

我国原子分子物理研究的一些新进展^{*}

邹宇¹⁾

(中国工程物理研究院北京应用物理与计算数学研究所 北京 100088)

钟志萍 李家明

(清华大学现代应用物理系 单原子分子测控科学与技术研究中心 北京 100084)

摘要 文章着重报道了近 20 年来在原子分子物理基础研究方面的新进展. 首先围绕我国重大科研项目, 介绍了我国原子物理基础研究的新进展, 进一步介绍了与其有关的高新技术研究. 然后, 围绕着化学反应机理介绍分子物理基础研究方面的新进展, 并报道了利用“限制化学反应机制”制备各种一维纳米新材料(包括氮化镓一维纳米晶体)的新进展.

关键词 离化态原子, 量子多体理论, 原子分子激发态, 化学反应机理, 高分辨激光光谱, 电子碰撞实验

RECENT PROGRESS OF ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS IN CHINA

Zou Yu

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088*)

Zhong Zhiping Li Jiaming

(*Center of Atomic and Molecular Sciences, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Recent progress of atomic and molecular physics in China is reviewed, in particular basic research in atomic physics on excited atomic structures and related atomic processes, relativistic multichannel theory (quantum many-body theory), absolute experimental measurements of atomic collision processes, and high precision laser spectroscopy. Their impact on national high-technology programs such as the Inertial Confinement Fusion Project, X-ray Laser Research Project and other high technology research is discussed. We also review the progress of basic molecular physics in the elucidation of chemical reaction mechanisms. Finally, we report the successful fabrication of various nanotube materials such as GaN single crystal nanotubes based on the so-called “confined chemical reaction mechanism”.

Key words atomic ion, quantum many-body theory, atomic and molecular excited state, chemical reaction mechanism, high-precision laser spectroscopy, electron scattering experiment

1 引言

物理学长期致力于自然现象最基本规律的追求. 从时间与空间的尺度来划分, 物理学可分为三个前沿问题: (1) 时间与空间尺度极大的区域, 即宇宙演化方面的问题; (2) 时间与空间尺

度极小的区域, 即“基本粒子”质量起源的问题; (3) 时间与空间尺度位于中间的区域, 即“常规”

^{*} 国家自然科学基金重点项目, 国家高技术“863”计划惯性约束聚变主题项目, 国家攀登计划资助项目
1999-06-07 收到

1) 清华大学单原子分子测控科学与技术研究中心客座研究员

物质性质和有关的极其丰富的自然现象(涉及生命的起源).这三方面是相互有关的.原子分子物理是探索第三方面问题的一个物理分支学科.建国 50 年来,我国物理学研究有很大的进展.本文着重报道近 20 年来在原子分子物理研究方面的新进展,在若干方面展望了我国原子分子物理学在 21 世纪的发展.

2 原子物理基础研究的进展

下面围绕着我国重大科研项目,介绍有关原子物理基础研究的新进展.有关的国家重大项目有:(1)惯性约束聚变(ICF)研究,它是一项涉及我国 21 世纪能源战略的重大研究;(2)X 射线激光研究,它是一项涉及未来人类研究物质性质(包括生命物质)的先进手段的研制.在惯性约束聚变和 X 射线激光以及其他一些高科技研究领域中,掌握处于等离子体状态下的各种物质的运动变化规律是进一步工作的基础.等离子体状态下的物质是由多种离化态原子、自由电子和光子组成的.因此,离化态原子(离子)及其与自由电子和光子相互作用的研究对探索和掌握等离子体的运动变化规律具有十分重要的意义.

激光驱动惯性约束聚变^[1]分为直接驱动方式和间接驱动方式两类.在直接驱动方式中,多束高强度的激光直接辐照充有氘气气体的玻璃(或其他材料)球形靶丸,激光烧蚀靶丸表面形成高温等离子体,等离子体迅速向四面八方飞散,其反冲作用不断向内压缩氘气,致使其达到高温高密的核聚变点火条件.核聚变过程放出大量能量,其产物无污染,且氘气可从海水中大量提取.因此,聚变能被认为是未来人类可以利用的取之不尽的清洁能源.美国正在建造的“国家点火装置”(NIF)预计将在下世纪初实现直接驱动的点火演示.直接驱动方式对激光辐照靶球的均匀性要求很高,否则将不能对靶丸进行球对称压缩,难以达到点火条件.由于保证直接辐照均匀性在技术上有很大难度,因此,人们又提出了激光间接驱动方式.在间接驱动方

式下,激光从两端照射到圆柱形金制空腔靶内,激光在腔壁上造成高温等离子体.等离子体不断辐射出 X 射线,经过运输过程在腔内形成均匀的辐射场.氘气小丸在该辐射场中受到均匀辐照,被压缩达到点火条件.但在间接驱动方式中,激光要先转化为 X 射线,其入射激光能量利用效率较低.为了有效地利用能量,需要定量地和准确地掌握 X 射线转化机制和 X 射线辐射能量运输机制,以满足“精密物理”的需求.这些都涉及原子物理的基础研究,下面系统地介绍其研究新进展.

X 射线激光研制^[2]是在强激光技术和激光等离子体物理研究基础上发展起来的高科技研究领域.由于 X 射线激光的相干性、高亮度、短脉冲,在水窗波段(2.3—4.5nm),它是活细胞动态全息照相的惟一光源,不但在生物和医学等领域有重要应用价值,而且也是研究未来先进材料的重要工具.同时它还可以作为诊断“惯性约束聚变等离子体”的最佳探针.要产生 X 射线激光必须要有工作介质,即线状高温等离子体.在一定的温度和密度条件下,等离子体中的某些离子(如类氘离子)的某些能级对将形成粒子数反转.相应频率的自发辐射将在线状等离子体中传播并放大,从而产生 X 射线激光.目前,在我国的强激光装置上已经产生了世界亮度最高的 X 射线激光^[3].为了有效地形成粒子数反转,需要定量地和准确地掌握粒子数反转机制.这些也涉及原子物理基础研究,其新进展将在下面作系统介绍.

在 ICF 和 X 射线激光以及其他一些高科技研究领域中,都涉及到高温等离子体.在这样的等离子体中,原子处于各种不同的离化状态.这些离化态原子(离子)在各能级上的布居以及离子与其周围的电子、光子、其他离子的相互作用,直接影响到等离子体的状态和等离子体的运动变化.在不同的温度、密度和外界条件下,等离子体可处于完全局域热动平衡状态、部分局域热动平衡状态或非局域热动平衡状态.在不同的情况下,人们所关心的等离子体中的原子过程是不同的.

在较高密度且辐射不易逃逸的条件下,等离子体被认为是处于完全局域热动平衡状态.在一定温度和密度的局部区域,不同频率的光子服从普朗克分布,不同速度的自由电子和离子服从麦克斯韦分布,离子在不同能级的布居满足萨哈-玻尔兹曼分布.不同温度局部区域之间能量传输可以用扩散方程描述.高温条件下起主要作用的辐射热传导可由辐射不透明度描述.辐射不透明度的计算需要考虑谱线吸收、光电吸收、逆韧致吸收和康普顿散射等过程,其中谱线吸收的计算量极大.其原因在于离子的能级很多,特别是对重元素,其产生的谱线可达千万条之多.因此,准确快速地计算这些过程的微观参数和辐射不透明度参数,成为原子物理研究的重要课题之一.30多年来,中国工程物理研究院在这方面开展了大量的理论研究工作^[4],为高科技研究和工程应用提供了大量参数,同时在不透明度的实验测量方面也做了大量工作.

在较高密度和辐射漏失较严重的情况下,等离子体被认为是处于部分局域热动平衡状态.在一定温度和密度的局部区域,不同频率的光子不再服从普朗克分布,不同速度的自由电子和离子仍服从麦克斯韦分布,但可以有不同的温度,离子在不同能级的布居仍满足萨哈-玻尔兹曼分布.不同温度局部区域之间能量传输不再用扩散方程描述,而需要考虑辐射输运方程.此时,等离子体对不同频率光子的吸收和发射系数是研究辐射输运过程的必需参数.吸收和发射系数的研究需要考虑谱线吸收与发射、光电吸收与辐射复合、逆韧致吸收与韧致辐射以及康普顿散射等过程.这些涉及到离化态原子激发态(包括连续态)结构和有关的光过程的基础研究.这方面的研究工作正在中国工程物理研究院、清华大学、中国科学院物理研究所、四川大学及国防科技大学展开.图1展示了文献[5]计算的Ge等离子体谱分辨吸收系数,与最新实验测量值符合很好.根据理论计算,我们能够明确地识别吸收峰的跃迁机制,因此也能通过这些吸收峰的特征来诊断等离子体的电

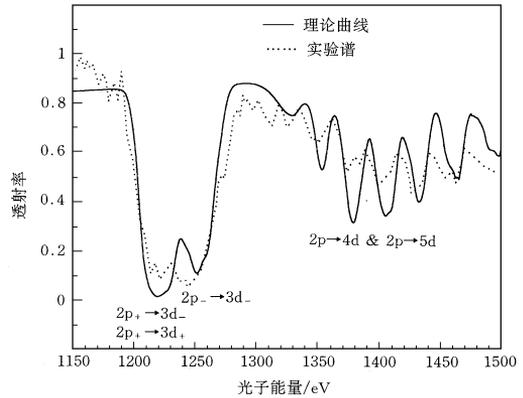


图1 Ge等离子体谱分辨的不透明度
($\rho = 0.012 \text{g/cm}^3$, $k_B T = 38 \text{eV}$)

子温度和密度.

在较低密度的条件下,等离子体处于非局域热动平衡(NLTE)状态.在局部区域,不同速度的自由电子和离子仍然服从麦克斯韦分布,但可以有不同的温度.不同频率的光子不再服从普朗克分布,必须由辐射输运方程描述.辐射输运方程的建立需要辐射吸收系数和发射系数.相关的谱线吸收、光电吸收、逆韧致吸收等过程和相应的逆过程以及康普顿散射过程的微观参数是必不可少的.离子在不同能级的布居也不再满足萨哈-玻尔兹曼分布,必须由速率方程描述.由于速率方程的建立需要考虑电子-离子和光子-离子相互作用的有关微观动力过程,如电子碰撞激发、电子碰撞电离、双电子复合(共振辐射复合)、谱线吸收、光电吸收等和相应的逆过程.如此种类繁多、数量巨大的原子参数靠一个单位的有限资源是难以完成的.1987年,在许多著名科学家的倡导下和有关领导的支持下,组成了中国原子-分子数据研究联合体(CRAAMD).联合体挂靠在中国工程物理研究院北京应用物理与计算数学研究所.10余年来,联合体在各级领导和有关单位(如复旦大学、清华大学、中国科学院物理研究所、吉林大学、中国科学院武汉物理与数学研究所、四川联合大学、中国科学技术大学、中国原子能科学研究院、北京师范大学等)的支持下,积极开展工作,为各项应用研究提供了大量原子参数.为

了满足 ICF“精密物理”和 X 射线激光研究的需要,这些原子参数不但要求量大,而且要精确,因而涉及到离化态原子激发态(包括连续态)结构和有关的各种动力过程的基础研究.尤其是等离子体在一定的电子温度下,与丰度高的离子有关的电子碰撞速率(即有关的电子碰撞截面的麦克斯韦分布权重积分)的精度将强烈地依赖于低电子能量区(与其碰撞阈值同量级的电子能量)碰撞截面的精度.一般来说,要精确地计算低电子能量区碰撞截面是较困难的,因为必须处理好多电子体系的电子关联作用.近年来,在清华大学、中国科学院物理研究所、中国工程物理研究院北京应用物理与计算数学研究所开展了原子的相对论多通道理论研究^[5].该理论方法是全相对论的(可计算任何高原子序 Z 的离子)以及非微扰的(可较精确地处理电子关联作用).根据该方法,可以直接计算“电子-离子碰撞”的短程散射矩阵,因而能够精确地计算低电子能量区碰撞截面.更有趣的是,由于散射矩阵对能量的解析延拓性,该短程散射矩阵可以连续地延伸到阈值以下,并且还可根据上述理论直接计算得到;其本征值和本征矢量则对应着多通道量子亏损理论的物理参数(本征量子亏损和转换矩阵).有了这组参数,就可方便地计算任意里德伯态能级和自电离共振能级结构^[6].通过量子亏损理论物理参数的连续性(即散射矩阵的解析延拓性),激发态能级和激发截面存在着密切的内在关系.因此,可以通过非常精确的光谱数据来验证理论计算的电子碰撞激发截面.在实验方面,中国科学技术大学建立了电子碰撞实验装置.该装置可以进行电子-原子碰撞截面的绝对测量(实验误差在 10% 之内)^[7],提供了独立检验原子碰撞参数精度的实验手段;同时该实验装置还可进行高分辨电子能量损失谱测量,能够获得各种原子的绝对光学振子强度(即原子的光吸收截面);这些测量可以为我国有关的重大科技研究项目和相关的学科(如化学物理、天体物理等)提供不可缺少的原子参数.

根据原子激发态基础研究的成果(多通道

量子亏损理论和相应高分辨激光光谱技术),可以精确地掌握原子激发态能级结构(包括无限的里德伯态和无限的自电离共振态).对于这些无限的里德伯态或无限的自电离共振态,可以归类为有限的“通道”.实验上通过多步激光共振激发,可以系统地掌握各种激发通道(即该通道内无限的激发能级位置和有关强度).因此可以阐明原子激发态的电子关联作用.清华大学建立了激光多步共振激发电离飞行质谱实验装置.在该装置上,应用脉冲电场、稳恒电场顺序电离方法,提高了信噪比,因而能清楚地观测到原子双里德伯激发态能级结构(即同时有两个电子处于高度激发的里德伯轨道),展示出电子关联效应的动态演化过程^[8].在该装置上,还可以进行同位素分辨的超灵敏探测,通过该超灵敏探测方法,可精确地探测 6500 万年地质样品含元素 Ru 和元素 In 的丰度.根据元素 Ru 和元素 In 的丰度相关性,对“恐龙灭绝的学说”(即 6500 万年前由于小行星撞击地球所致)提供了证据.根据原子激发态基础研究的成果(即全面掌握原子的激发通道),可以确定出最佳的激发模式来进行超灵敏探测.例如,确定了能够达到最强自电离共振态的多步激发通道组合,将能大大地提高探测灵敏度.同样地,采用通用的原子方案的激光分离同位素新技术时,只有确定出最佳的激发模式才能获得最大的分离效应,从而大大提高分离同位素的经济效应.因此原子激发态基础研究是超灵敏探测高技术 and 激光分离同位素高技术(原子方案)的重要基础.此外,中国科学院武汉物理与数学研究所在光泵研究方面也取得了有趣的结果.他们先利用激光泵浦原子使电子极化,再通过极化交换碰撞,使¹²⁹Xe 的原子核极化,从而能增强核磁共振(NMR)信号达 10^6 倍^[9].这为将来“量子计算机”的研制建立重要的基础.

3 分子物理基础研究的进展

在分子水平上研究化学反应的机理及其与分子激发态内部结构的关系,从微观层次上探物理

测和认识化学反应是怎样发生和怎样进行的,以掌握化学反应的规律和本质,并逐步做到控制化学反应,使之向人们所期望的方向进行,这是分子物理也是化学物理基础研究的前沿问题,对物理学和化学的很多分支学科的发展起着推动和促进作用;也是开发相关高新技术(如发现新型特殊材料、超灵敏探测技术、超灵敏识别技术等)不可或缺的科学依据;同时对搞清催化机理、改进化工生产、提高燃烧效率、减少大气污染等,都有重要作用。

化学反应过程一般可理解如下:反应物(原子或分子)由于相互碰撞而形成反应复合体,然后该反应复合体再分解成为生成物(原子或分子)。阐明反应复合体能级结构是研究反应机理的重要问题。为阐明化学反应的机理,发展了交叉分子束碰撞实验装置,它可以清楚地研究单元化学反应,这标志着近20年来人类在化学物理方面的重大进展(以李远哲实验室为代表)。中国科学院大连化学物理研究所也建立了交叉分子束碰撞实验装置,开展了一些实验研究。阐明化学反应的机理也可利用其他实验方法,例如,利用双光子共振-多光子电离谱方法:首先利用脉冲泵浦激光产生特定的激发态分子,该激发分子和缓冲气体原子碰撞,通过传能反应而产生不同的激发态分子;然后再利用另一脉冲扫描激光,通过多光子共振电离方法,来测量上述传能反应所产生的不同激发态分子。中国科学院大连化学物理研究所利用该方法从实验上阐明了CO分子态-态传能反应过程的量子干涉效应^[10]。

在用量子散射(碰撞)理论阐明化学反应过程时,通常需要许多散射分波叠加才能定量地描述。利用交叉分子束碰撞装置,进行“全散射实验”时,由于涉及较多散射分波,而使阐明反应复合体能级结构的工作较为繁杂。对于适当的分子,通过光激发而形成特定的激发态(由于跃迁选择定则,只涉及特定的分波),然后解离成为碎片(较小的分子、自由基或原子),该激发态分子可以视为碎片的“反应复合体”。这就是所谓的“半散射”物理图像。因此,研究光解离过

程也是一种较好的研究有关化学反应机理的手段。中国科学院化学研究所从实验上研究了丙酮、草酰氟等有机分子的光解动力学过程^[11]。清华大学建立了高分辨激光光谱实验装置,并根据高分辨分子激光光谱,分析了Na₂高里德伯态,阐明了贯穿型和非贯穿型两类里德伯态的特征。同时还分析了钠分子和锂分子里德伯态的预解离过程,并对钠分子3³g_g预解离能级的解离通道的非相干控制进行了探测^[12]。当激发光子能量足够大时,光激发的分子不但可能解离,而且还可能电离,这样的激发态分子也被称为“超激发态分子”。分子超激发态能级结构也是与阐明化学反应机理有关的重要问题,因为超激发态分子可以视为有关化学反应的反应复合体。清华大学和中国科学院物理研究所正在开展分子超激发态结构的理论研究,其理论方法是原子多通道理论的推广。因此,如同原子多通道理论描述无限的原子里德伯态一样,该理论能够以通道的方式定量地描述无限的分子里德伯态以及有限的解离态对通道的相互作用。该项理论研究正在不断取得进展,完成后将能够定量地描述超激发态分子解离和电离过程相互的竞争,能够更好地描述“反应复合体”的能级结构,从而能更好地阐明化学反应机理。目前根据初步的分子超激发态结构理论,能够定量地计算分子光吸收能谱,并对识别分子光激发能谱起着指导性作用^[13]。根据该初步理论,以通道的方式完全地分析了H₂分子的绝对实验吸收光谱(其分辨率为60meV),见图2^[14],从而得到在较宽的真空紫外波段(9—19eV)的H₂分子无限个激发态的所有振动分辨的振子强度(即光吸收截面)。如果不通过上述理论分析,获得该分子参数则需要更高分辨率的实验测量。该分子参数为真空紫外天文观测提供重要的数据,因为H₂是宇宙中丰度最高的分子。这里H₂分子的绝对实验吸收光谱是在中国科学技术大学电子碰撞实验装置上以高分辨电子能量损失谱的方式测量获得的^[15]。该电子碰撞实验装置还可进行(e,2e)符合实验,可以直接测量全部占有分子轨道在动量空间的波函数振幅^[16]。

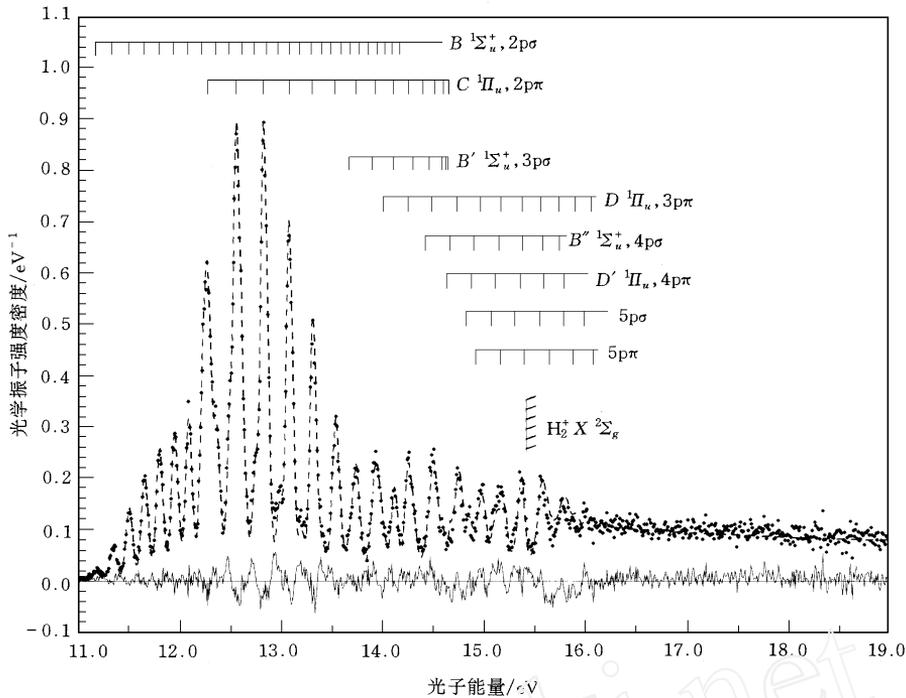


图2 真空紫外波段的 H_2 分子的绝对实验吸收光谱
(· 为实验谱; — 为拟合谱; — 为残差)

在高分辨激光光谱实验方面,中国科学技术大学也建立了超高分辨超灵敏激光光谱装置.在该装置上,他们通过转动能级分辨的光谱,观测到硅烷、锆烷等球陀螺分子由于振动激发度的增加而使得转动能级从球陀螺分子(T_d 对称)向轴对称陀螺分子(C_{3v} 对称)演变,阐明了具有长寿命的局域模振动,即振动能量可以长时间集中在某个化学键上而使该化学键增长,为实现激光主动控制分子内部动力学和控制化学反应过程提供可能的途径.他们还从理论上揭示了非谐性产生局域模振动的机理^[17,18].

在新型材料的制备方面,清华大学利用碳纳米管“限制化学反应”制备出氮化镓一维纳米晶体^[19].由于氮化镓是制备蓝光激光器最有希望的材料,而且碳纳米管限制化学反应的方法还可推广到制备其他非碳材料的一维纳米晶体,因此这项研究成果受到了广泛重视.他们还发展了硅衬底上碳纳米管阵列的制备技术.这种碳纳米管阵列的一个直接的应用就是场发射

平面显示.这项技术的特点是它与现行的微电子器件的制备工艺完全兼容,这就为碳纳米管器件和硅器件的集成提供了可能,并容易实现规模生产^[20].

4 若干展望

可以预见,原子分子物理学在 21 世纪初期将有进一步的发展.在实验方面,随着测量技术突飞猛进的发展以及新型探测束源或探针(如先进同步辐射光源、X 射线激光、纳米尺度扫描功能探针等)的出现,必定会涌现出各种新颖的、能够更精确地测量原子或分子的量子状态的实验方案,使得人类能够对看不见、摸不着的原子或分子(即“常规”物质的基本结构单元)进行极其灵敏的探测、识别甚至控制.而在理论方面,量子多体理论和计算物理的发展,将使我们能够根据量子理论(包括量子统计理论),在原子、分子、团簇的层次上定量地掌握物质的性质,为“新材料的理性设计”建立重要的基础,基

物理

至进一步理性地理解生命现象和起源.

原子分子物理的这些进步,将更好地服务于国家战略性的重大科研项目,包括上述一些跨世纪科研项目:惯性约束聚变研究、量子信息处理(计算)和量子通信研究等.另一方面,未来许多高技术领域,尤其是信息技术、资源勘探、环境监测以及生物医学工程等方面,都在朝着精巧化、精准化、精细化、智能化和集成化的方向发展.为了满足这些要求,就必须锲而不舍地在原子、分子层次上对物质进行探测、识别与控制方面的研究.交叉学科的迅速发展以及我国高新科学技术的不断进步,必将对原子分子物理基础研究的工作提出更高的要求,也为有志于原子分子物理基础研究的青年科技工作者提供了一个更加广阔的天地!

参 考 文 献

- [1] 常铁强等.激光等离子体相互作用与激光聚变.长沙:湖南科学技术出版社,1991
- [2] 彭惠民等.X射线激光.北京:国防工业出版社,1997
- [3] Wang S J, Zhou G L, Zhang G P. Invited paper, The 4th International Conference on X-ray Laser, American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings, Williamsburg, U. S. A., 1994. 332
- [4] 李世昌.高温辐射物理与量子辐射理论.北京:国防工业出版社,1992
- [5] 颜君,屈一至,李家明.强激光与粒子束,1999,11:65—70;邹宇,仝晓民,李家明.物理学报,1995,44:50—56; Zou Y, Fang Q Y, Li Jia - Ming. Chinese Physics Letters, 1998, 15:175—177.
- [6] 李家明.物理学报,1980,29:419—428;李家明.物理学报,1983,32:84—91;Huang W, Zou Y, Tong X M, Li Jia - Ming. Phys. Rev. A, 1995, 52:2770—2777
- [7] Xu K Z, Feng R F, Wu S L *et al.* Phys. Rev. A, 1996, 53:3081—3086
- [8] Huang W, Xu X Y, Xu C B *et al.* Phys. Rev. A, 1994, 49:R653—656
- [9] Zeng X, Wu C, Zhao M *et al.* Chem. Phys. Lett., 1991, 182: 538—540; Liu Z, Zhao M, Wu C *et al.* Chem. Phys. Lett., 1992, 194:440—445.
- [10] Sha G H, He J B, Jiang B *et al.* J. Chem. Phys., 1995, 102:2772—2779; Chen X L, Sha G H, Jiang B *et al.* J. Chem. Phys., 1996, 105:8661—8665
- [11] Li H Z, Li Q, Mao W T *et al.* J. Chem. Phys., 1997, 106:5943—5946
- [12] Liu Y M, Chen H, Li J *et al.* J. Mol. Spectrosc., 1998, 192:32—40; Li L, Lazarov G, Lyyra A M. J. Mol. Spectrosc., 1998, 192:387—388
- [13] Zhang Y, Zhang P H, Li Jia - Ming. Phys. Rev. A, 1997, 56:1819—1824; Niu A F, Zhang Y, Zhang W H *et al.* Phys. Rev. A, 1998, 57:1912—1919
- [14] Zhong Z P, Zhang W H, Xu K Z *et al.* Phys. Rev. A, 1999, 60
- [15] Zhong Z P, Xu K Z, Feng R F *et al.* J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, 94:127—133
- [16] Tian S X, Chen X J, Jia C C *et al.* J. Phys. B, 1998, 31:2055—2064
- [17] Sun F G, Wang X G, Zhu Q S *et al.* Chem Phys. Lett., 1995, 239:373—379
- [18] Ulenikov O N, Sun F G, Wang X G *et al.* J. Chem. Phys., 1996, 105:7310—7315
- [19] Han W Q, Fan S S, Li Q Q *et al.* Science, 1997, 277: 1287—1289
- [20] Li M Y, Wang Z L, Fan S S *et al.* Solid Films, 1998, 323:304—308; Han W Q, Fan S S, Li Q Q *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37:L1085—1086