

新学部委员主要科技成就(四)

分子在高振动能态上的异常行为

朱 清 时

(大连化学物理研究所)



分子光谱是分子向人类展示其内部的结构和运动状态的窗口。最近十多年来,我们一直在通过这个窗口研究多原子分子在高激发态上的行为。

过去,由于光谱实验技术的限制,人们只能直接观测分子的低振动能态。在这种能区中,分子很接近于谐振子,而且电子运动与核运动(振动和转动)的相互作用可以忽略,因此分子的能态可以用一组谐振子和刚性转子的量子数来描述(简正振动量子数和转动角动量 J, K 等)。这个简单的图像是传统光谱学的基础,然而它对分子的高振动激发态却不适用。

振动激发态是分子走向离解和许多化学反应的必由之路,认识它们对于实现人类的理想——分子工程,即按照我们的愿望有计划地加工分子,至关重要。近年来,随着高分辨和高灵敏度的激光光谱和傅利叶变换光谱技术的迅速发展,分子高振动态的实验数据越积越多。在分子的高激发态上,振动的非谐性和振转相互作用将使量子数组不同的态混合起来,产生一些与基态不同的行为。我们相继研究了 CaOH , CH_3I , C_3H_6 , SF_6 , Na_2 , H_2CS 和 D_2CS 等分子中的这种混合及其产生的光谱微扰现象,得出了理论计算和实验观测定量一致的结果。当这种混合足够严重时,分子的振动可能具有两种极端的行为:局域模(单键)振动和混沌运动。我们曾在观测 H_2CS 和 D_2CS 分子高振动态上的混沌行为取得了一些成绩。最近几年,我们又在分子的局域模振动的研究中取得了突破性进展。

局域模振动态是分子的所有振动能量都集中在某个键上的态,它是有选择地加工分子所理想的状态。为了寻找它,20多年来国际上科学家进行过大量实验研究。他们观测分子的一系列振动频率,通过检验这些频率是否符合单键振动的频率公式,来确定分子是否在进行单键振动。他们找出了一些分子的具有局域模特征的振动态。然而由于方法的限制,他们不能确定每个振动态的局域化程度和局域化能持续的时间。有鉴于此,我们另辟新路。我们的方法是根据以下想法:如果分子只有一个键在振动,这个键的平均长度将变大,使分子的对称性降低,从而影响转动光谱的结构。因此一个振动态的局域化程度的精确信息,可以在这些振动态的高分辨转动光谱中找到。观测分子的高振动态的高分辨光谱是十分困难的。在克服了一系列实验困难之后,1988年我们首次发现锆烷(3000)振动激发态具有典型的局域模转动结构,

说明其全部振动能量已全部集中在单个 Ge-H 键上,而且其窄线宽说明它是一个近似的本征态,因而有长寿命。随后我们又在硅烷的一系列振动激发态中发现了类似的转动结构。这些局域模振动本征态的令人信服的例子,不仅为键选择性的“分子工程”带来了希望,也为建立适用于高振动激发态的局域模振转光谱学理论提供了依据。接着我们又观测了 H_2S , PH_3 , NH_3 等一系列分子的高振动态光谱,并完成了 XY_4 分子在局域模极限时的局域模振转光谱理论,其计算结果与实验观测符合得很好。接着我们又完成了 XY_2 、 XY_3 及 XY_4 分子在局域模极限时的更一般的振转光谱理论。目前,国际学术界对我们的工作反应热烈。首先,由于简正振动的概念在人们的头脑中根深蒂固,像硅烷这样高度对称的小分子,单键振动居然会是本征态,出乎预料。而且,一般人的直觉是振动态越高,振动之间的耦合越强,转动谱带越复杂。然而这些分子的高振动态却因局域模振动,造成转动谱带十分简单。最近,采用我们的这种方法,法国傅利叶大学 Stoeckel 教授的研究组已发现硅烷的更高振动态也具有同样的局域模振转结构;芬兰赫尔辛基大学 Halonen 教授等人发现锡烷的高振动态也是局域模的。相应的理论研究也在迅速发展。我们正在对更多分子的更高振动态进行实验观测,并在理论上把局域模极限时的振转光谱理论推广到一般的非局域模极限的场合,找出局域模振转光谱理论与现今的简正模振转光谱理论之间的关系,以便发展和完善这种适用于分子高振动激发态的新的分子光谱学理论,为实现人类的理想——分子工程继续努力。

发展物理实验科学

杨 福 家

(复旦大学、中科院上海原子核研究所)



我 1958 年从复旦大学物理系毕业,即参与了自行设计与建造静电加速器的工作。由于这类加速器在原子核物理领域可做的工作日益减少,我和同事们从 1977 年开始转向了原子物理,在 1987 年基本建成了以串列静电加速器为中心的“基于加速器的原子、原子核物理实验室”。

我参与的工作主要是原子核物理方面的研究,近 10 余年来又做了一些原子物理的研究工作,我们集体完成的工作主要有:

1. 找到了一个具有相当普遍性的级联衰变一般公式,它不仅概括了国外所有的公式,而且可以方便地推广到任意多级。此公式在厂矿单位得到应用,而且扩展到核反应中的能级寿命测量。
2. 用共振多普勒方法测能级寿命,测到国际上最窄双重态的寿命。
3. 在国内较早地开展离子束分析、束箔光谱极化研究、激光束-原子束共线相互作用的研究。

我曾在国内外发表专著三部,论文百余篇。我还培养了一批实验核物理博士生,七人已获博士学位。