行精准标识. 当拟合结果呈现收敛趋势且与实验观测谱线精确吻合后，逐步解除对转动常数及离心畸变常数的约束，以实现更高阶拟合. 需要说明的是，实验观测到的红外谱线半高全宽(FWHM)约为30 MHz，远大于基态的隧穿分

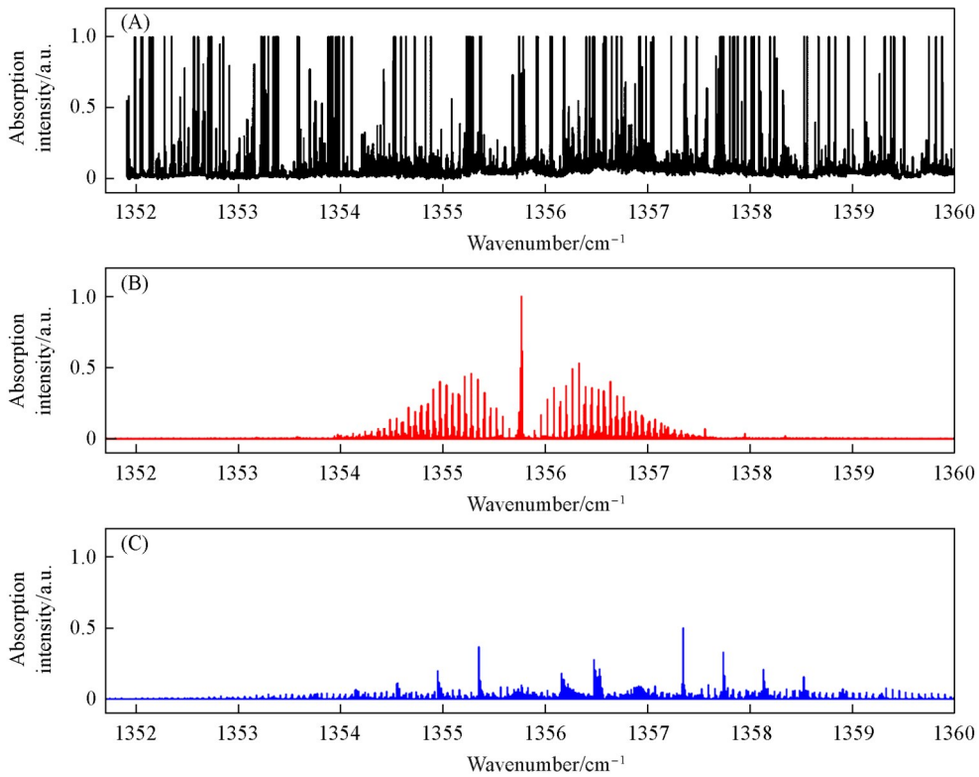


Fig. 1 Overall view of observed and simulated spectra of $(SO_2)_2$

(A) Observed spectrum, (B) simulated spectrum of ED side of $(SO_2)_2$, (C) simulated spectrum of EA side of $(SO_2)_2$.

裂(约70 kHz)，因此，隧穿分裂效应在本次拟合中未予以考虑.

最终，本研究标识并拟合了490条$(SO_2)_2$红外跃迁谱线，其中ED谱带包含395条跃迁(量子数范围：J≤29，K_a≤11)，EA谱带包含95条跃迁(量子数范围：J≤21，K_a≤8). 所有跃迁的频率、标识结果及拟合残差列于表S1和S2(见本文支持信息)中. 图2为EA谱带和ED谱带的实验光谱与模拟光谱局部放大对比图，其中，图2(A)和(D)是实验光谱，图2(B)和(E)是ED谱带模拟光谱，图2(C)和(F)是EA谱带模拟光谱，所有光谱强度都已归一化. 从图中可清晰分辨两个谱带的Q支轮廓，且模拟光谱与实验光谱呈现出极高的一致性，验证了谱线标识与拟合结果的可靠性.

为获取更全面的分子结构信息，进一步开展了全局拟合分析，整合了3类光谱数据：前人测定的234条射频与微波光谱数据[12]、本课题组在SO_2 v_1区域获取的1034条跃迁数据[21]，以及本文新测得的490条红外跃迁数据. 在拟合过程中，射频跃迁、微波跃迁和红外跃迁的测量精度分别设定为1 kHz，4 kHz和0.001 cm^{-1}. 在使用不同分子常数组合进行了多种尝试性拟合后，最终确定的拟合方案如下：在SO_2 v_1带区域，EA和ED谱带的3个转动常数(A，B，C)、5个四阶离心畸变常数(Δ_J，Δ_{JK}，Δ_K，δ_j，δ_k)及2个六阶离心畸变常数(H_{JK}，H_{KJ})均设为完全浮动. 在SO_2 v_3带区域，考虑到本次观测跃迁数量相对有限，将EA谱带的2个四阶离心畸变常数(δ_j，δ_k)及EA和ED谱带的六阶离心畸变常数(H_{JK}，H_{KJ})固定为与振动基态相同的值. 采用包含65个可调参数的有效哈密顿量进行全局拟合，最终获得的均方根误差(RMSE)为0.00054 cm^{-1}，处于0.001 cm^{-1}的实验不确定度范围内，表明拟合模型的合理性. 表1列出了拟合得到的光谱参数，其中，v_0为谱带带头位置. 本文结果与前期基态研究结果总体吻合良好，证实了本文参数的可靠性. 通过全局拟合精确确定$(SO_2)_2$两个谱带的带头位置：ED谱带为1355.77424(14) cm^{-1}，EA谱带为1356.34969(27) cm^{-1}. 相较于SO_2单体v_3振动带的带头[33]，两个谱带分别呈现6.29和5.71 cm^{-1}的红移.

值得注意的是，本研究仅从实验光谱中标识出95条$(SO_2)_2$ EA谱带跃迁谱线，拟合时将部分高阶离心畸变常数固定为振动基态数值. 此外，浮动的离心畸变常数(如Δ_J和Δ_K)与基态、v_1激发态存在差

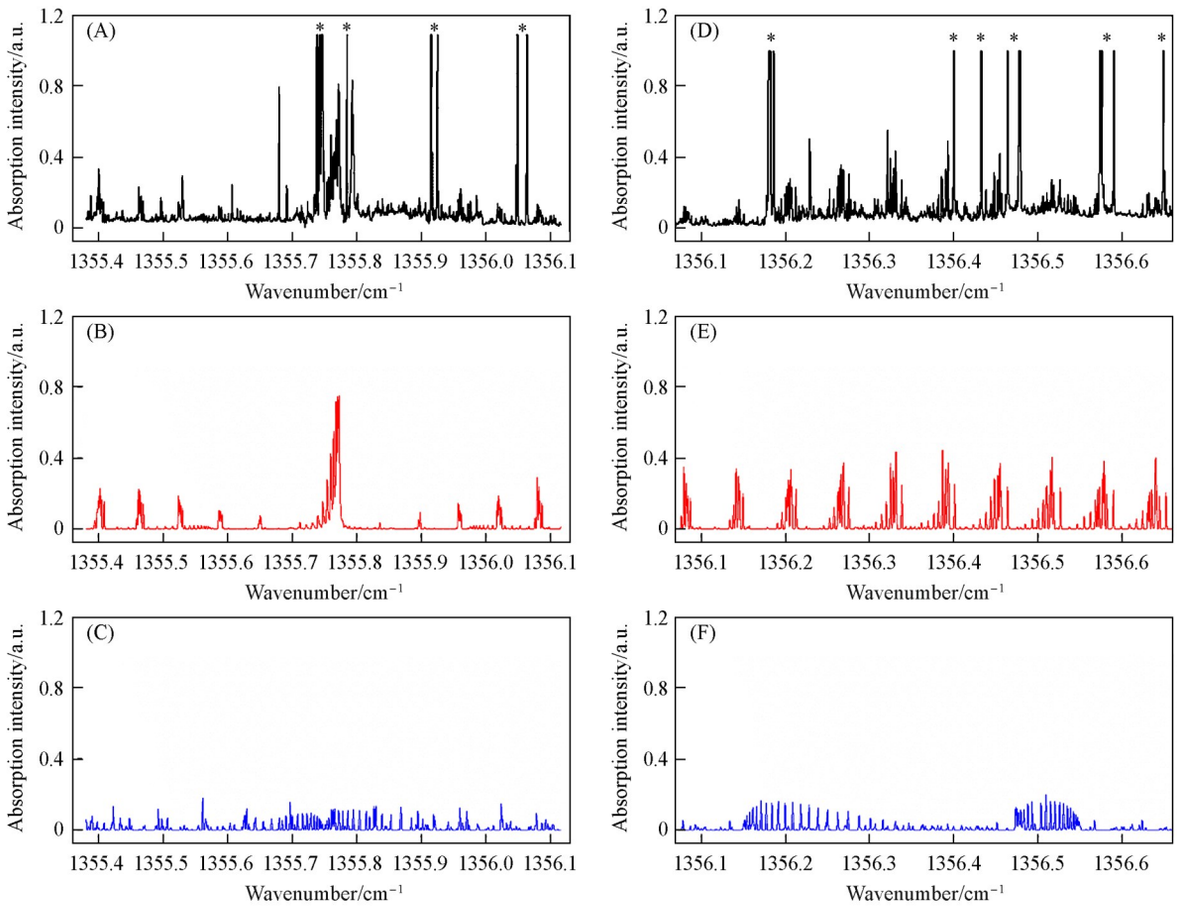


Fig. 2　Comparison of observed and simulated spectra of ED and EA sides of $(SO_2)_2$

(A), (D) observed spectra; (B), (E) simulated spectra of ED side of $(SO_2)_2$; (C), (F) simulated spectra of EA side of $(SO_2)_2$. A rotational temperature of 8 K and a Gaussian line width of 0.001 cm^{-1} are assumed in the simulation. The marked lines belong to the SO_2 monomer.

Table 1　Spectroscopic parameters for the ground and excited states of $(SO_2)_2$ from the global fit[a]

Parameter		A/MHz	B/MHz	C/MHz	Δ_J/kHz	Δ_{JK}/kHz	Δ_K/kHz	δ_J/kHz	δ_K/kHz	H_{JK}/kHz	H_{KJ}/kHz	v_i/kHz	v_0/cm^{-1}
Ground	This work	6922.49	948.53441	903.75948	2.1358	97.580	10.8	0.00466	33.21	−0.00703	−0.0392	70.02	——
state		(29)	(58)	(54)	(16)	(49)	(39)	(50)	(26)	(36)	(22)	(27)	
	Ref.[21]	6922.609	948.53420	903.75966	2.1356	97.575	14.1	0.00465	33.11	−0.00704	−0.0397	70.02	——
		(31)	(61)	(57)	(16)	(49)	(44)	(50)	(28)	(36)	(22)	(27)	
SO_2	ED side	6909.6	947.95	904.70	1.06	118.5	90	−0.355	−210	−0.024	−0.45	——	1150.30326
v_1-excited		(13)	(10)	(12)	(12)	(80)	(51)	(91)	(43)	(14)	(20)		(15)
	EA side	6894.72	948.995	903.620	2.288	97.6	14.8	−0.050	123	−0.0061	−0.020	——	1153.40908
		(42)	(89)	(81)	(77)	(19)	(54)	(49)	(30)	(33)	(18)		(10)
SO_2	ED side	6910.30	949.308	904.444	2.096	98.39	18.2	0.193	10.2	−0.00703[b]	−0.0392[b]	——	1355.77424
v_3-excited		(41)	(80)	(74)	(61)	(66)	(65)	(49)	(22)				(14)
	EA side	6909.89	949.06	904.20	−3.20	76.0	287	0.00466[b]	33.21[b]	−0.00703[b]	−0.0392[b]	——	1356.34969
		(70)	(11)	(11)	(18)	(22)	(11)						(27)

a. Values in brackets are one standard deviation in units of the last quoted digit; *b*. parameters were fixed to the same value as that in the ground state.

异，尤以Δ_K拟合值(287 kHz)显著偏高．该差异虽然可能是v_3振动模式下分子几何构型变化的真实体现，但更核心原因可能为可用于拟合的EA谱线数量太少，无法得到相对精确的Δ_K拟合值，这一点也可由3个振动态下其余光谱参数无显著差异得到佐证．从实验技术层面分析，$(SO_2)_2$ EA谱带的谱线识别难度极大，其谱线轮廓在实验光谱中几乎完全被Ar-SO_2及$(SO_2)_2$ ED谱带的强谱线所掩盖，难以分辨．

因此，后续研究需开展更高精度的实验，通过精细优化气体混合比例、激光功率及吸收池反射次数等实验参数来实现EA谱带谱线的完整识别与精确拟合.

2.2 结构变化分析

分子转动常数作为表征分子体系结构变化的灵敏探针，其数值变化可直接反映分子间相互作用的宏观特征，为解析复合物几何构型演变提供关键依据.$(SO_2)_2$复合物的空间结构可通过3个核心参数定量描述(图3)：分子间距离R定义为两个SO_2分子的质心连线长度，极角θ_1和θ_2分别表征复合物主轴a与两个SO_2分子C_2轴的夹角. 从转动光谱的基本原理来看，转动常数A主要与极角θ_1和θ_2的变化相关，而常数B和C则直接依赖于分子间距离R的大小，这种关联性为通过光谱参数反推结构特征提供了理论基础.

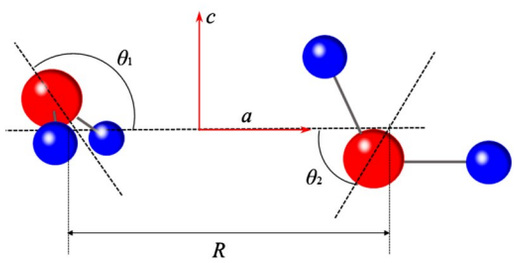


Fig. 3 Molecular structure of $(SO_2)_2$

R is the distance between the center-of-mass of the two subunits, and θ_1/θ_2 is the tilt angle between the a-axis of the complex and the C_2 axis of SO_2.

惯量亏损($\Delta=I_c-I_b-I_a$)是判断分子几何平面性的重要指标. 非平面结构因质心分布的空间不对称性，惯量亏损通常为负值，而平面结构的惯量亏损则接近零或为正值. 为明确$(SO_2)_2$的构型特征并进行振动状态间的对比，表2列出了基于各振动态转动常数计算得到的惯量亏损值. 结果显示，基态、v_1激发态及v_3激发态下的惯量亏损均为负值，这一结果与前期理论预测一致[19]，明确证实$(SO_2)_2$复合物具有稳定的非平面构型.

Table 2 Inertial defect, intermolecular distance, and planar moments for the ground and excited states of $(SO_2)_2$

State	Δ/(amu·nm^2)	R/nm	P_a/(amu·nm^2)	P_b/(amu·nm^2)	P_c/(amu·nm^2)
Ground	−0.46609	0.3958/0.4091[a]	5.09495	0.49701	0.23305
SO_2 v_1-excited	−0.47106	0.3957	5.09282	0.49667	0.23553
SO_2 v_3-excited	−0.46692	0.3956	5.09074	0.49790	0.23346

a. Calculated value at the SCF/DZP level from Ref. [25].

表1所示的转动常数揭示了振动激发对$(SO_2)_2$结构的调控作用. 首先，在两个振动激发态下，$(SO_2)_2$的平均转动常数A均小于基态值. 根据转动常数与分子转动惯量的反比关系，这意味着惯性矩I_a相应增大，说明SO_2单体经振动激发后，复合物的质量分布更远离a轴. 振动激发改变了复合物的电子密度分布，促使两个SO_2分子在垂直于分子间轴的方向上发生取向调整(θ_1/θ_2增大)，进而导致I_a增加. 其次，在v_3激发态下，$(SO_2)_2$的平均转动常数B和C均大于基态及v_1激发态. 这一现象表明，当SO_2单体发生v_3振动激发时，$(SO_2)_2$的分子间距离R相对于基态和v_1激发态呈现收缩趋势，而分子间距离的缩短直接导致分子间相互作用增强. 与之形成对比的是，v_1激发态B和C的平均值相对于基态未表现出一致变化规律，B值略低于基态，而C值则略高于基态，这表明v_1与v_3对复合物结构的调制机制存在本质差异.

为实现分子间距离R的定量计算，采用如下基于转动光谱理论的公式：

$$R=\left[\frac{k}{\mu}\times\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{b}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

式中：μ(amu)为$(SO_2)_2$复合物的约化质量；C(MHz)为$(SO_2)_2$转动常数；b为SO_2单体的转动常数C(8799.7 MHz)[33]；k为单位转换因子(5053.79 MHz·amu·nm^2). 各振动态下的R计算结果列于表2，可见，基态R值为0.3958 nm，v_1激发态R值减小0.0001 nm，v_3激发态R值减小0.0002 nm. 这一量化结果进一步表明，无论SO_2单体发生v_1还是v_3激发，均会引发$(SO_2)_2$复合物分子间距离的缩短，最终表现为分子间相互作用的增强，且反对称伸缩振动的调控效应更为显著. 同时，实验测得的R与Bone等[25]在SCF/DZP水平下的理论计算值(0.4091 nm)高度吻合，充分印证了本实验方法与数据的可靠性与合

理性.

为深入解析振动激发引发的结构细节变化，引入平面矩(P_a, P_b, P_c)进行分析，其定义如下[34]：

$$P_a = \frac{1}{2}(I_b + I_c - I_a) \tag{2}$$

$$P_b = \frac{1}{2}(I_c + I_a - I_b) \tag{3}$$

$$P_c = \frac{1}{2}(I_a + I_b - I_c) \tag{4}$$

平面矩的物理意义在于将分子转动惯量分解为表征平面外质量分布的分量，特别适用于具有振动平均几何结构的分子复合物，能够有效反映原子在特定平面外的运动特征. 表2所示的平面矩计算结果表明，$(SO_2)_2$的平面矩参数对SO_2单体的振动模式具有强烈的依赖性，这为揭示结构-振动的关联机制提供了关键线索.

具体而言，v_1和v_3激发态下的P_a值均低于基态. 由于P_a值主要由分子间质心距离R决定(R越小，P_a值越低)，这一结果与前文通过转动常数B和C推导的“振动激发导致分子间距离收缩”结论完全一致，从不同角度验证了结构变化的可靠性. 与P_a值的变化趋势相反，P_b值在不同振动态下呈现差异化响应，v_3激发态下P_b值增大，而v_1激发态下则略有减小. 考虑到P_b值表征原子相对于ac平面的转动惯量，这一差异表明，SO_2单体发生v_3振动激发时，ac平面外的S—O键会发生轻微伸长，导致该区域原子分布的转动惯量增加，而v_1激发态下则出现相反的键长变化趋势.

平面矩参数的差异化响应清晰揭示了$(SO_2)_2$的结构-振动关联机制：v_3会同步引发分子间距离收缩与分子内S—O键伸长两种效应，而v_1则导致分子间距离收缩与分子内S—O键收缩的协同变化. 这种振动模式与结构变化的特异性关联，为理解分子间相互作用与分子内振动的耦合效应提供了实验依据.

2.3 带头频移对比

谱带带头的频移本质上是分子间相互作用对振动能级的调制结果，而基质环境与气相条件的差异会显著改变这种相互作用强度，因此，对比不同体系中$(SO_2)_2$的带头频移可为揭示复合物的振动-相互作用耦合机制提供重要信息. 本文系统对比了气相$(SO_2)_2$在v_1和v_3区域的带头频移，并与Ar，Kr，Xe及N_2基质隔离红外光谱数据、量子化学计算结果进行了交叉验证(表3). 为进一步评估不同理论方法与实验结果的吻合程度，在CCSD(T)-f12a/aug-cc-pVTZ水平下计算了$(SO_2)_2$在SO_2单体v_1和v_3带的振动频移. 计算中将分子间距离R、极角θ_1和θ_2固定为微波光谱给出的实验值[12]，两个SO_2单体的键长和键角则完全放开优化. 全部计算均采用Molpro2010软件包完成[35].

Table 3 Comparision of the wavenumber shift of $(SO_2)_2$

Species	Matrix or method	v_1/cm^{-1}		v_3/cm^{-1}	
		ED	EA	ED	EA
Observed	Ar matrix[20]	0.4	3.1	−6.8	
	Kr matrix[20]	0.3	3.6	−6.3	−4.4
	Xe matrix[20]	0.5	3.9	−6.4	−3.8
	N_2 matrix[17]	1.3	2.6	−4.8	−2.2
	Gas phase	−1.41[21]	1.7[21]	−6.29/−6.3[19]	−5.71
Calculated	MP2/6-31+G(2*df*)[20]	0.2	3.7	−5.1	−1.9
	MP2/6-311+G(2*d*)[20]	0.3	3.8	−4.7	−1.4
	MP2/aug-cc-pVTZ[20]	−0.3	3.2	−5.1	−2.1
	CCSD(T)-f12a/aug-cc-pVTZ	−0.04	0.87	−4.24	4.14

对于ED谱带，其带头频移在v_1和v_3区域呈现截然不同的变化规律. 在v_1带区域，气相ED谱带表现为1.41 cm^{-1}的红移，而在Ar，Kr，Xe及N_2 4种基质中均观测到明显的蓝移. 在v_3带区域，气相ED谱带的红移值为6.29 cm^{-1}，这一数值与Ar(−6.8 cm^{-1})、Kr(−6.3 cm^{-1})和Xe(−6.4 cm^{-1})基质中的红移值高度吻合，相对偏差小于10%. 这种基质依赖性差异的物理本质在于v_1对环境极性的敏感性高于v_3，基质

分子与$(SO_2)_2$的偶极-偶极相互作用会显著改变v_1的能级分裂，而对v_3的影响则相对较弱.

EA谱带的带头频移在方向上表现出气相与基质的一致性，但频移幅度存在显著差异. 在v_1带区域，气相EA谱带的频移幅度为1.7 cm^{-1}，小于4种基质中的对应数值(Ar：3.1 cm^{-1}，Kr：3.6 cm^{-1}，Xe：3.9 cm^{-1}，N_2：2.6 cm^{-1}). 而在v_3带区域，气相频移幅度(−5.71 cm^{-1})则大于所有基质隔离体系的测量值. 这种幅度差异进一步证实，基质环境通过空间限域效应和偶极相互作用双重调控复合物的振动能级，且这种调控作用在不同振动模式下的表现形式存在显著差异.

EA与ED谱带的间距($\Delta\nu$)同样表现出明显的区域依赖性. 在v_1带区域，气相频率间隔为3.1 cm^{-1}，与Ar(2.7 cm^{-1})、Kr(3.3 cm^{-1})、Xe(3.4 cm^{-1})基质中的数值高度吻合. 而在v_3带区域，Kr(1.9 cm^{-1})、Xe(2.6 cm^{-1})和N_2(2.6 cm^{-1})基质中的间距均显著大于气相中的0.6 cm^{-1}.

量子化学计算结果可为实验数据的可靠性提供重要支撑. 由表3可见，$(SO_2)_2$的振动频移计算在MP2方法下未表现出显著的基组依赖性，即使在MP2/6-31+G(2*df*)水平下已能够准确反映复合物振动频移的核心特征. 其中，MP2/aug-cc-pVTZ水平下的计算结果与气相实验测得的v_1，v_3带区域ED，EA谱带的偏移值均表现出良好一致性. 在CCSD(T)-f12a/aug-cc-pVTZ水平下的计算结果与实验值未能良好吻合，尤其是SO_2 v_3带的EA谱带计算结果为蓝移，与气相及基质隔离光谱观测到的红移趋势相悖. 该偏差主要源于本次计算固定了分子间距离R和极角θ_1和θ_2，未在CCSD(T)-f12a理论水平下开展全维度构型优化，导致耦合簇方法对电子相关效应的高精度描述能力无法充分体现. 后续我们将构建$(SO_2)_2$的全维势能面，开展全维度构型优化与振转能级求解，对该体系的振转光谱特征进行更深入的研究.

3 结　论

利用高分辨率红外光谱仪，对$(SO_2)_2$在SO_2单体v_3反对称伸缩振动带附近的振转光谱进行了测试与系统分析. 值得注意的是，本文首次测试得到$(SO_2)_2$的ED和EA谱带，填补了该领域在SO_2 v_3振动带研究的长期空白. 通过对微波光谱、射频光谱及红外光谱数据进行全局拟合，精确确定了该复合物在基态和v_1和v_3两种振动激发态下的光谱参数. 研究发现，SO_2反对称伸缩振动激发会在$(SO_2)_2$中诱发两种特征的结构效应：(1) 两个SO_2单体间的分子间距离发生收缩；(2) 横跨ac平面的SO_2单体的S—O键伸长. $(SO_2)_2$的红外光谱特征与SO_2单体呈现出显著差异，其ED和EA谱带的带头相对于SO_2单体分别红移约6.29和5.71 cm^{-1}. 这些光谱差异反映了范德华相互作用对分子能级和跃迁的影响. 本研究不仅为深入理解$(SO_2)_2$的分子结构和振转耦合机制提供了重要依据，更在大气化学、环境监测等相关领域的理论建模与实际应用中具有重要的指导意义和参考价值.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260116.

参　考　文　献

[1] Xie C. J., Hu X. X., Zhou L. S., Xie D. Q., Guo H., *J. Chem. Phys.*, **2013**, *139*(1), 014305
[2] Klemperer W., Vaida V., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, *103*(28), 10584—10588
[3] Azofra L .M., Scheiner S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*(11), 5142—5149
[4] Li H., Zhao X. Y., Wang W. J., Xue B., *Geogr. Res.*, **2019**, *38*(8), 1993—2007(李花，赵雪雁，王伟军，薛冰. 地理研究，**2019**，*38*(8)，1993—2007)
[5] Liu Q. Q., Zhu H. L., Guo G. Q., Wang Z. Y., Feng S. L., Qiu X. B., He Q. S., Li C. L., *J. Atmos. Environ. Opt.*, **2021**, *16*(5), 424—431(刘强强，朱宏历，郭古青，王泽育，冯仕凌，邱选兵，何秋生，李传亮. 大气与环境光学学报，**2021**，*16*(5)，424—431)
[6] Xue B., Dai H. L., Thomas T., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *256*(1), 154—160
[7] Lévêque C., Komainda A., Taïeb R., Köppel H., *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*(4), 044320
[8] Hu L., Tong S. R., Xu Y. Y., Zhang H. L., Yu S. S., Chen M. F., Ge M. F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(4), 730—736
[9] Xia Y. H., Zhang G. K., Liu W. C., Cai G. L., Jin S., An P. F., Huang H., Zheng L. R., Ji H. X., Chu S. Q., Zhang J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(2), 313—318
[10] Nelson D. D., Fraser G. T., Klemperer W., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*(3), 945—949
[11] Matsumura K., Lovas F. J., Suenram R. D., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*(10), 5887—5894
[12] Taleb-Bendiab A., Hillig K. W., Kuczkowski R. L., *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*(11), 6956—6963

[13] Hastie J. W., Hauge R., Margrave J. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, *31*(2), 281—289
[14] Sodeau J. R., Lee E. K. C., *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*(25), 3358—3362
[15] Nord L., *J. Mol. Spectrosc.*, **1983**, *96*(1), 19—25
[16] Wierzejewska-Hnat M., Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., *Chem. Phys.*, **1994**, *183*(1), 117—126
[17] Nxumalo L. M., Ford T. A., *J. Mol. Struct.*, **1995**, *347*, 495—507
[18] Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., Wierzejewska-Hnat M., *Chem. Phys.*, **1995**, *199*(2), 227—243
[19] Ito F., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *436*(4), 335—340
[20] Ito F., *Chem. Phys.*, **2009**, *358*(3), 209—218
[21] Li X., Pu Y. Y., Liu Z., Sun Y. X., Duan C. X., *J. Mol. Spectrosc.*, **2022**, *383*, 111559
[22] Li X., Zhu T. X., Pu Y. Y., Duan C. X., *J. Mol. Spectrosc.*, **2022**, *390*, 111714
[23] Li X., Pu Y. Y., Zhu T. X., Liu Y., Duan C. X., *J. Mol. Spectrosc.*, **2023**, *395*, 111809
[24] Li X., Peng K. N., Luo W., Liu Z., Wang X. B., Zheng R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **2025**, *347*, 109681
[25] Bone R. G. A., Le Sueur C. R., Amos R. D., Stone A. J., *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96(11)*, 8390—8410
[26] Nxumalo L. M., Ford T. A., *Spectrochimica. Acta Part A*, **1995**, *51*(11), 1847—1860
[27] Li X., Liu Z., Duan C. X., *J. Mol. Spectrosc.*, **2021**, *377*, 111424
[28] Nejad A., Li X., Zhu T. X., Liu Y., Duan C. X., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*(35), 7795—7801
[29] Liu Y., Li X., Qing T. X., Duan C. X., *J. Phys. Chem. A*, **2025**, *129*(9), 2259—2264
[30] Li X., Liu Y., Zhu T. X., Duan C. X., *Acta Phys. Sin.*, **2023**, *72*(1), 013401(李响, 刘云, 朱天鑫, 段传喜. 物理学报, **2023**, *72*(1), 013401)
[31] Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J., Hashemi R., Karlovets E. V., Skinner F. M., Conway E. K., Hill C., Kochanov R. V., Tan Y., Wcisło P., Finenko A. A., Nelson K., Bernath P. F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K. V., Coustenis A., Drouin B. J., Flaud J. M., Gamache R. R., Hodges J. T., Jacquemart D., Mlawer E. J., Nikitin A. V., Perevalov V. I., Rotger M., Tennyson J., Toon G. C., Tran H., Tyuterev V. G., Adkins E. M., Baker A., Barbe A., Canè E., Császár A. G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A. J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J. J., Hartmann J. M., Horneman V. M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N. N., Lee T. J., Long D. A., Lukashevskaya A. A., Lyulin O. M., Makhnev V. Y., Matt W., Massie S. T., Melosso M., Mikhailenko S. N., Mondelain D., Müller H. S. P., Naumenko O. V., Perrin A., Polyansky O. L., Raddaoui E., Raston P. L., Reed Z. D., Rey M., Richard C., Tóbiás R., Sadiek I., Schwenke D. W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S. A., Vander Auwera J., Vasilenko I. A., Vigasin A. A., Villanueva G. L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S. N., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **2022**, *277*, 107949
[32] Western C. M., Billinghurst B. E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*(26), 13986—13999
[33] Flaud J. M., Perrin A., Salah L. M., Lafferty W. J., Guelachvili G., *J. Mol. Spectrosc.*, **1993**, *160*(1), 272—278
[34] Sperhac J. M., Weida M. J., Nesbitt D. J., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*(6), 2202—2213
[35] Werner H. J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M., Celani P., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K. R., *MOLPRO*, *Version* 2010.1, University College Cardiff Consultants Limited, Cardiff, **2010**

(Ed.: Y, K, M)