



清华大学物理系在原子分子结构、光谱及动力学研究方面的新进展

莫宇翔*

清华大学物理系, 北京 100084

*E-mail: ymo@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-01-20; 接受日期: 2011-02-18

摘要 该文简短的描述了清华大学物理系的部分老师最近几年在原子分子结构、光谱及动力学领域的研究进展.

关键词 原子分子结构, 激光光谱, 电子能量谱, Raman 光谱, 分子动力学

PACS: 33.20.Wr, 33.20.Fb, 34.80.Gs, 33.20.Ni, 31.15.-p

原子分子结构、光谱及动力学的研究产生了科学和技术中许多具有深远意义的进展, 如: 量子力学, 激光技术等; 它也是最具应用背景的基础学科之一. 这门学科具有实验和理论研究紧密相联系的特点, 学习这门学科的学生在实验能力和理论分析上都受到非常好的训练, 能成为高素质的科学和技术人才. 清华大学物理系有多名教授从事这方面的研究, 取得了丰硕的成果并培养了一批具有深厚原子分子物理实验和理论知识的高科技人才. 本文介绍清华大学物理系最近在此方面研究的主要进展, 较具体的研究成果可以参阅有关文献.

1 双原子分子激光态光谱和动力学^[1-6]

双原子分子的光谱及动力学对于了解分子电子结构有非常重要的意义, 它的研究对实验及理论的发展都有重要的影响. 李丽教授^[1-6]多年来一直从事

碱金属分子激光光谱和动力学研究. 她创立了微扰增强双共振激光光谱技术, 并用此项技术进行一系列重要研究. 该技术解决了双原子分子三重态无法用通常的激光光谱技术研究的难题. 运用该技术, 她成功地实验观察和研究了 Na_2 , Li_2 , K_2 和 Cs_2 等分子的 40 多个三重态, 其中包括在理论和实验上都具有重要意义的 $a^3\Sigma_u^+$ 态. 另外, 她和同事首次用高分辨光谱观测到 Na_2 , Li_2 和 K_2 分子的双电子激发态, 这些双激发态和同样能区的里德堡态的物理行为有很大的差异, 如: 由于电子结构和离子基态有很大差异, 不发生自电离. 在分子激发态动力学方面的研究上, 李丽和她的学生首次在态-态水平观测到单~三重微扰能级在碰撞传能过程中的“通道”效应, 首次实验观测到并分析了 $\text{Na}_2(3^3\Pi_g)$ 态的由势能曲线避免交叉产生的强烈预解离, 能级寿命小到 250 fs(通常为几十纳秒). 李丽教授的另一个重要贡献是用高分辨激光光谱研究分子体系的量子干涉、Autler-Townes

(A-T)分裂和电磁感应透明. 她和坦普大学合作用高分辨激光光谱研究分子体系 A-T 分裂, 首次用三共振在分子体系分辨出光场作用下转动能级的磁子能级的分裂, 后来又首次用电磁感应透明测量分子跃迁偶极矩. 她首次在分子体系观察到双光子跃迁中的电磁感应透明. 在李丽老师已有研究结果的基础上, 物理系新引进的戴星灿助理教授将研究铷双原子分子的高激发态和相干控制.

2 XUV 激光分子光谱及动力学

分子物理的主要基础是 Born-Oppenheimer(BO)近似, 即: 电子运动和核振动可以分开处理, BO 近似适应于分子中两个势能面间隔较大的情况, 当两个势能面的间隔和核振动的能量相近时, 核振动与电子运动可能会发生较强的耦合或非绝热相互作用, BO 近似不再成立, 如何描述分子中电子-振动耦合是分子物理中一个没有完全解决的问题; 在有较强电子-振动耦合下, 分子光谱和动力学的研究将对于研究这个问题有非常大的意义. 物理系莫宇翔教授利用高分辨光电子能谱技术和激光四波混频产生真空紫光激光(VUV/XUV)技术研究了一系列分子离子的电子-振动耦合光谱^[7-12], 如: PH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_2^+/\text{C}_2\text{D}_2^+$, $\text{CH}_3\text{-CN}^+/\text{CD}_3\text{CN}^+$, 和 BrCN^+ 等, 这些光谱增加了我们对分子电子结构的认识. 对 PH_3^+ , 其伞形振动有一个较低的势垒(1084 cm^{-1}), 他们第一次观察到了由于这个势垒导致的能级分裂(5.8 cm^{-1}), 也观察到了它的 P-H 对称伸缩和 PH_3^+ 的反对称弯曲振动, 它们的基频分别是: 2461.6 和 1043.9 cm^{-1} . C_2H_2^+ 是一个具有电子-振动-自旋-转动耦合的典型四原子分子, 他们测量了从振动基态到 1800 cm^{-1} 激发的耦合能级, 包括这个离子对称(ν_4)和反对称振动(ν_5)的基频, 倍频和它们的和频, 从实验结果中他们得到了与此相关的光谱参数, 这些光谱参数为精确的理论计算提供了样板分子. 对于 $\text{CH}_3\text{CN}^+/\text{CD}_3\text{CN}^+$, 由于电子态是简并的, 非对称的振动将耦合电子态, 形成电子-振动-自旋耦合态(Jahn-Teller 效应), 他们测量了这个分子的高分辨光电子能谱, 发现了 Jahn-Teller 效应导致的能级分裂情况, 并用所谓 diabatic 模型从理论上计算了这个分子的电子-振动-自旋耦合能级, 理论结果与实验结果在能量较低的范围符合较好.

分子超激发态是指分子内能超过分子电离能的

态, 它有非常强的非绝热相互作用. 离子对解离是分子超激发态衰变的一个重要通道. 莫宇翔教授的小组利用 VUV/XUV 激光和离子速度成像技术研究了一系列重要双原子分子 F_2 , Cl_2 , O_2 , HCl 和三原子分子 SO_2 , H_2S 和 N_2O 的离子对光解动力学. 他们发现离子对的解离一般都是通过分子 Rydberg 态的预解离进行的, 通过测量产物的空间分布, 可以确定受激发的 Rydberg 态对称性; 通过测量产物的态分布, 可以了解分子解离过程中的动力学性质, 这些研究增加了我们关于分子离子对解离和分子超激发态的知识. 图 1 是 Cl_2 分子在 XUV 激光作用下解离成离子对, 通过实验获得 $\text{Cl}({}^1\text{S}_0)$ 的速度成像, 并通过 Abel 变换获得的碎片切片成像. 通过这样的数据可以获得有关 Cl_2 解离成离子对的详细动力学信息.

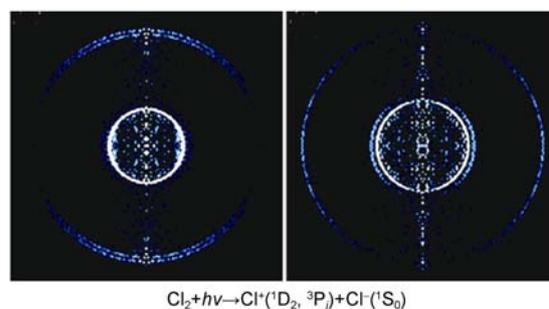


图 1 Cl_2 在 XUV 激光的照射下解离成两个碎片的切片成像图

外环对应的产物是 $\text{Cl}({}^3\text{P}_{J=0,1,2})$, 内环中比较亮的部分对应的产物是 $\text{Cl}({}^1\text{D}_2)$, 比较暗的部分是来自于 $\text{Cl}_2(\nu=1)$ 或热带的. 左, 右图对应的 XUV 激光能量分别是: 108425.9 和 109101.0 cm^{-1} . 图 1 中的箭头表示 XUV 激光的偏振方向. 从图中可得到碎片的角分布和平动能分布等动力学信息, 更详细的说明可见文献[12]

Figure 1 The slice images of $\text{Cl}({}^1\text{S}_0)$ from the photodissociation of Cl_2 . The large rings correspond to the production of $\text{Cl}({}^3\text{P}_{J=0,1,2})$. The small rings correspond to the production of $\text{Cl}({}^1\text{D}_2)$, in which the relative weak rings originated from $\text{Cl}_2(\nu=1)$ or the hot bands. The photon energies used for the left and right figure are 108425.9 and 109101.0 cm^{-1} , respectively. The arrow represents the polarization direction of the XUV laser. From the two figures, angular distribution of the fragments and also the translational energy distribution of the fragments can be determined. For more details please see Ref. (12).

3 分子振动光谱研究

3.1 高激发振动态研究

分子振动高激发态对于了解分子内的核运动有非常重要的意义. 物理系吴国祯教授用代数的方法

研究了一些三原子分子振动高激发态的解离和导致同分异构物的内旋转运动. 若将体系的哈密顿量表示为陪集空间的运动量, 动力学过程就可表示为陪集空间中的轨迹, 这是一个非线性的力学体系, 非线性力学的许多概念, 如分叉, 表示混沌程度的李雅普诺夫指数等, 都可以用于对高激发振动态的研究. 这个方法能结合非线性力学的方法, 提供许多分子谱学实验结果的物理图像, 而这是传统的求解薛定谔波函数的思维方法所难以体现的. 吴国祯教授的方法立足于用(半)经典的方法, 利用分子谱学的实验数据, 从大的能量的范围来构建物分子中核运动的物理图像^[13-15].

3.2 拉曼峰强研究

拉曼过程中分子的激发中间态一般是电子激发态, 它们不是本征态, 是所有激发本征态波函数的叠加, 或说是波包. 因此, 人们很难用一般求本征态的量子力学方法, 来求取激发中间态. 在实验上, 激发中间态的电子结构信息应在拉曼光谱的峰强中有所体现. 吴国祯教授和他的学生创立了一个从拉曼峰强中求取分子键极化率的方法^[16-18]. 从求得的键极化率, 可以得到许多用别的方法难以获得的细致的分子内电子行为. 从量子化学方法求得的键电荷密度, 体现的是分子在基态时的电子分布, 而从拉曼峰强求得的键极化率反映的是分子处在激发态弛豫过程中, 电子受核运动调制的反响. 因此, 对它们的对比可提供拉曼过程中, 分子中的电荷分布随时间变化的信息. 另外, 这个方法还可以用于研究表面增强拉曼过程中, 电荷分布随时间变化的信息. 他们发现, 弛豫后的键极化率和电子基态的键电荷密度成比例, 这就是说, 拉曼的峰强中蕴含着分子基态的电子结构信息. 这是过去未为人们所认识到的. 他们正在把这个方法推广来研究拉曼旋光的领域, 希望能了解分子中细致的电、磁偶极矩以及四极矩的耦合信息.

4 电子动量谱学研究

电子动量谱能够测量原子分子中不同轨道上的电子在动量空间上的密度分布, 这对于了解分子中的电子关联, 电子结构有重要的作用. 物理系邓景康教授利用他们研制的高分辨电子动量谱仪测量了一些重要分子的电子动量谱并结合理论计算对这些动

量谱进行了分析^[19-24].

他们对苯甲醇分子和环己烷分子的构象问题进行了电子动量谱学的实验研究和理论分析, 对于苯甲醇分子, 其在常温下应存在两种稳定构象 *Gauche* 和 *Trans*, 比例约为 69:31, 且两种构象在低动量区分布有一定差异; 对环己烷, 证实其“椅式”结构是常温下唯一的稳定构型.

他们比较了利用非相对论, *scalar* 相对论以及 *spin-orbit* 相对论 3 种不同方法得到的 I_2 与 Au_2 分子的价轨道的结合能和理论动量谱, 发现相对论效应影响它们的能级分布以及轨道波函数分布. 这些影响是通过原子轨道传递给分子轨道的. Au_2 分子中的相对论效应要远强于 I_2 分子, 主要表现为 Au_2 分子自旋-轨道之间的耦合更为复杂.

他们对 $W(CO)_6$ 进行了电子动量谱学测量, 并结合非相对论和相对论量子化学计算进行了理论分析. 结果表明: 相对论效应对 $W(CO)_6$ 分子外价轨道的电子动量分布的影响较为明显, 相对论效应使得 $W(CO)_6$ 分子的部分外价轨道膨胀或收缩. 他们还对 $W(CO)_6$ 分子外价轨道进行了排序, 并指出其 *HOMO* 轨道的低动量区的上翘现象可能是由分子振动引起的, 而实验结果并不支持之前认为的扭曲波效应. 对二茂铁分子的研究表明, 它的相对论效应并不明显, 其重叠型和交错型两种构象在球平均的轨道动量分布上也没有明显差异, 其外价轨道动量分布的理论值与实验值的差异主要是由扭曲波效应引起的.

他们对萘分子的电子动量谱学实验和量子化学计算研究表明: 其在低动量区的电子动量分布实验值较理论值高, 通过分子轨道密度图可以看出萘的相关分子轨道为 π 型分布, 因此这类现象应归结于扭曲波效应.

5 原子、分子结构的理论研究

李家明院士的小组围绕着研究发展量子多体理论和计算方法, 对原子、分子、团簇体系的物理性质和有关动力过程进行定量的理论计算和描述. 他们最近的主要成果如下^[25-30]:

(1) 提出可行的原子体系“准”完备基建立方案, 该方案可对原子体系进行精密计算; 定量阐明造成原子体系细结构分裂的 4 种机制(即自旋-轨道相互作用、电子交换作用的相对论校正、电子关联作用和

Breit 相互作用)间相互竞争. 研究了类 Mg、类 N 等原子系列; 展示了用准完备基进行二阶微扰精密计算 AC Stark 系数的优越性. 可以进一步计算任何真实原子基态、激发态的动态极化系数; 从而可以系统而精确地决定最佳光格子光频率(魔数波长); 同时也将为精密处理“原子钟”的黑体辐射校正提供理论数据.

(2) 电子碰撞激发不论在量子多电子关联问题的基础研究方面还是在实际应用方面都有重要意义. 在多电子强关联区域(即作用域)内利用变分准确处理多电子相互作用, 在作用域外利用 R 矩阵方法准确地计算原子的所用重要能态(基态、激发态、连续态). 以电子和 Na 原子散射为例, 系统阐明了靶的里德堡态对散射截面的影响, 提出了一套低能电子散射截面与高能 Born 近似截面试口的方案, 可以高效地提供高质量截面数据; 计算了钠原子价电子 3s-3p

以及内壳层电子 2p-3s 激发的高能电子碰撞截面. 在多年研究成果的基础上, 提出了一种提供原子参数的“多快好省”方案; 向原子分子物理参数科学界总结了我国在这方面的进展.

(3) 分子超激发态存在相互竞争的电离、解离通道, 在电离辐射能量沉积过程中具有非常重要的作用, 具有很强的基础研究及实际意义. 在量子数亏损理论框架下, 应用多重散射自洽场方法和含时波包演化法研究了 F₂ 分子经过超激发态发生离子对解离产生的 F 离子产生效率谱, 给出了清楚的标识, 计算得到相对强度和实验测量符合; 进一步分析解释了速度成像所形成的不同“圆环”间的分支比, 提出了实验观测到的“两环”、“三环”是一种量子相干现象. 说明高分辨的激光光谱加上速度成像的实验方法可以作为细致研究光反应的“显微镜”.

致谢 戴星灿、吴国祯、邓景康和张卫华等老师为本文提供了材料.

参考文献

- 1 Li L, Field R W. Direct observation of high-lying $^3\Pi_g$ states of the Na₂ molecule by optical-optical double resonance. *J Phys Chem*, 1983, 87(16): 3020–3022
- 2 Xie X, Sovkov V B, Lyyra A M, et al. Experimental investigation of the Cs₂ $a^3\Sigma_u^+$ triplet ground state: Multiparameter Morse long range potential analysis and molecular constants. *J Chem Phys*, 2009, 130(5): 051102
- 3 Xie F, Li D, Tyree L, et al. Observation and calculation of the Cs₂ $2^3\Delta_{1g}$ and $b^3\Pi_{0u}$ states. *J Chem Phys*, 2008, 128 (20): 204313
- 4 Li J, Liu Y, Dai X, Li L, et al. Relabeling and classification of the rydberg states. *J Chem Phys*, 2001, 114(18): 7859–7865
- 5 Li L, Wang X, Yang J, et al. Comment on “Experimental observation of spontaneous emission cancellation”. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(17): 4016–4016
- 6 Li L, Qi P, Lazoudis A, et al. Observation of electromagnetically induced transparency in two-photon transitions of K₂. *Chem Phys Lett*, 2005, 403(4-6): 262–267
- 7 Yang J, Li J, Hao Y S, et al. Inversion vibration of PH₃⁺($\tilde{X}^2A_2^+$) studied by zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *J Chem Phys*, 2006, 125(5): 054311
- 8 Yang J, Mo Y. The Renner-Teller effect in C₂H₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_u$) studied by zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2006, 110(38): 11001–11009
- 9 Zhang S Y, Mo Y. Theoretical study of the Jahn-Teller effect in CH₃CN⁺(X²E) and CD₃CN⁺(X²E): Multimode spin-vibronic energy level calculations. *J Phys Chem A*, 2009, 113(41): 10947–10954
- 10 Hao Y S, Zhou C, Mo Y. Velocity map imaging study of the O₂ ion-pair production at 17.499 eV: Simultaneous parallel and perpendicular Transitions. *J Phys Chem A*, 2005, 109(26): 5832–5835
- 11 Zhou C, Mo Y. Ion-pair dissociation of N₂O in the 16.25–16.41 eV: Dynamics and electronic structure. *J Chem Phys*, 2008, 129(6): 064312
- 12 Hao Y S, Zhou C, Mo Y. Ion-pair dissociation dynamics of Cl₂ in the range 13.26–13.73 eV studied by using XUV laser and the velocity map imaging method. *J Phys Chem A*, 2009, 113(11): 2294–2303
- 13 Fang C, Wu G Z. Dynamical similarity in the highly excited vibrations of HCP and DCP: The dynamical potential approach. *J Mol Struct Theochem*, 2009, 910(1-3): 141–147
- 14 Fang C, Wu G Z. Global dynamical analysis of vibrational manifolds of HOCl and HOBr under anharmonicity and Fermi resonance: The

- dynamical potential approach. *Chin Phys B*, 2010, 19(1): 010509
- 15 Zhang C, Fang C, Wu G Z. Bending localization of nitrous oxide under anharmonicity and Fermi coupling: the dynamical potential approach. *Chin Phys B*, 2010, 19(11): 110513
 - 16 吴国祯. 分子高激发振动—非线性和混沌的理论. 第二版. 北京: 科学出版社出版, 2008
 - 17 Fang C, Wu G Z. Temporal Raman polarizabilities of piperidine in liquid and on the Ag surface with electromagnetic enhancement. *J Mol Struct*, 2009, 938(1-3): 336–340
 - 18 Fang C, Wu G Z. Raman intensity interpretation of pyridine liquid and its adsorption on the Ag electrode via bond polarizabilities. *Spectrochim Acta*, 2010, A77(5): 948–953
 - 19 Liu K, Ning C G, Deng J K. Combining relativistic quantum-chemistry theories and electron-momentum spectroscopy to study valence-electron structures of molecules. *Phys Rev A*, 2009, 80(2): 022716
 - 20 Liu K, Ning C G, Deng J K. Electron momentum spectroscopy investigation on the HOMO and N-HOMO orbitals of benzyl alcohol (in Chinese). *J Atomic Molecular Phys*, 2010, 27(2): 211–214 [刘昆, 宁传刚, 邓景康. 苯甲醇分子 HOMO 和 N-HOMO 轨道的电子动量谱学研究. *原子与分子物理学报*, 2010, 27(2): 211–214]
 - 21 Shi L L, Ning C G, Deng J K. Theoretical electron momentum study on the influence of relativistic effects on the valence orbitals of UF₆ (in Chinese). *J Atomic Molecular Phys*, 2010, 27(2): 195–202 [石砾磊, 宁传刚, 邓景康. UF₆ 分子价轨道相对论效应的理论电子动量谱学研究. *原子与分子物理学报*, 2010, 27(2): 195–202]
 - 22 Liu K, Ning C G, Deng J K. Interpretation of the experimental electron momentum spectra of 5e_{1/2} and 5e_{3/2} orbitals of CF₃I with Relativistic Calculations. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(7): 073403
 - 23 Liu K, Ning C G, Shi L L, et al. Probing the distorted wave effects in (e, 2e) reaction for the outer valence orbitals of ferrocene (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2011, 60(2): 023402 [刘昆, 宁传刚, 石砾磊, 等. 探测二茂铁外价轨道(e, 2e)反应中的扭曲波效应. *物理学报*, 2011, 60(2): 023402]
 - 24 Liu K, Ning C G, Luo Z H, et al. An experimental and theoretical study of the HOMO of W(CO)₆: Vibrational effects on the electron momentum density distribution. *Chem Phys Lett*, 2010, 497(4-6): 229–233
 - 25 Qing B, Cheng C, Gao X, et al. Full-relativistic multi-configuration self-consistent calculation of atomic structures and physical properties—Construction of quasi-complete basis sets and configuration interaction calculations (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2010, 59(7): 4547–4555 [青波, 程诚, 高翔, 等. 全相对论多组态原子结构及物理量的精密计算—构建准完备基以及组态相互作用. *物理学报*, 2010, 59(7): 4547–4555]
 - 26 Cheng C, Zhang X L, Gao X, et al. Theoretical study on mechanisms of anomalous fine structure in the magnesium isoelectronic sequence. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2010, 43(10): 105001
 - 27 Gao X, Li J M. The precision calculations of atomic polarizabilities: A relevant physical quantity in modern atomic frequency standard. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(6): 063101
 - 28 Gao X, Han X Y, Lan V, et al. Precision calculation of low-energy electron impact excitation cross sections of sodium. *Phys Rev A*, 2010, 81(2): 022703
 - 29 Han X Y, Li Y M, Zhang H, et al. R-matrix treatment of high-energy electron-impact excitation processes: The generalized oscillator strengths for the Na 3s-3p and 2p-3s transitions. *Phys Rev A*, 2008, 78(5): 052702
 - 30 Li J M, Gao X, Cheng C, et al. A scenario to provide atomic data for fusion research in the stage of precision physics. *Plasma Sci Technol*, 2010, 12: 335 (Also available in “AMPP09: Proceedings of the 3rd China-Japan Joint Seminar on Atomic and Molecular Processes in Plasma Atomic and Molecular Processes in Plasma (NIFS-PROC Series.”); Li J M, Han X Y. Progress of atomic and molecular physics for Chinese scientific data community. In: ICAMDATA-2008: 6th International Conference on Molecular Data and Their Applications. AIP Conference Proceedings, 2009. 1125: 3–17

Advances in studies on spectra and dynamics of atoms and molecules in Department of Physics in Tsinghua University

MO YuXiang*

Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

This paper briefly reviews the recent advances on spectra and dynamics of atoms and molecules in department of physics in Tsinghua University. These studies have provided great insights into the electronic structures and dynamics of atoms and molecules using various experimental and theoretical methods.

atomic and molecular structure, laser spectroscopy, electron momentum spectroscopy, Raman spectroscopy, molecular dynamics

PACS: 33.20.Wr, 33.20.Fb, 34.80.Gs, 33.20.Ni, 31.15.-p

doi: 10.1360/132011-88