

*Institute of
Atomic and Molecular Physics*



安徽师范大学

原子与分子物理研究所



原子与分子物理研究所

Institute of Atomic and Molecular Physics

概况

自上世纪70年代末开始，我院以近代物理实验室为主的部分教师即在原子与分子物理领域开展了理论和实验研究工作。1986年，该室被国家教委授予“先进集体”称号。1985年开始联合招收“光学”专业研究生。1990年成立了“光谱与材料研究室”，1993年，国家学位委员会批准设立“原子与分子物理”硕士学位点，1998年入选原子与分子物理省级重点学科。2001年更名为“原子与分子物理研究所”。2003年增设“光学”硕士点，2005年增设“理论物理”硕士点，已毕业研究生67名，现有在读研究生43名，研究生课程班21名，每年招收本学科研究生约25人。

一、学术队伍

- 现在该所共有研究人员**20**名，其中正高**7**名，副高**9**名，中级职称人员**5**名，博士**12**人，硕士**18**人，45岁以下人员**14**人。有省跨世纪学术与技术带头人**1**名、省高校学科拔尖人才**1**名、省高校中青年学科带头人**3**名、省高校优秀中青年骨干教师**5**名、兼职博士生导师**1**人、硕士生导师**14**人、有**2**人获得安徽省优秀教师，本学科学术队伍人选我校学术创新团队。另外还聘请了中国科大、南京大学、中科院化学所等单位的兼职教授**7**人、客座研究人员**4**人。

二、研究方向与特色

研究方向

- 1、环境污染中的原子分子及自由基光谱
- 2、激光光谱技术及其在环境监测中的应用
- 3、溶液及气相中的分子反应动力学
- 4、溶液及界面上的光谱及动力学
- 5、分子的高精度势能面的理论研究
- 6、原子-分子的量子散射动力学研究
- 7、量子、介观体系的非线性动力学
- 8、原子与分子结构的计算

特色： 实验和理论并重、基础和应用并重、注重交叉学科

• 三、教学、科研成果

近三年年以来在国内外学术刊物上发表论文200余篇，其中在J.Chem.Phys.、Phys.Rev.、Biophys.Chem.、Chem.Phys.Lett.、Phys.Lett.、Appl.Phys.B、Europ.J.Phys.、Spectrosc. Lett.、Chem.Phys.、中国科学、物理学报等国内外被SCI期刊源学术刊物上发表论文70余篇。

近5年以来获安徽省高校教学成果二等奖1项，安徽省自然科学二等奖1项，安徽省自然科学三等奖5项，安徽省高校科技进步奖5项，出版教材、专著4本。

- 为表彰陆同兴教授在激光光解一时间分辨ESR研究方面所作出的突出贡献，中国物理学会授予第六届胡刚复物理奖。



近五年来共承担安徽省教学研究项目4项、国家自然科学基金项目4项、省部级科研项目6项、厅局级、横向合作和产学研项目共60余项。

现承担安徽省教学研究项目4项，合作承担科技部“863”海洋领域专题项目1项，主持国家自然科学基金项目2项，省部级项目3项，厅局级、横向合作项目20余项。

四、科研仪器设备

- 现有原子分子物理实验室和计算原子分子物理2个专业实验室，实验室面积300平米，仪器设备总值700多万元，其中10万元以上大型仪器设备18（台、套）。
- 主要仪器设备有：
 - 1、时间分辨电子自旋共振波谱仪(自己研制)
 - 2、YAG激光及其泵浦的染料激光系统（美国光谱物理）
 - 3、YAG激光及其泵浦的染料激光系统（美国莱特太平洋）
 - 4、飞秒激光系统（美国相干）
 - 5、准分子激光（德国,LPX-105i）

- 6、YAG激光系统（美国光谱物理）
- 7、共振增强多光子电离-飞行时间质谱系统（合作研制）
- 8、Boxcar平均器（2台 SR250）、锁相放大器、单光子计数系统
- 9、双光栅单色仪（HDR-1）、高分辨光谱仪（SP750）
- 10|、宽带数字荧光示波器（美国泰克）（300MHz以上3台）
- 11、齐全的光电转换设备和光偏振器件

五、科研、学术机构

所长：凤尔银 教授

副校长：张先燚 博士

办公室主任：季学韩高级实验师

原子与分子物理实验室主任：郑贤锋 博士

计算原子分子物理实验室主任：张季谦 教授

学术委员会

刘颂豪 院士 华南师范大学

周士康 研究员 中科院安徽光学精密机械研究所

王鸿飞 研究员 中科院化学研究所

张卫平 教授 华东师范大学

陈 昶 教授 中国科学技术大学

黄时中 教授 安徽师范大学

崔执凤 教授 安徽师范大学



研究方向与研究人员

一、环境污染中的分子和自由基光谱

从实验和理论上研究环境污染中起重要作用的多原子分子和自由基在可见-近紫外范围内的电子振转光谱结构和各电子激发态的能级结构。主要研究人员有：

郑贤锋 博士、副教授, **唐小闩** 博士、副教授, **崔执凤** 博士、教授

郑贤锋 1970年生, 入选安徽省中青年优秀骨干教师培养计划, 现为UCR 大学博士后。主要从事分子和自由基光谱与激光光解动力学研究。在 Chem. Phys. Lett.、物理学报、科学通报、中国激光、原子与分子物理学报等国内外学术刊物上发表论文20余篇。

唐小闩 1975年生, 博士毕业于中国科学院安徽光学精密机械研究所。主要从事化学反应过程中小分子及自由基的光谱和反应动力学研究。在Chem. Phys. Lett.、原子分子物理学报等国内外学术刊物上发表论文10余篇。

研究方向与研究人员

二、溶液及气相中的分子反应动力学（气相分子多光子电离、解离动力学）

主要从理论和实验上研究大气光化学中含硫、氮、卤素分子的多光子解离电离动力学，揭示光解离、离通道和产物的内能分布。主要研究人员有：

张先燚 博士、副教授，梁军 博士、教授，姚关心 副教授

张先燚 1970年生，入选安徽省高等学校中青年骨干教师。主要从事环境光化学与量子化学计算研究。在Chem.Phys.Lett., J. Mol. Struct., Chin.J.Chem.,物理化学学报等国内外重要学术刊物上发表论文40余篇。

梁军





研究方向与研究人员

三、激光等离子体及其应用

从实验上研究激光等离子体的形成动力学。
研究激光诱导击穿光谱(LIBS)技术及其应用，建立微量元素气相、液相和固体基质中的LIBS在线定量检测系统。

主要研究人员：

郑贤锋 博士、副教授，姚关心 讲师
麻金继 讲师

郑贤锋 1970出生，主要从事激光诱导等离子体动力学和分子、自由基的高分辨光谱研究。在Chem. Phys. Lett., Chinese J. Atomic and Molecular Physics等国内外学术刊物发表论文10余篇。



研究方向与研究人员

二、溶液及气相中的分子反应动力学（光解自由基时间分辨ESR波谱）

用本所自建的高时间分辨的电子自旋共振仪，开展光解自由基的非平衡状态（电子自旋极化-CIDEP）的性质研究。主要研究人员：

陆同兴 博士、教授，许新胜 博士，副教授 朱光来 讲师（在读博士）

陆同兴 1934年生。主要从事原子分子物理，激光光谱与电子自旋共振波谱研究。在Phys. Lett. A, Appl.Phys.B, Chem.Phys. Lett., Spectr.Lett., 中国科学等国内外刊物发表论文100余篇，著作三部。获第六届胡刚复物理奖，省自然科学二等奖一项，省三等奖两项。

许新胜



研究方向与研究人员

三、激光光谱技术及其在环境监测中的应用

开展激光光谱技术及其在环境监测中的应用研究，利用各种激光光谱技术(激光等离子体光谱技术、激光诱导荧光技术、吸收光谱技术、喇曼光谱技术、质谱技术等)，从实验上研究海洋环境污染、水资源污染、大气污染的在线定量检测和冶金过程中各种金属元素成分的自动控制技术，主要研究人员有：

崔执凤 博士、教授， 屈 军 博士、教授， 姚关心 副教授

张先燚 1971年生，入选安徽省高等学校中青年骨干教师。主要从事环境光化学与量子化学计算研究。在 Chin.J.Chem., Chem. Phys., Chem. Phys.Lett.,物理化学学报等国内外重要学术刊物上发表论文30余篇。

梁 军





研究方向与研究人员

四、量子分子反应动力学

采用量子力学方法，研究原子分子非反应性和反应性碰撞的微观机理，研究工作包括：1、小分子的高精度势能面；2、原子-双原子分子的量子散射动力学；3、弱相互作用complex光谱。

主要研究人员：

凤尔银 博士、教授, 黄武英 副教授,

董书宝 讲师

凤尔银

1963年生，主要从事量子分子反应动力学与计算分子光谱学研究。

在Chem.Phys., Chem.Phys.Lett., J. Mol. Stru.: Theochem.,物理化学学报等国内外学术刊物发表论文20余篇。



五、量子、介观体系非线性动力学

(一)、**量子体系非线性动力学**研究冷原子系统的量子局域与量子扩散抑制;冷原子系统的量子起伏的动力学;非简谐势捕陷的二能级离子的崩塌-回复特性与振动态压缩,非经典量子态的制备与量子退相干抑制等。

(二)、**介观体系非线性动力学**采用随机模拟方法,以介观细胞体系为研究对象,考察随机因素与复杂介观体系之间的相互作用机理,研究工作包括:1、环境外噪声对细胞体系的调控作用;2、体系内涨落对钙离子信号的调节;3、网络拓扑结构的演化对细胞钙离子信号动力学行为的影响.

主要研究人员:

王中结 博士、教授; **张季谦** 博士、教授; **王茂胜** 讲师

王中结 1962年生。主要从事量子混沌与量子光学方面的研究工作。在物理学报, **Commun. Theor. Phys.**, 原子与分子物理学报, 等重要刊物上发表学术研究论文十余篇。



张季谦 1965年生。
主要从事介观体系随机动力学方面的研究工作。
在ChemPhysChem, Chem. Phys. Lett., Phys. Chem. Chem. Phys., 等国内外核心期刊上发表学术研究论文十余篇。



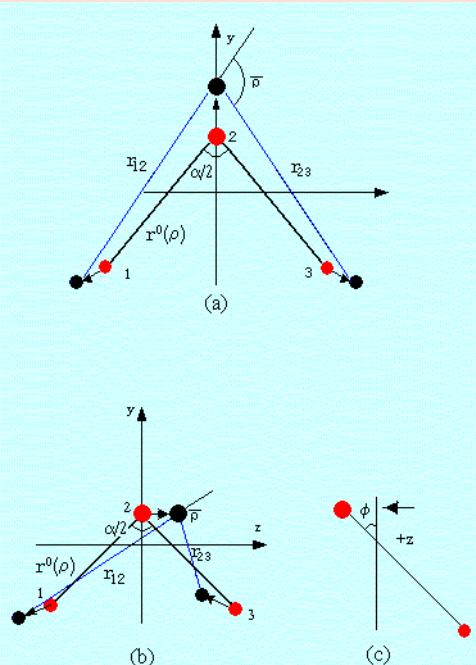


分子/自由基的高分辨光谱研究 (1)

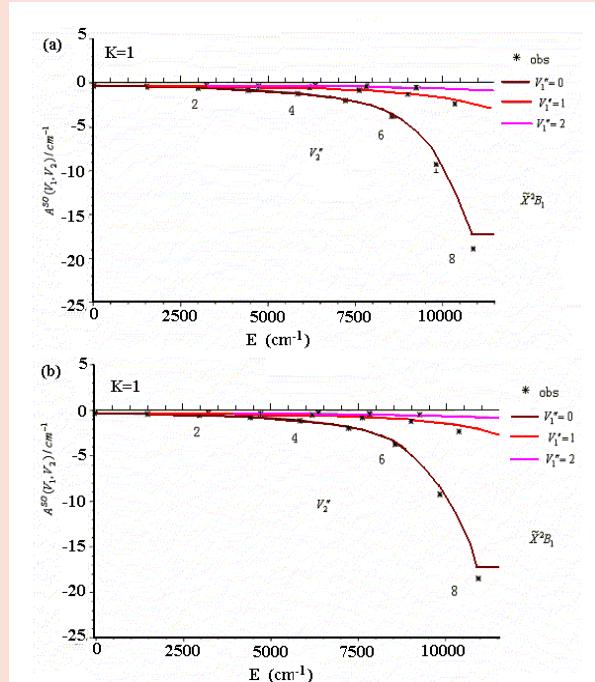
理论上

1、给出了包含对称三原子分子或自由基的伸缩-弯曲振动、全转动、Renner-Teller效应和自旋-轨道相互作用在内的哈密顿。

2、计算了电子基态在线性极限以下的振转能级及其精细结构能级的能量值，结果与实验高度吻合。



描述三原子分子的固定伸缩弯曲和位移坐标 (a) 对称伸缩; (b) 反对称伸缩; (c) 方位角



$\text{NH}_2\text{X}^2\text{B}_1$ 态 $K=1$ 振动能级的自旋轨道分裂与 ν_1 和 ν_2 间关系：
考虑 (b) 与不考虑费米共振 (a)

表 4-4. $\text{NH}_2\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ (0,4,0) 振动能级的理论计算和实验测定结果

N_{K_2, K_1}	E_1 / cm^{-1}			E_2 / cm^{-1}		
	obs^a	$calc^b$	$calc^c$	obs^a	$calc^b$	$calc^c$
0 _{0,0}	5785.57	5786.08	5785.31			
1 _{0,1}	5806.68	5807.04	5806.49	5806.73	5807.10	5806.49
1 _{1,1}	5830.31	5830.59	5828.91	5831.2	5831.48	5829.56
1 _{1,0}	5836.13	5836.53	5834.86	5837.05	5837.44	5835.52
2 _{0,2}	5847.95	5848.40	5847.78	5848.05	5848.49	5847.77
2 _{1,2}	5866.83	5867.34	5865.4	5867.34	5867.83	5865.77
2 _{1,1}	5884.31	5884.93	5883.22	5884.91	5885.51	5883.59
2 _{2,1}	5953.46	5954.25	5948.95	5955.34	5956.17	5950.31
2 _{2,0}	5954.4	5955.36	5949.98	5956.26	5957.18	5956.26
3 _{0,3}	5907.59	5908.79	5907.68	5907.68	5908.83	5907.26
3 _{1,3}	5920.94	5922.31	5919.49	5921.35	5922.67	5919.7
3 _{1,2}	5955.71	5957.26	5954.91	5956.21	5957.70	5955.13
3 _{2,2}	6017.13	6019.06	6012.7	6018.48	6020.35	6013.68
3 _{2,1}	6021.66	6024.17	6017.6	6023.01	6025.45	6018.54
3 _{3,1}	6141.58	6144.68	6132.28	6144.16	6147.22	6134.22
3 _{3,0}	6141.66	6144.76	6132.39	6144.29	6147.33	6134.34

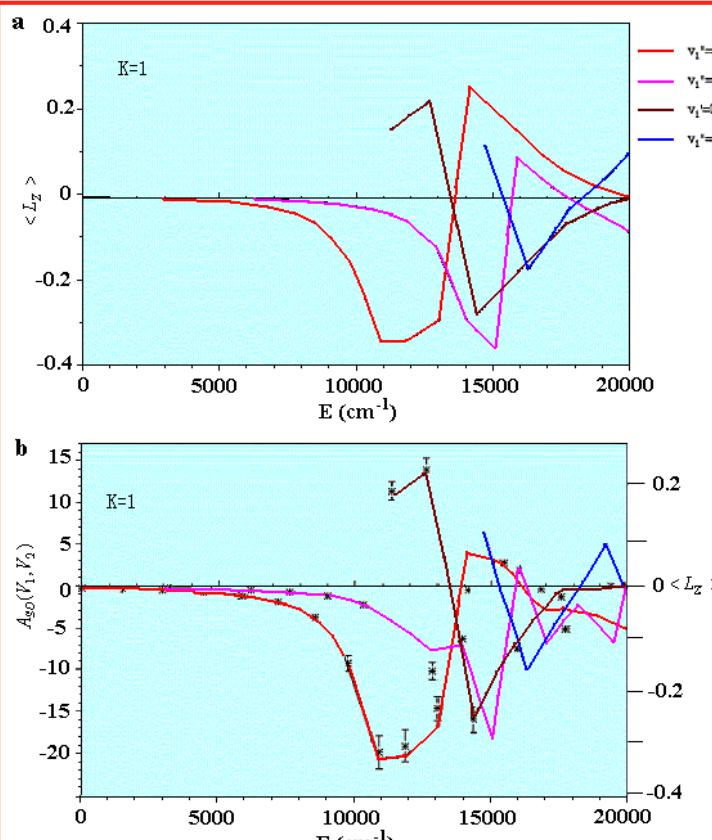
注: a: 文献 [6], b: 本文计算结果, c: 理论计算结果来自文献 [4]



分子/自由基的高分辨光谱研究 (2)

\tilde{X}^2B_1 线性极限以上能级									
	0, 8, 0			0, 9, 0			0, 10, 0		
	Obs ^a	calc ^b	(o-c)	Obs ^a	calc ^b	(o-c)	Obs ^a	calc ^b	(o-c)
0 _{0,0}	10948.47	10942.04	6.43		12176.43		13448.67	13443.42	5.25
1 ₀₁	10969.55	10964.78	4.77		12202.57			13456.03	
	10964.78				12202.57			13456.03	
2 ₀₂	11011.03	11005.23	4.20	12248.50	12238.89	9.61	13512.65	13509.51	3.14
	11011.06	11005.24	4.18	12248.29	12239.01	9.72	13512.62	13509.65	2.97
3 ₀₃	11071.53	11065.39	6.14		12300.64			13574.12	
	11071.64	11065.46	6.18		12301.02			13574.63	
4 ₀₄	11149.37	11145.35	4.02	12382.77	12376.34	6.43	13652.19	13652.38	-0.19
	11149.61	11145.48	4.13	12378.91	12377.06	1.85	13652.40	13653.19	-0.79
5 ₀₅	11243.11	11240.75	2.36		12472.75			13751.76	
	11243.44	11241.44	2.00		12474.63			13753.81	
6 ₀₆	11351.68	11351.64	0.04	12584.02	12580.81	3.21	13851.87	13858.11	6.24
	11351.95	11352.44	-0.49		12581.17			13859.33	
\tilde{A}^2A_1 K=1									
	0,0,0			0,1,0			0,2,0		
1 _{1,0}	11329.08	11328.12	0.96	12647.78	12649.03	-1.24	14362.15	14356.08	6.07
	11321.78	11320.94	0.84	12638.23	12639.51	-1.28	14374.64	14368.56	6.08
2 _{1,1}	11364.51	11363.49	1.02	12682.83	12684.06	-1.23	14399.63	14394.67	4.96
	11361.23	11360.32	0.91	12679.04	12680.27	-1.23	14407.96	14392.95	5.01
3 _{1,2}	11418.16	11416.92	1.24	12735.71	12736.76	-1.05	14455.54	14444.30	3.24
	11415.93	11414.75	1.18	12733.29	12734.33	-1.04	14461.70	14458.42	3.28
4 _{1,3}	11489.63	11487.98	1.65	12805.60	12806.56	-0.96	14530.45	14528.10	2.35
	11487.93	11486.49	1.64	12803.95	12804.84	-0.89	14535.36	14533.00	2.36
5 _{1,4}	11578.63	11576.70	1.93	12891.99	12892.75	-0.76	14624.81	14624.34	0.47
	11577.28	11575.35	1.93	12890.85	12891.56	-0.71	14628.98	14628.51	0.48
6 _{1,5}	11685.00	11683.54	2.46	12994.63	12995.25	-0.62	14739.40	14741.07	-1.67
	11683.89	11681.40	2.49	12993.82	12994.40	-0.58	14743.10	14744.84	-1.74
7 _{1,6}	11808.59	11805.58	3.01	13113.95	13114.21	-0.26	14875.57	14880.80	-5.23
	11807.65	11804.61	3.04	13113.72	13113.73	-0.01	14878.76	14884.08	-5.32
1 _{1,11}	11322.55	11328.70	0.85	12650.42	12651.68	-1.26	14363.36	14357.39	5.97
	11322.37	11321.70	0.67	12641.28	12642.59	-1.31	14376.13	14370.20	5.93
2 _{1,12}	11366.05	11364.69	1.36	12691.34	12692.18	-0.84	14403.50	14398.97	4.53
	11362.87	11361.53	1.34	12687.56	12688.39	-0.83	14412.32	14407.70	4.62
3 _{1,13}	11421.35	11419.63	1.72	12752.50	12753.04	-0.54	14464.04	14461.78	2.26
	11419.28	11417.57	1.71	12750.12	12750.67	-0.52	14470.84	14468.62	2.42
4 _{1,14}	11495.10	11492.86	2.24	12832.58	12832.57	0.01	14556.55	14555.79	0.76
	11493.65	11491.39	2.26	12831.03	12830.94	0.09	14562.22	14560.78	1.34
5 _{1,15}	11587.16	11584.29	2.87	12930.72	12929.70	1.02	14648.64	14658.15	-9.51
	11586.14	11583.25	2.89	12929.64	12928.56	1.08	14654.33	14663.67	-9.34
6 _{1,16}	11697.53	11693.90	3.63	13046.38	13044.02	2.36	14772.63	14792.35	-19.72
	11696.84	11693.17	3.67	13045.33	13043.15	2.18	14774.62	14795.30	-20.68
7 _{1,17}	11826.33	11822.35	3.98	13179.50	13176.08	3.42			
	11825.96	11821.94	4.02	13182.08	13177.35	4.73			

3、计算了 A^2A_1 电子基态在线性极限以上和 X^2B_1 电子激发态的振转能级及其精细结构能级的能量值, 结果与实验高度吻合。



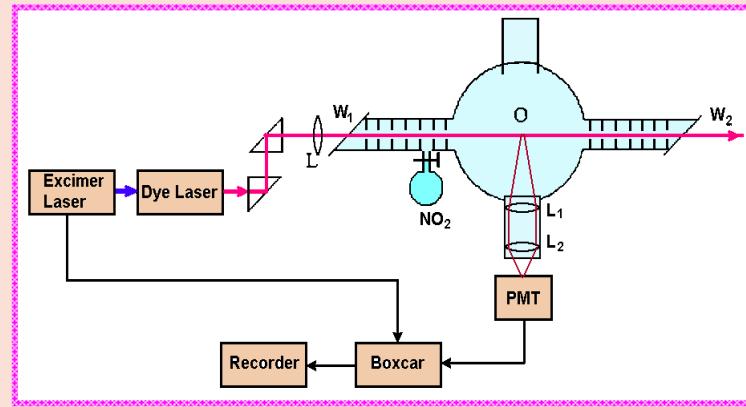
$\text{NH}_2 K=1$ 振动能级的自旋-轨道分裂。(a)不考虑费米共振的伸缩态计算值, (b) 考虑费米共振采用与图(a)相同参数的观测值



分子/自由基的高分辨光谱研究 (3)

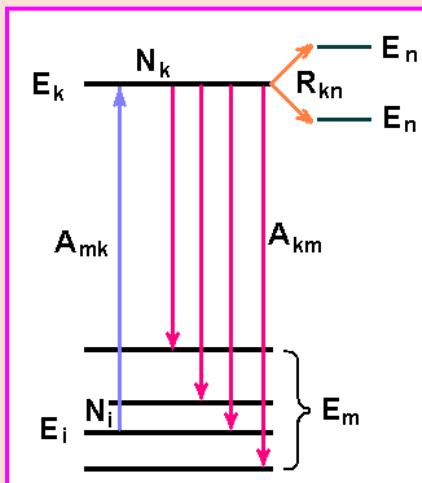
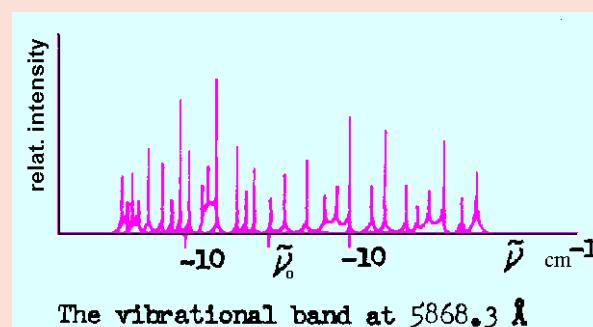
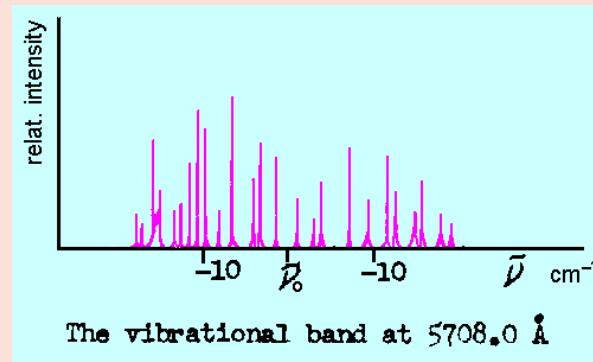
实验上

建立了高分辨激光诱导荧光装置,开展了大气污染分子的NO₂等分子的光谱与动力学研究。



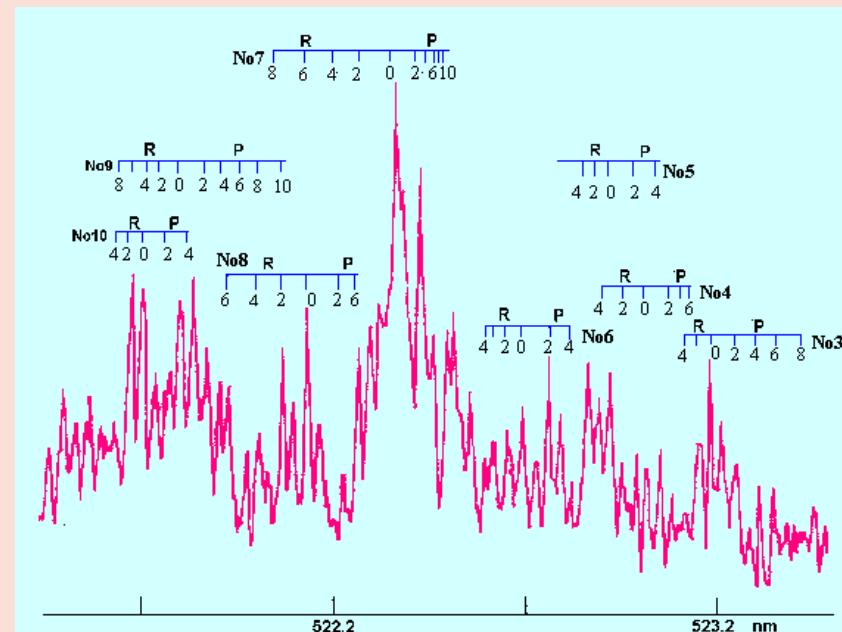
通过激光诱导荧光(LIF)，可研究分子的能级和光谱结构，化学反应中的态分布、态-态碰撞传能动力学，也可应用于痕量成分分析。

(1) 在 568-572 nm 发现 3 个新振动带
Spectr.Lett. 23(1990)1159

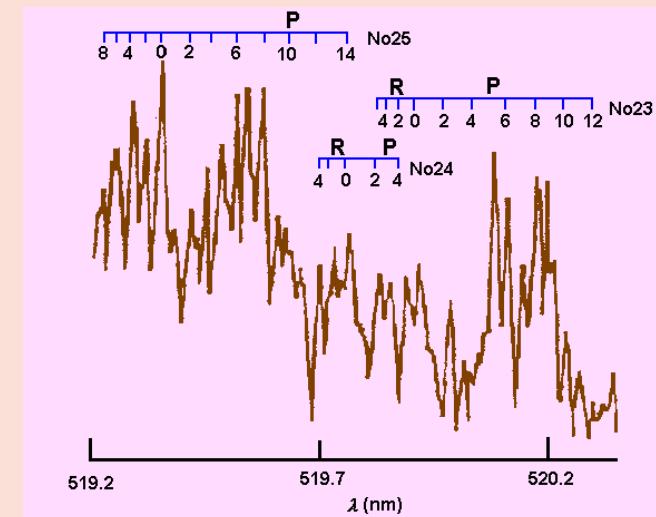


在对NO₂的光谱与动力学研究中获得:

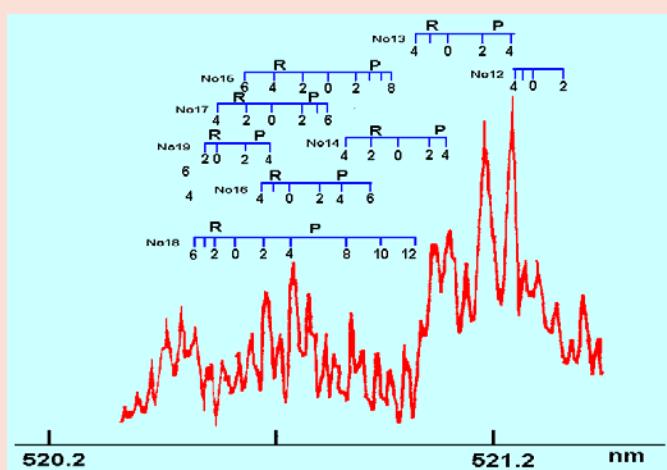
1. 在500~532nm与589.3~594.0nm内测定了103个振动带,发现26个新振动带。
2. 发现上电子态受基电子态高振动能级强烈扰动,导致这些区域的光谱结构无明显的规则性和周期性,谱带相互交叉和谱线重叠。



在 505-520
nm 区发现5
个新振动带
原子与分子
物理
19(2000)743



在519-524 nm发现8个新振动带
物理学报 49 (2000) 2151





分子/自由基的高分辨光谱研究 (5)

当分子、自由基处于激发态时，将通过自发辐射荧光和碰撞传能等无辐射跃迁衰减，因此测定荧光辐射寿命，是研究分子、自由基激发态动力学的重要手段。分子激发态的单指数荧光衰减曲线为

$$I_F(t) = I_F(0)e^{t/\tau}$$

两边取对数，由直线的斜率得荧光衰减寿命

$$\log I_F(t) = \log I_F(0) - t/\tau$$

分子、自由基激发态 荧光辐射寿命研究

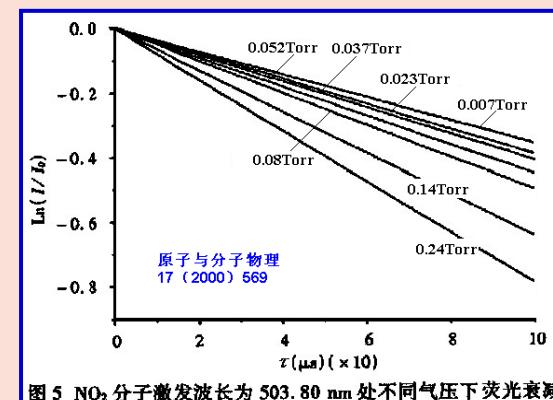
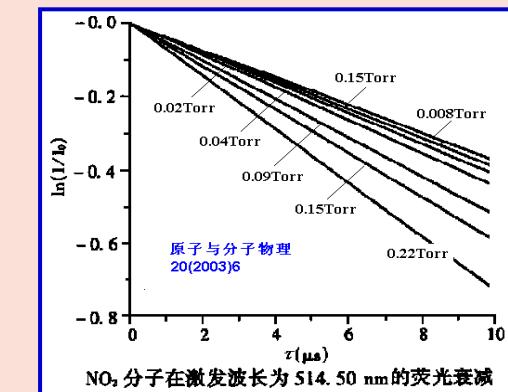
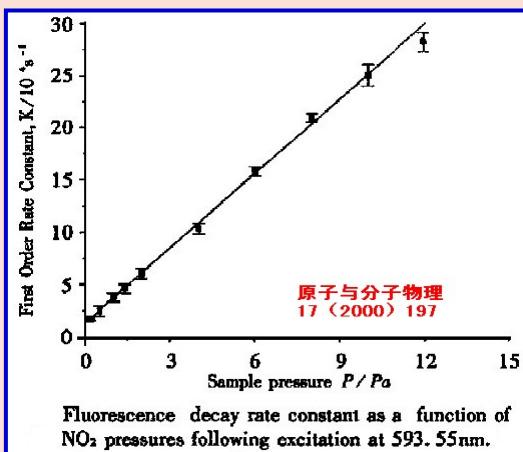
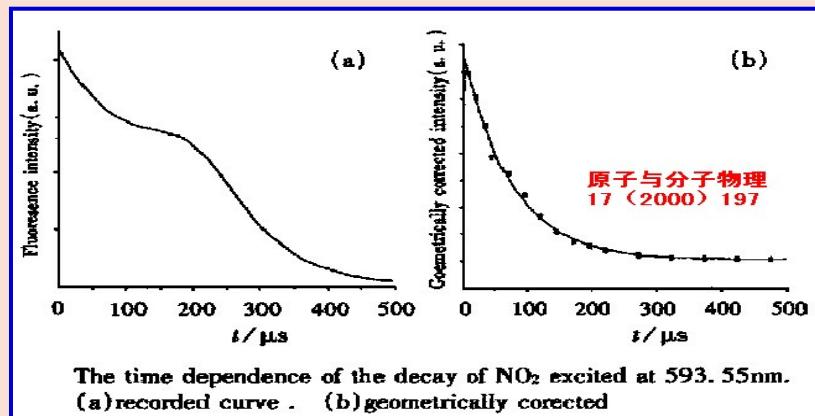
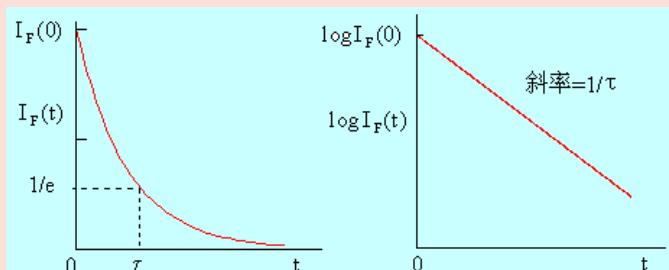


图 5 NO_2 分子激发波长为 503.80 nm 处不同气压下荧光衰减



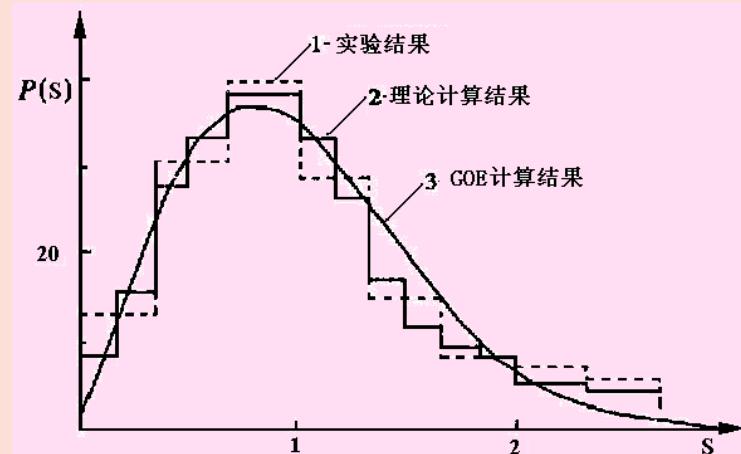
光谱涨落

实验发现, NO_2 分子由于基电子态与电子激发态振动能级之间的强相互作用, 使得在紫外与可见光谱区的光谱结构很复杂, 相应能级间存在相关性。能级分布近似用 Wigner 函数表示:

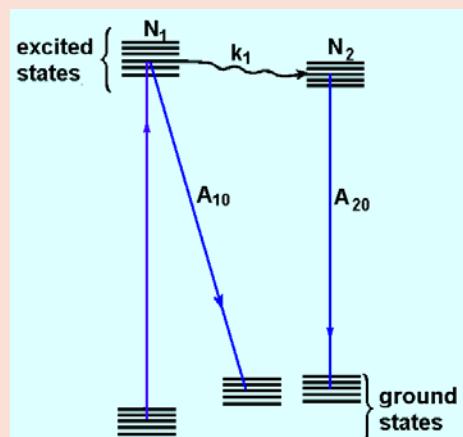
$$P(S) = (\pi S/2D^2) \exp(-\pi S/4D^2)$$

S —相邻能级间隔。由于 $P(S=0)=0$, 即存在能级排斥。振动能级密度 D 为

$$D = \int_0^{\infty} S P(S) dS$$



Phys.Lett.
158(1991)163



The two deexcitation channels for the excited states.

Chem.Phys.Lett.
162(1989)142

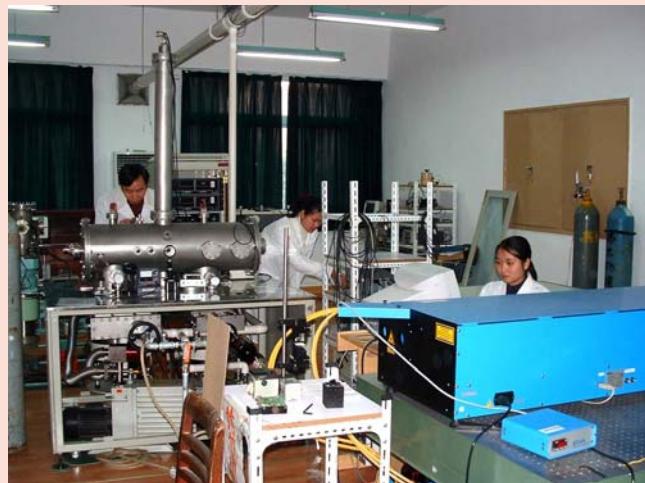
NO_2 的 A^2B_2 电子态与基态的高振动态间有强相互作用, 导致反常长寿命。由光谱涨落理论计算得 505-520 nm 能级间隔分布 $P(S)$, 求得能级密度为 1.73(个/ cm^{-1})。

原子与分子物理 17(2000) 569

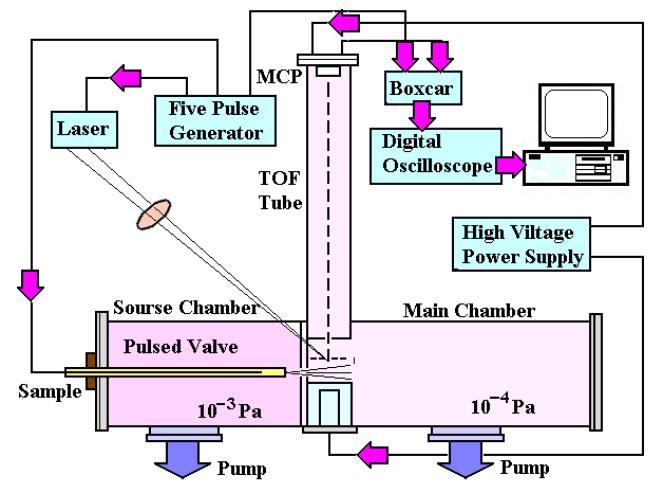


分子多光子电离、解离动力学

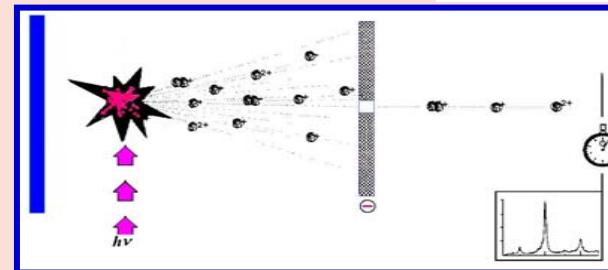
(1)



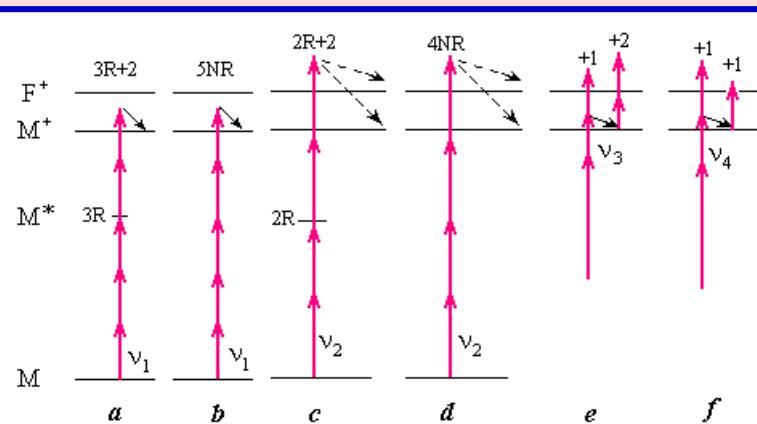
飞行时间质谱仪
在分子解离、电离动力学实验研究中，利用飞行质谱仪可以同时探测不同质荷比的母体离子和碎片离子。



研究分子的光离解动力学与催化反应动力学等光化学过程是当前非常活跃的研究领域。应用高强度与高单色性的激光，可以实现分子的共振增强多光子电离 (REMPI)。



不同质量与带不同电荷的粒子以不同的飞行时间到达检测器。



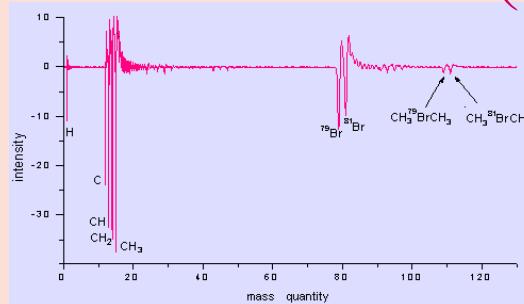
a-三光子共振激发二光子电离;
b-五光子非共振电离;
c-二光子共振激发二光子电离与离解;
d-四光子非共振电离与离解;
e-f-分子多光子电离与离解和离子的两步离解。



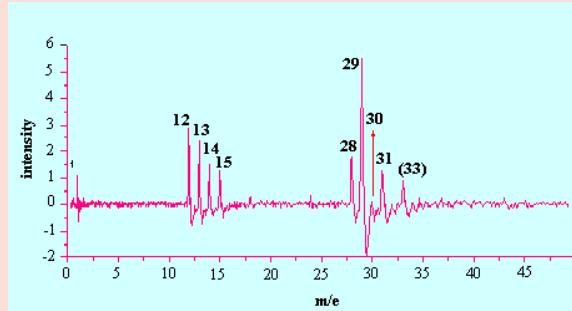


分子多光子电离、解离动力学

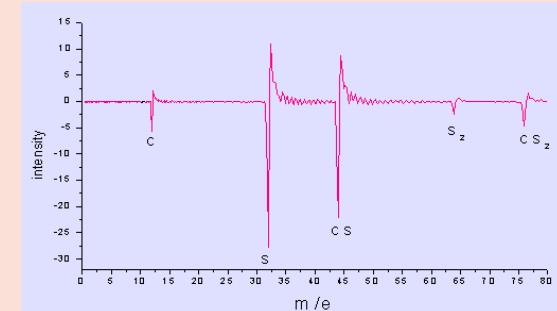
(2)



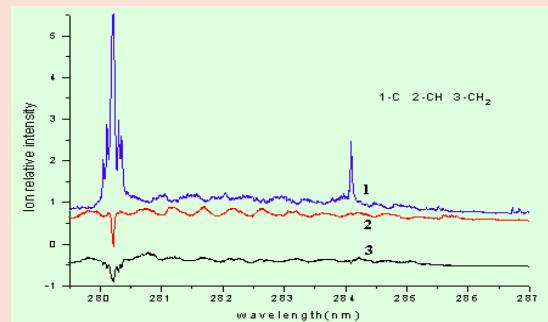
TOF mass spectra of CH_3Br



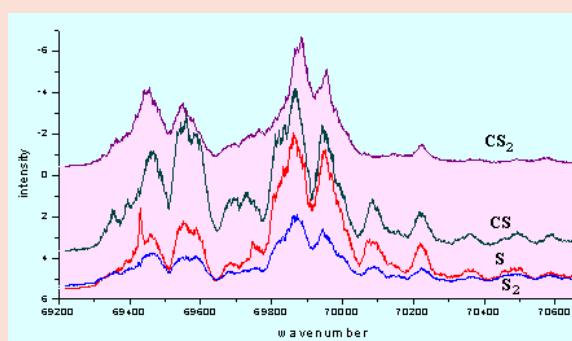
The TOF mass spectra of CH_3OH



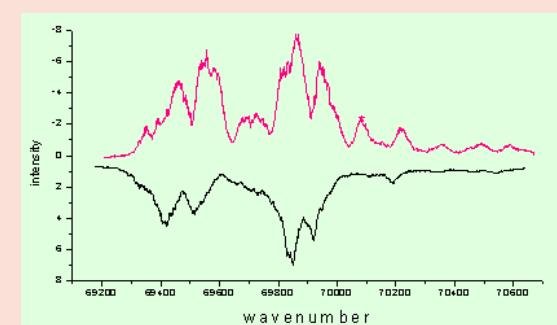
The TOF mass spectra of CS_2



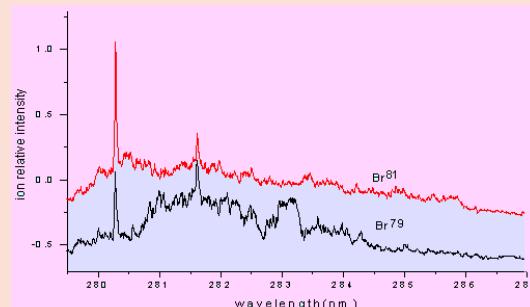
The REMPI spectra of CH_2 , CH , C from 279.5nm to 287nm



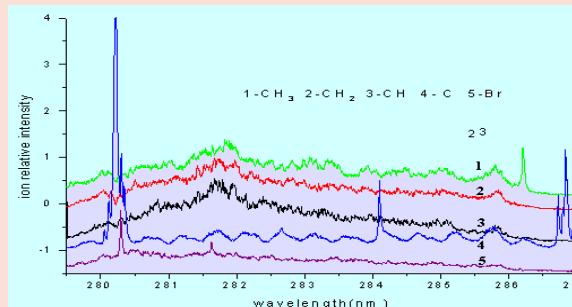
REMPI spectra of CS_2 , CS , S_2 and S in 69200-70700 cm⁻¹



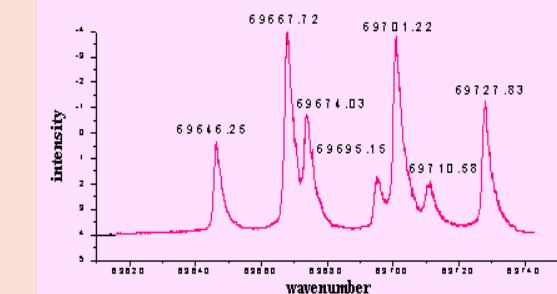
(2+1) REMPI spectra of s in 69200-70700 cm⁻¹



The REMPI spectra of Br from 269.5nm to 287nm



The REMPI spectra of CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C 、 Br from 279.5-287nm



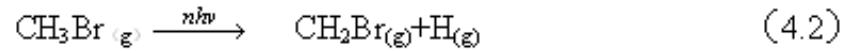
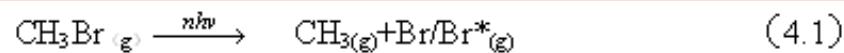
(2+1) REMPI spectra of C in 69620-69750 cm⁻¹



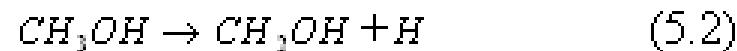
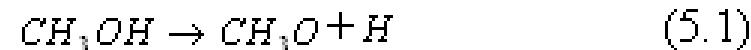
分子多光子电离、解离动力学

(3)

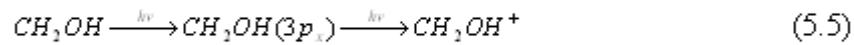
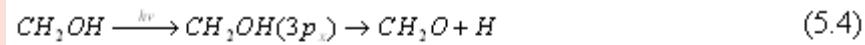
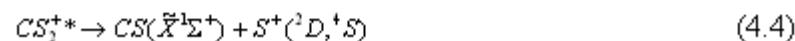
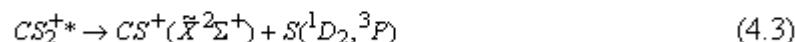
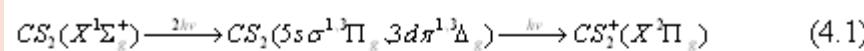
溴甲烷的解离机理



甲醇的光电离解离机理



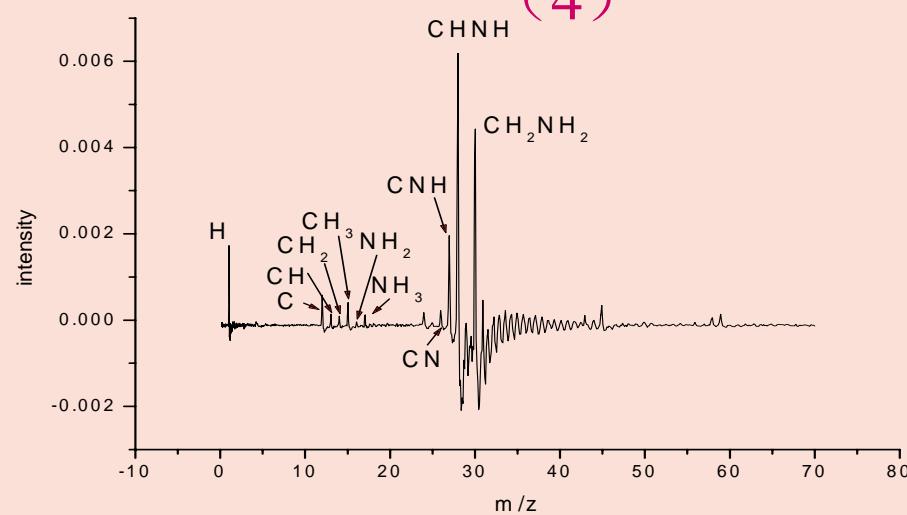
二硫化碳的多光子电离解离机理



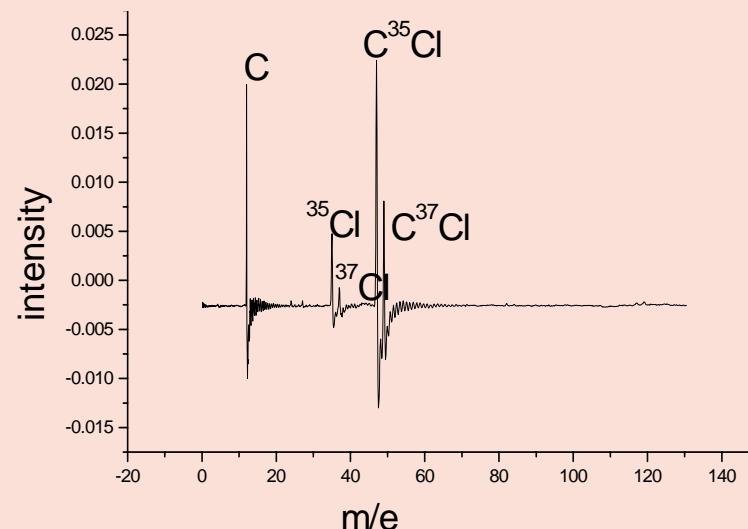


分子多光子电离、解离动力学

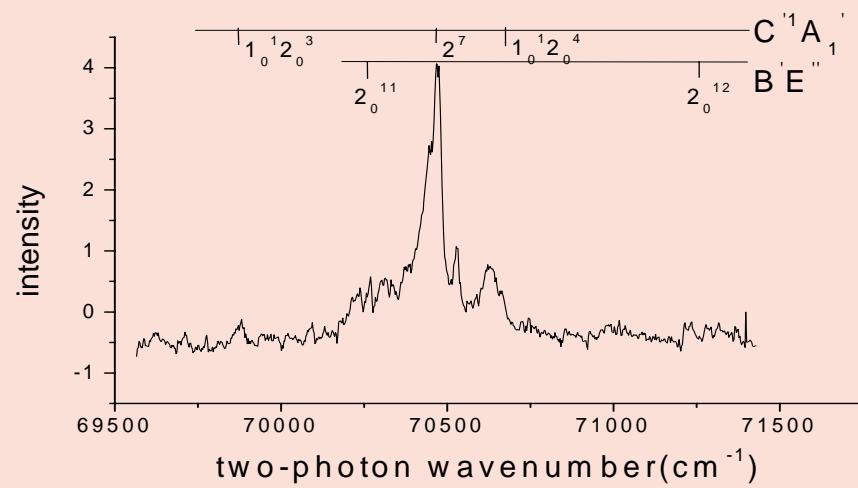
(4)



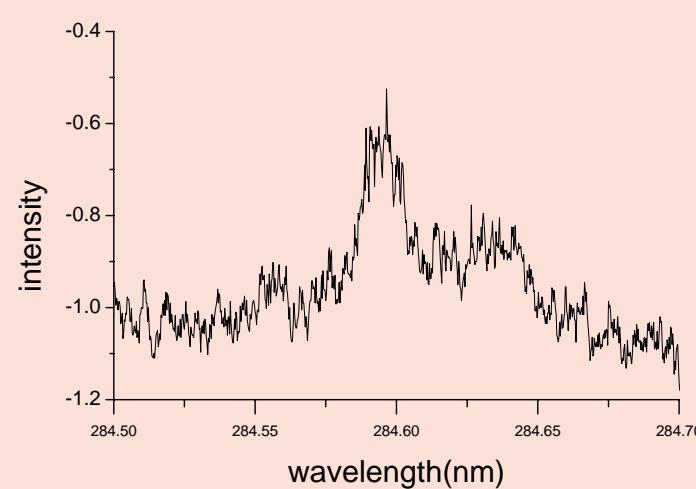
TOF mass spectra of CH_3NH_2 at 284nm



TOF mass spectra of CCl_4 at 283nm



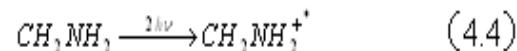
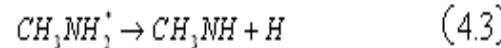
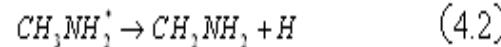
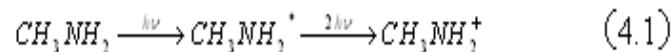
The REMPI spectra of NH_3 in the range of 69565-71500cm $^{-1}$



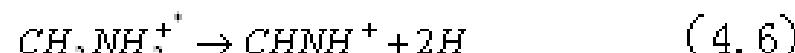
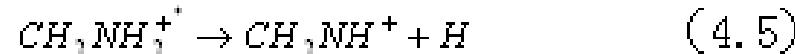
The REMPI spectra of C^{35}Cl in the range of 284.5-284.7nm



甲胺的解离机理



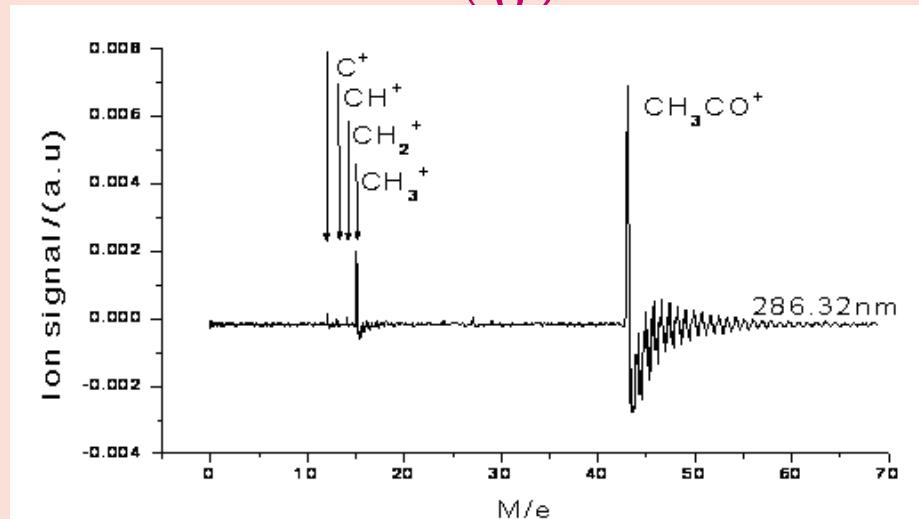
四氯化碳的解离机理



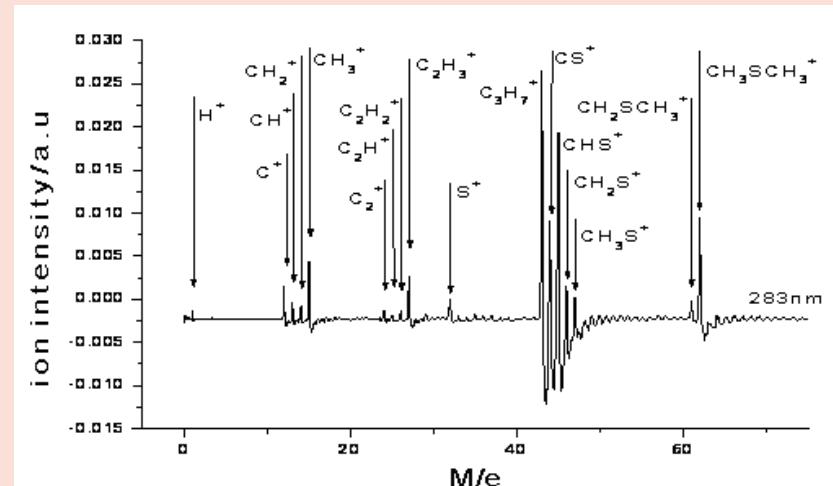


分子多光子电离、解离动力学

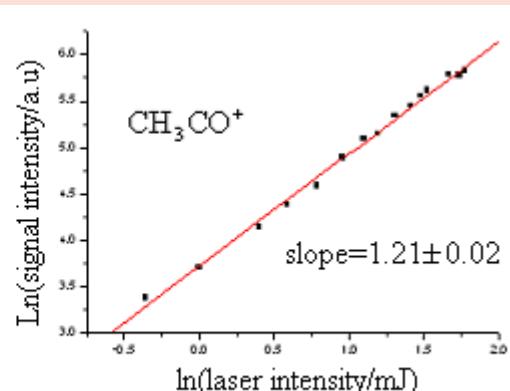
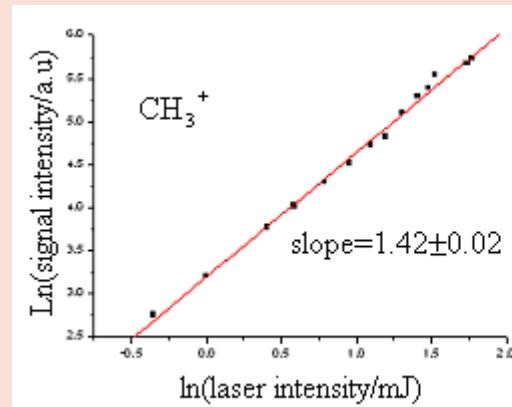
(6)



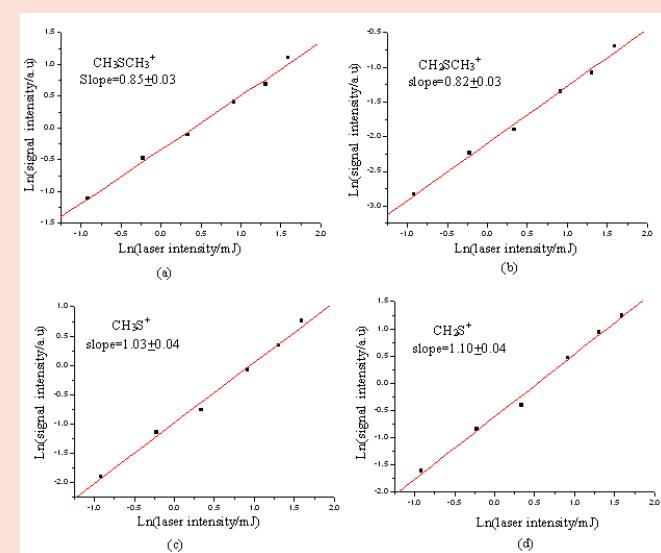
TOF mass spectra of acetone at 286.32nm



TOF mass spectra of CH_3SCH_3 at 283nm



Dependence of ionization signal on laser intensity in double logarithm form at 283nm for CH_3CO^+ and CH_3^+ , respectively



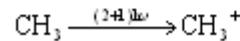
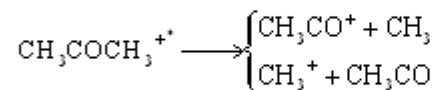
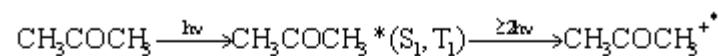
Dependence of ionization signal on laser intensity in double logarithm form at 283nm for $\text{CH}_3\text{SCH}_3^+$, $\text{CH}_2\text{SCH}_3^+$, CH_2S^+ and CH_3S^+ , respectively.



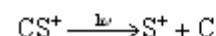
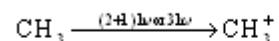
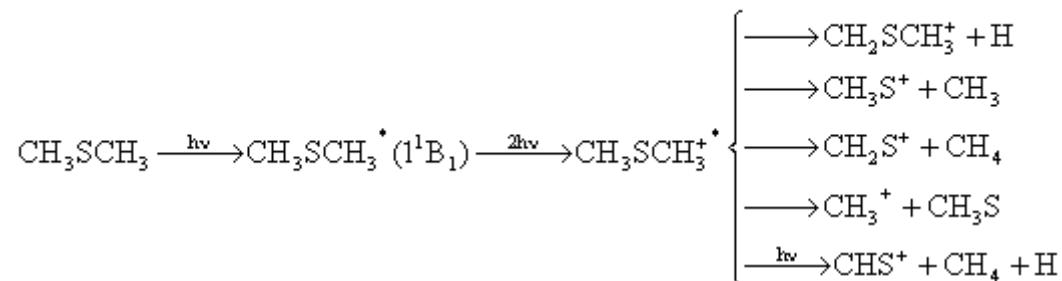
分子多光子电离、解离动力学

(7)

280~286.5nm丙酮分子电离-解离通道

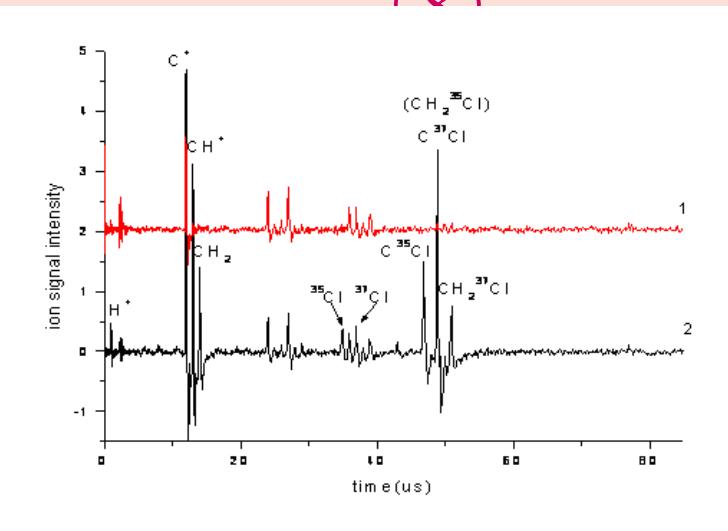


280~286.5nmDMS分子电离解离通道

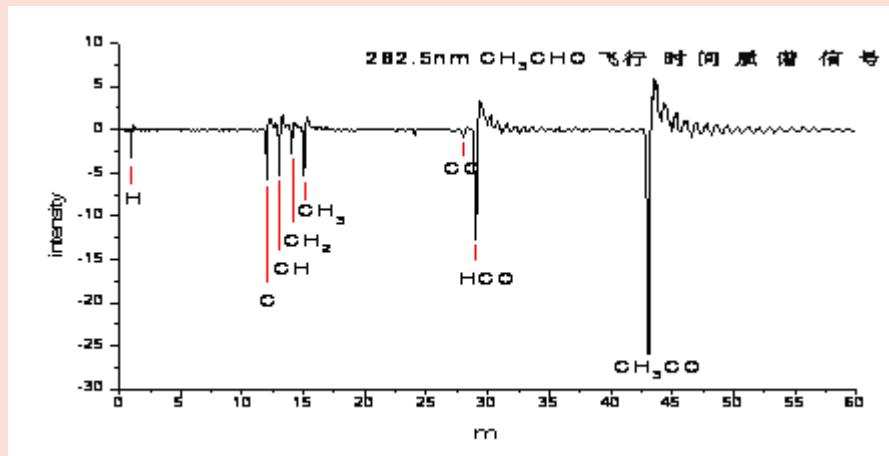




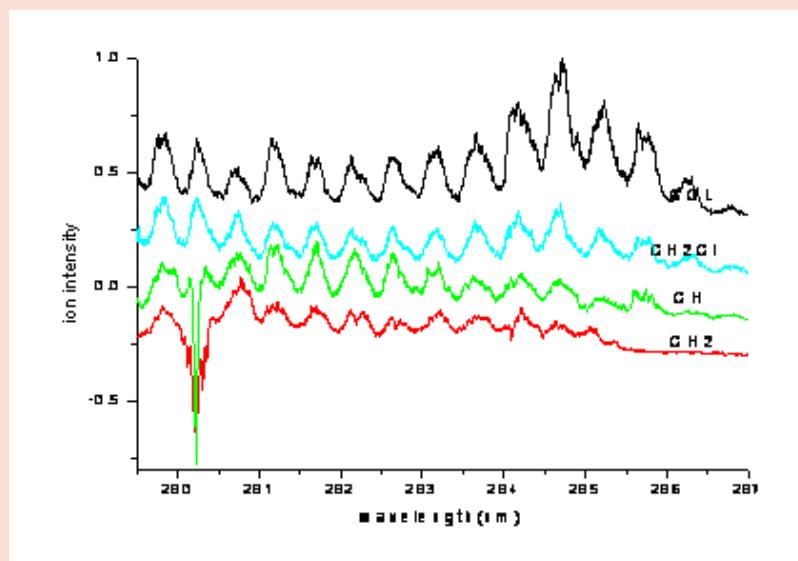
分子多光子电离、解离动力学



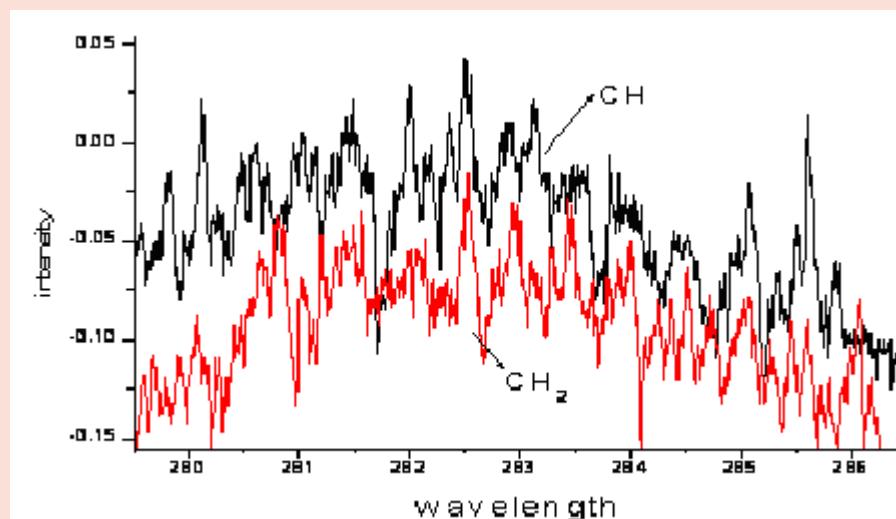
TOF mass spectra of CH_2Cl_2 at 282nm



TOF mass spectra of CH_3CHO at 282.5nm



The REMPI spectra of CH_2 , CH , CCl , CH_2Cl in the range of 284.5-284.7nm



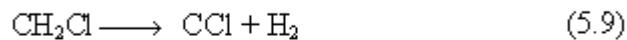
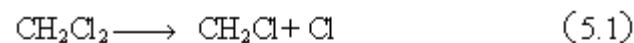
(2+1) REMPI spectra of CH and CH_2 in 279.5-286.5nm



分子多光子电离、解离动力学

(9)

二氯甲烷分子的解离通道

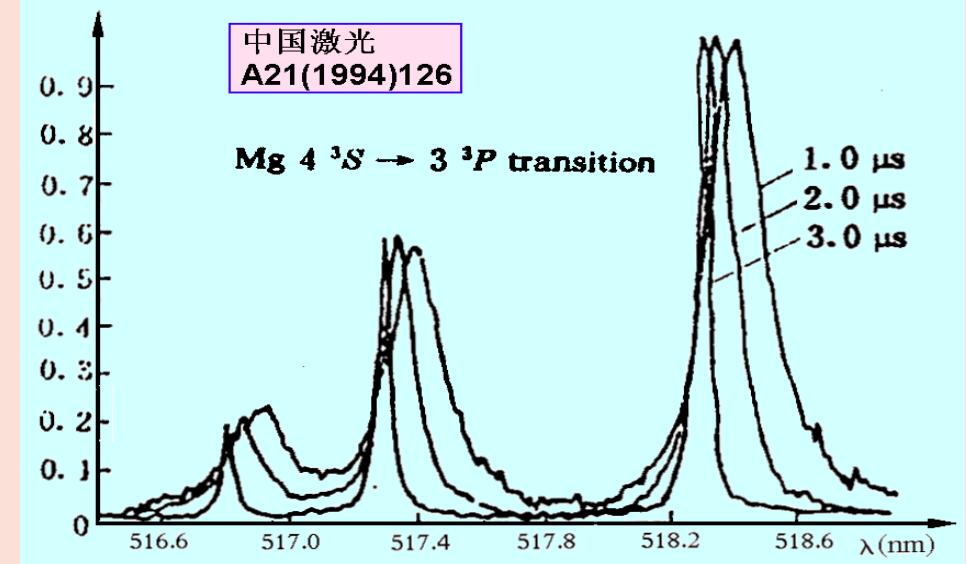
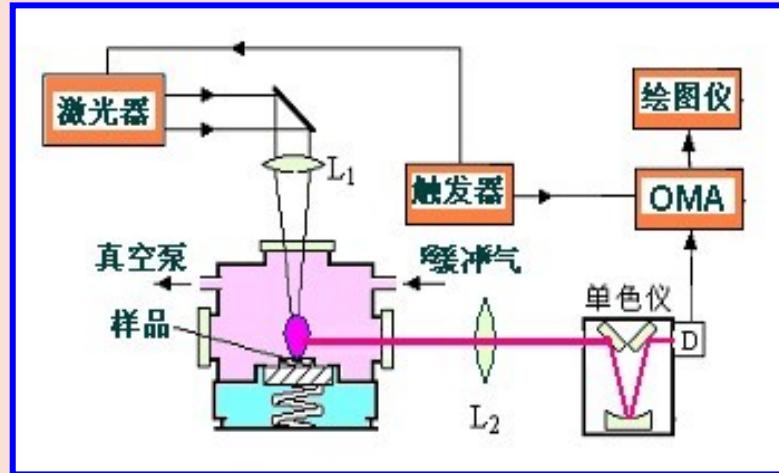


甲醛分子在279.5-286.5nm区的解离通道



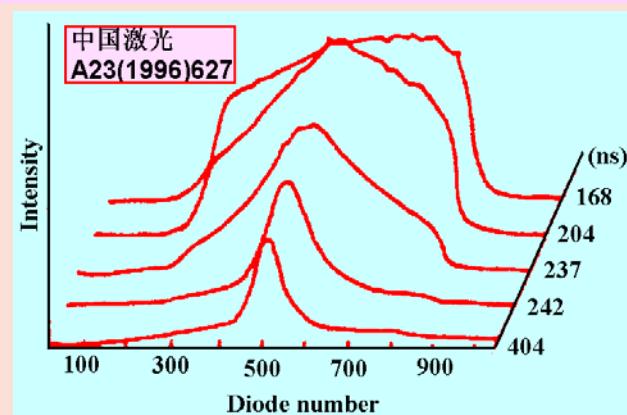
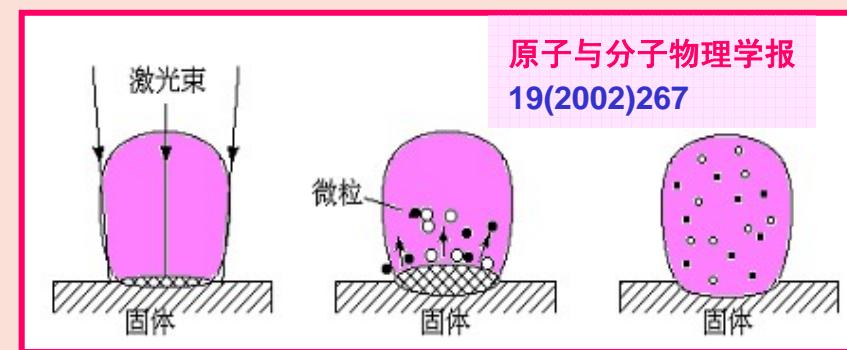


激光等离子体及其应用 (1)



固体表面因吸收光子而加热熔化并喷发物质粒子，形成等离子体。

在高温等离子体中，邻近带电粒子的电场作用，使原子光谱线出现斯塔克展宽，线宽与线移随时间发生变化。上图 Mg 在 518nm 附近三条谱线，下图 Mg 在 4481nm 附近在激光激发后不同延时下的谱线。





激光等离子体及其应用 (2)

由实验谱线可测量出谱线的展宽与移动，在已知温度情况下由经验公式求电子密度

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = [1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} a (1 - 0.066 N_e^{1/6} T^{-1/2})] \times 10^{-16} w N_e$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = [(d/w) + 2.0 \times 10^{-4} N_e^{1/4} a (1 - 0.068 N_e^{1/6} T^{-1/2})] \times 10^{-16} w N_e$$

通过作玻耳兹曼斜线，计算出激光等离子体温度

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp \left\{ - \frac{E_1 - E_2}{k T_e} \right\}$$

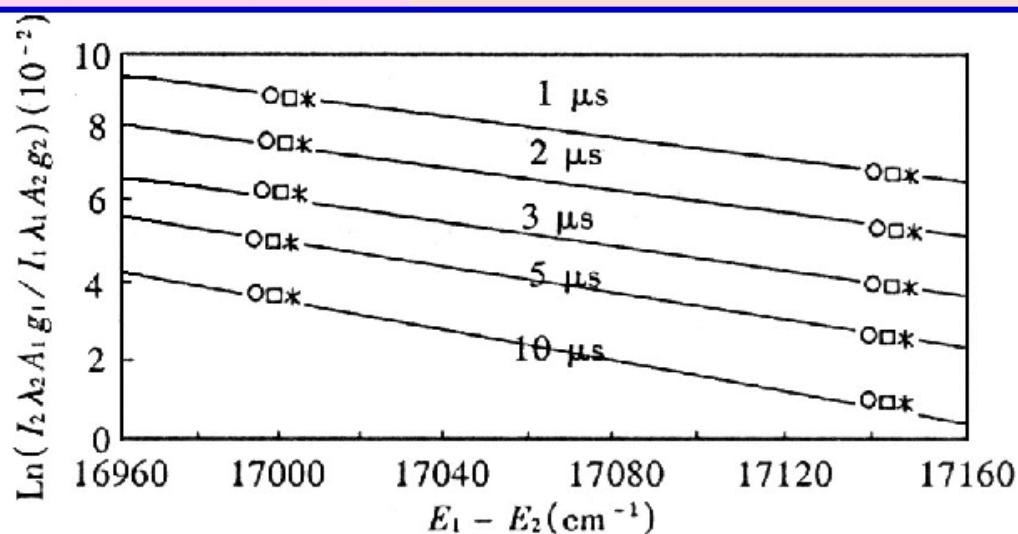
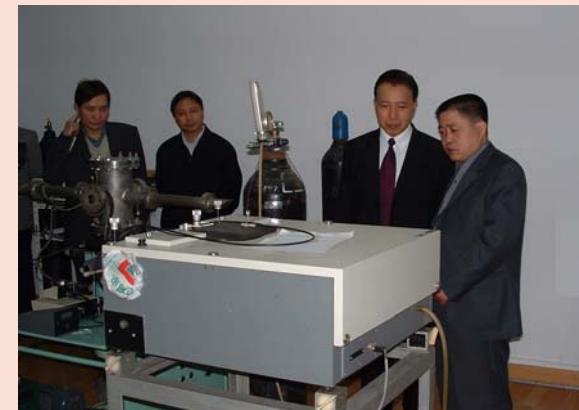


Fig. 4 $\ln(I_2 \lambda_2 A_1 g_1 / I_1 \lambda_1 A_2 g_2) \times 10^{-2}$ versus $E_1 - E_2$ at different delay time

原子与分子物理学报
19(2002)267



采用半经典理论，对激光等离子体的原子谱线的线宽，从理论上进行了计算。

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = 2Nv \sum_s \sigma_{0s}' J'(\beta_s)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = Nv \sum_s \sigma_{0s}'' J''(\beta_s)$$

$$\sigma_{0s}' = \pi^3 \left(\frac{h}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \ln \left[\frac{mv^2}{2|\Delta E|} \left(\frac{3e^2 a_0^2 g}{S} \right) \right]$$

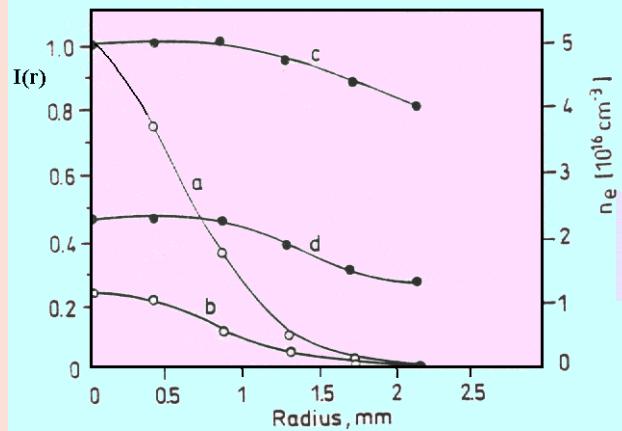
$$\sigma_{0s}'' = \frac{\pi^4}{2} \left(\frac{h}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{|\Delta E|}{2|\Delta E|}$$

$J'(\beta_s), J''(\beta_s)$ 为修正因子

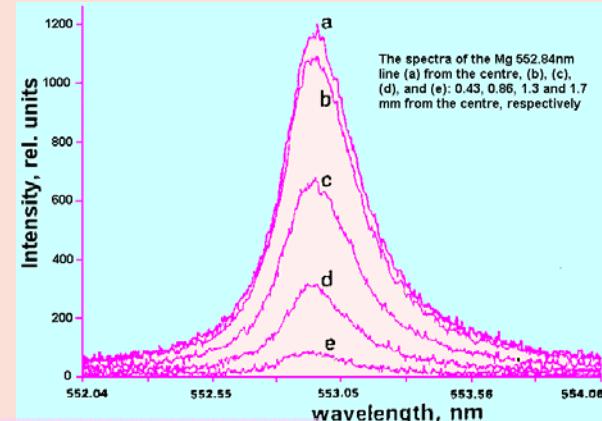


激光等离子体及其应用 (3)

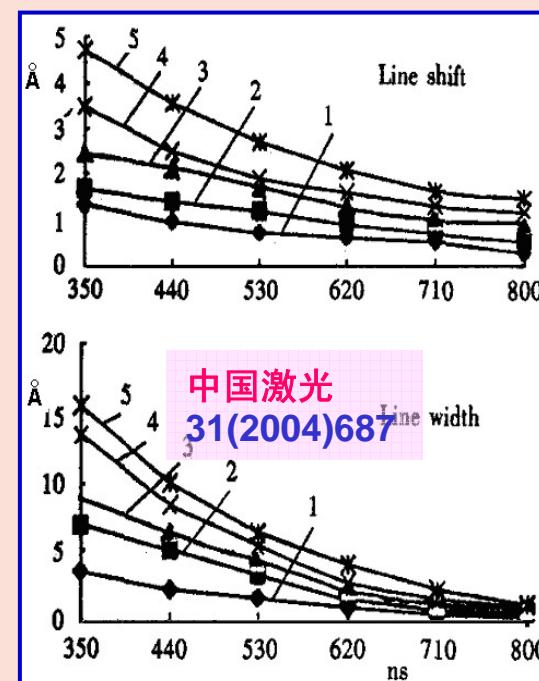
等离子体中心区与边缘区有相同线宽, 表明电子密度空间分布是均匀的。



The radial intensity distribution $I(r)$ of Mg 470.30 nm line at two different delays (a: 2 μs , b: 5 μs) and the corresponding radial distribution of the electron density n_e (c: 2 μs , d: 5 μs)

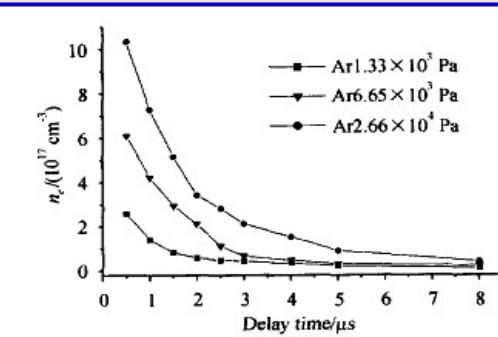


Applied Physics B
B55 (1992) 327

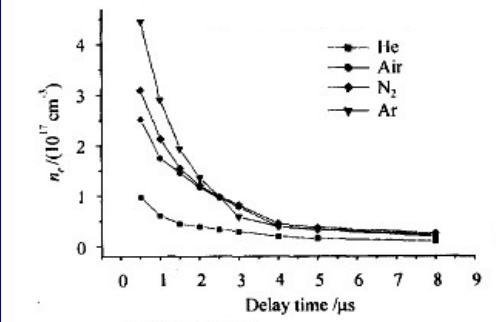


电子密度与电子温度

激光照射后, 等离子体中的电子密度与电子温度先快速衰减, 在约4 μs 后逐步稳定在某个较低的水平上。



不同氩气压下 Al 等离子体电子密度曲线



Laser Pb plasma
原子与分子物理学报6(1999)144

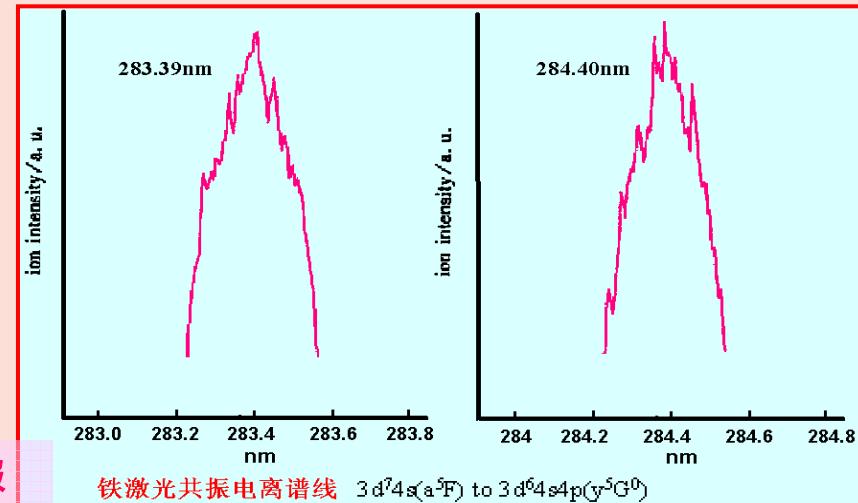


激光等离子体及其应用 (4)

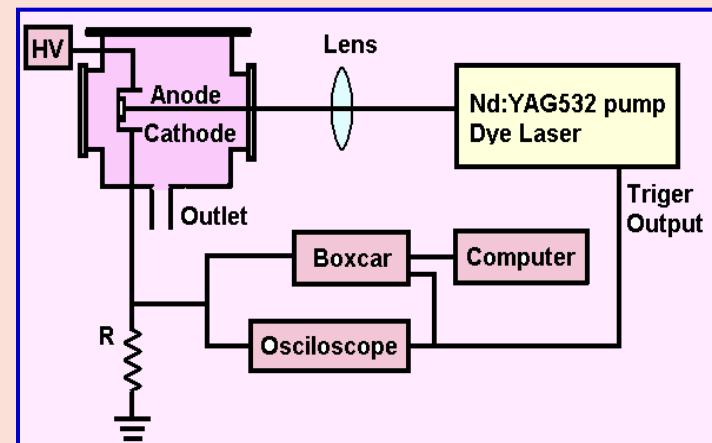
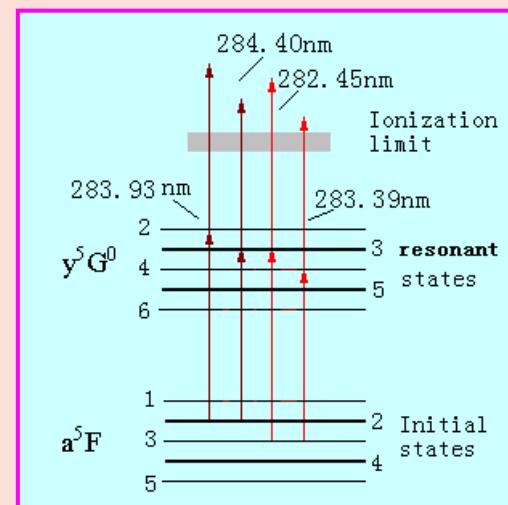
共振激光烧蚀技术

采用可调谐激光烧蚀，同一激光脉冲可以完成烧蚀与共振激发两项任务，大大增强特定元素的离子产额，提高检测灵敏度。

原子与分子物理学报
21(2004)12



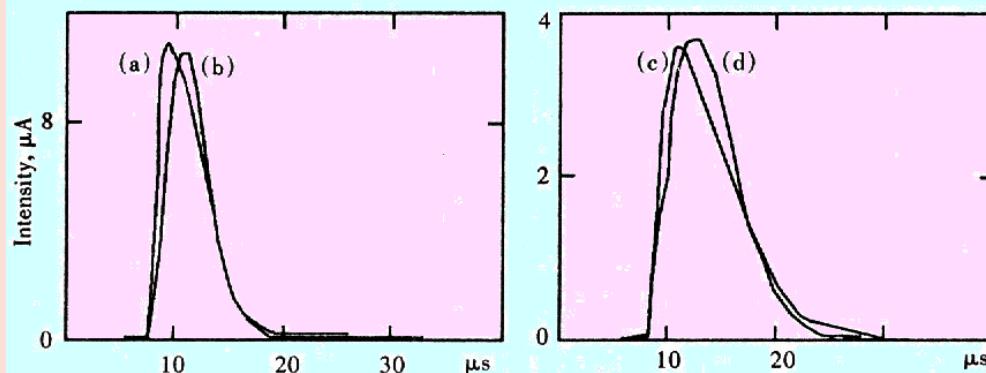
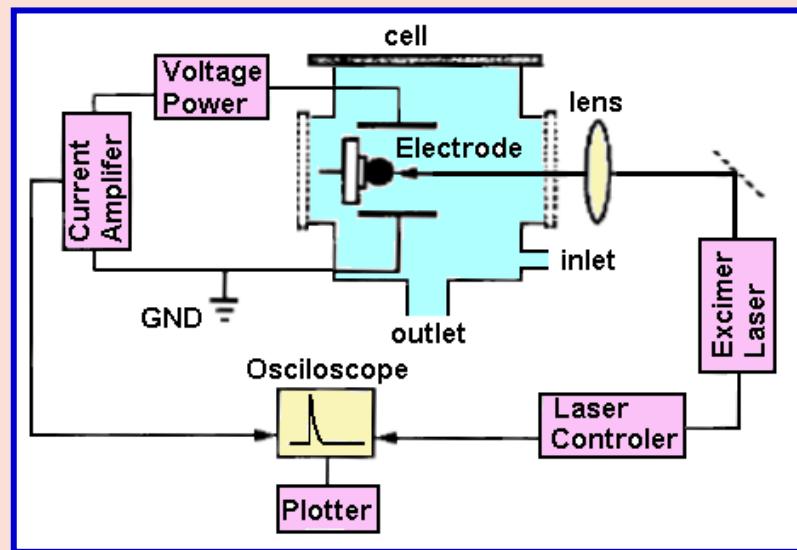
Energy level of (1+1) Resonant ionization
($3d^74s(a^5F)$ — $3d^64s4p(y^5G^0)$)



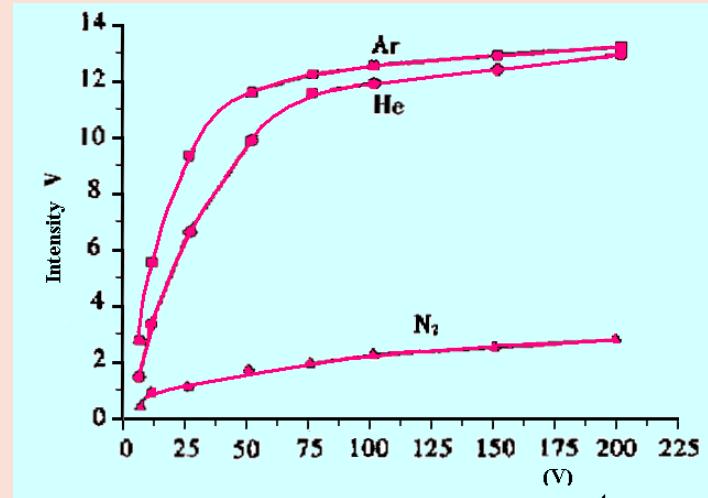


激光等离子体及其应用 (5)

激光等离子体的离子检测 通过收集在外加电场下的电子、离子，来研究激光等离子体的特性。



The theoretical and the experimental Curves of the Al plasma current signal
(a): 50V and (c): 10V, from theory; (b): 50V and (d): 10V, from experiment



The singal intensity vs the additional voltage at the 1.33×10^4 Pa pressure

原子与分子物理学报
19(2002)1,
19(2002)390。

当等离子体处于局部热平衡时，一价离子速度应服从Shifted Maxwell Boltzmann 分布，即

$$n(v) \sim v^3 \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v - v_{cm})^2\right)$$

等离子体电流信号为

$$I(t) = \frac{d}{dt} \left\{ v(t)^3 \times \exp(-16.3 \times 10^{-4} \frac{1}{T} (v(t) - v_{cm})^2) \right\}$$



激光等离子体及其应用 (6)

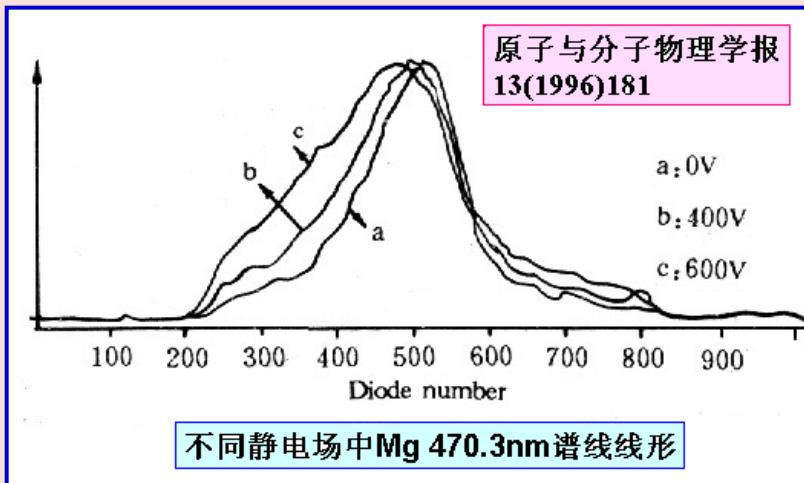
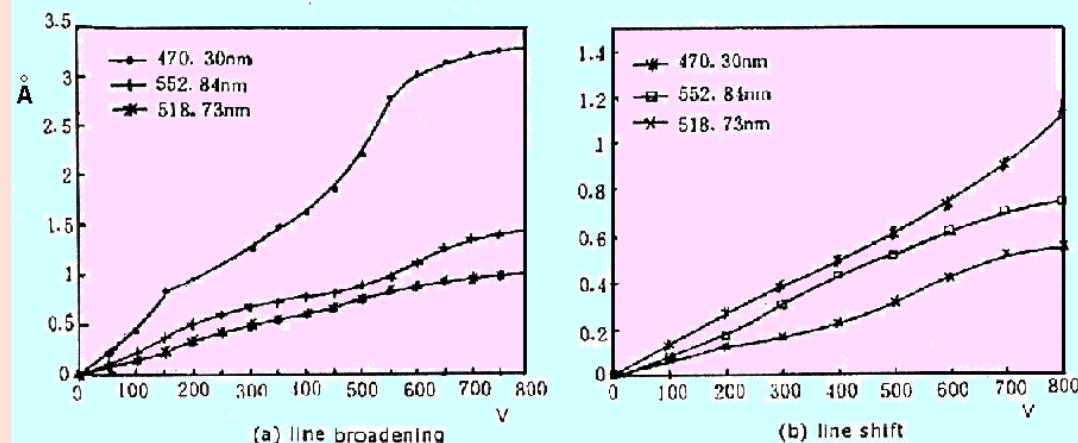
外电场中激光等离子体

研究外加电场对激光等离子体发射谱线的影响。给出了外场下发射谱线线宽的计算公式。

Theoretical and Experimental values
 $T_d = 470\text{ns}$ $P = 20\text{kPa}$ $U_0 = 600\text{V}$ (unit: nm)

line(nm)	552.84	516.74	470.3
	exp. theor.	exp. theor.	exp. theor.
width(nm)	0.112	0.138	0.069
shift(nm)	0.047	0.014	0.042

line(nm)	552.84	516.74	470.3
	exp. theor.	exp. theor.	exp. theor.
width(nm)	0.304	0.403	0.064
shift(nm)	0.072	0.035	0.028



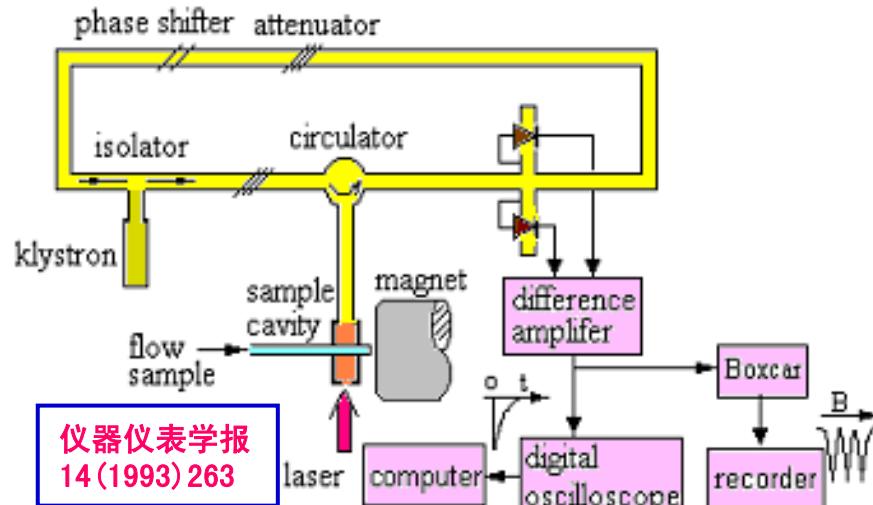
Based on quantum theory of the inelastic collision, the additional broadening of the excited atom emission spectral line may be expressed as

$$\gamma_{\text{width}} = 2N\langle v \rangle \sum \delta'_{\text{os}}(\langle v \rangle) J'(\beta_s) - \gamma_0$$

$$\Delta_{\text{shift}} = N\langle v \rangle \sum \delta''_{\text{os}}(\langle v \rangle) J''(\beta_s) - \gamma_0$$

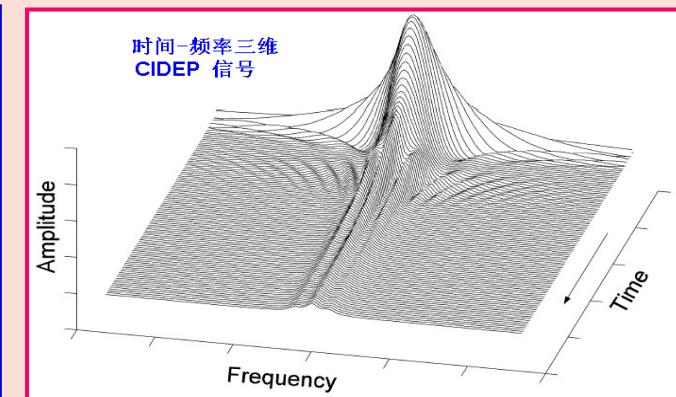


激光光解自由基 TR-ESR 研究 (1)

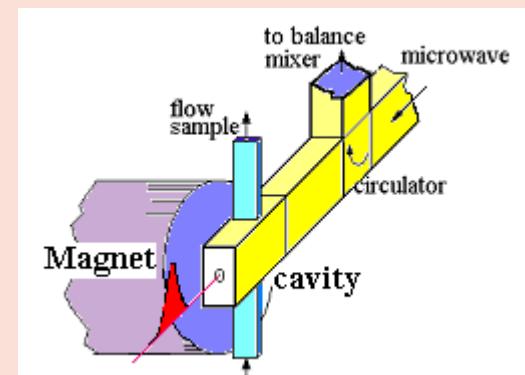


光解自由基往往处于非平衡的自旋极化 (CIDEP) 状态。激化强度定义为上下能级布居数之差除于总布居数。CIDEP要用高时间分辨的电子自旋共振 (TR-ESR) 仪进行检测。TR-ESR 信号具有磁场 (频率)-时间三维图像。

我所自建了
激光光解-
时间分辨电
子自旋共振
谱仪。



胡刚复物理奖

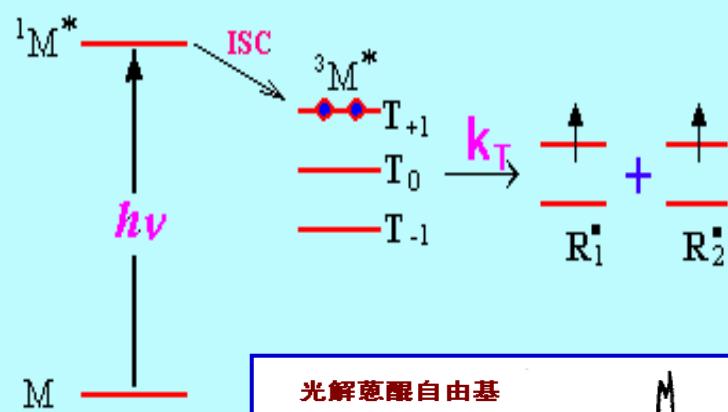
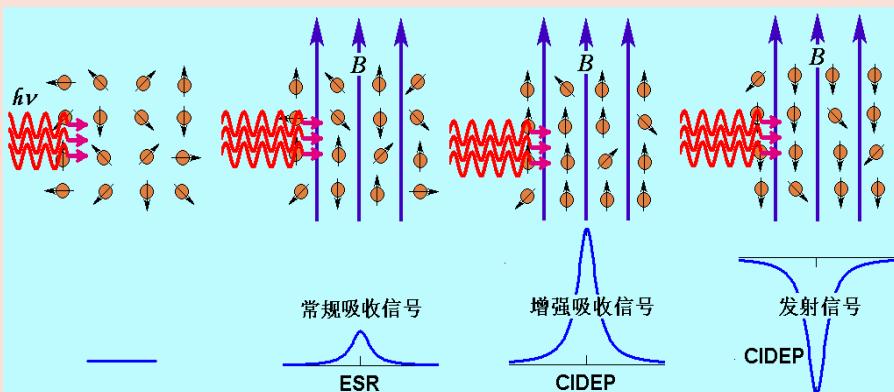




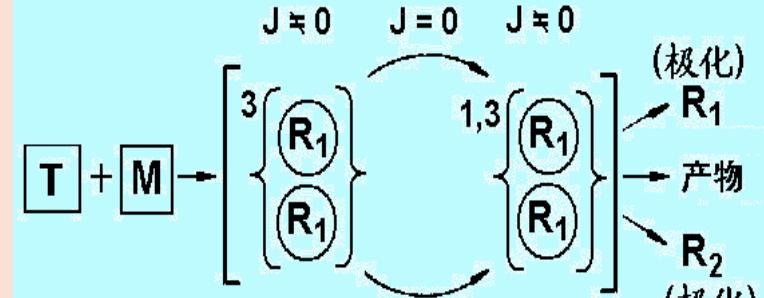
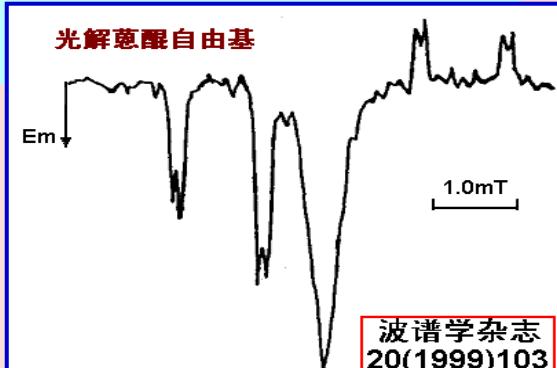
激光光解自由基TR-ESR研究 (2)

光解自由基有多种机理产生CIDEP, 最常见有三重态机理(TM)与自由基对机理(RPM)。此外, 当存在稳态自由基时, 三重态分子与稳定自由基结合产生三重态-二重态对极化; 在微复相体系中出现自旋相关自由基对极化。

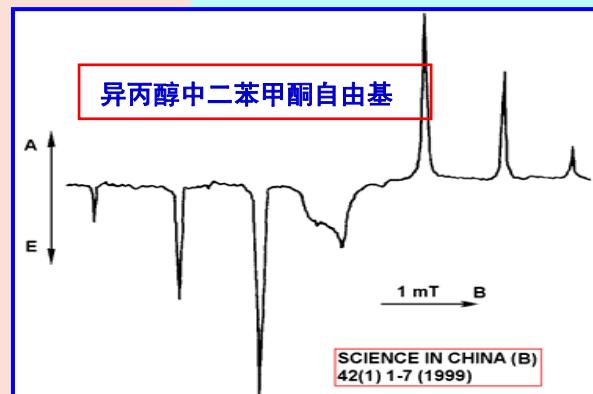
常规ESR与CIDEP比较示意图



TM 机理



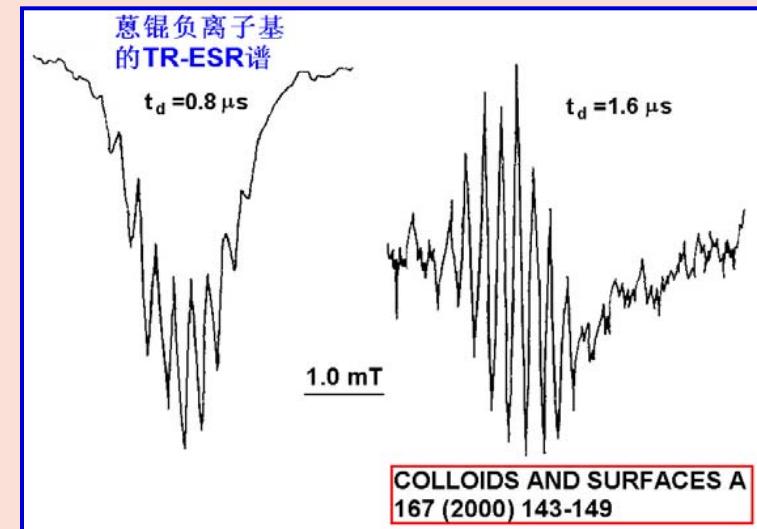
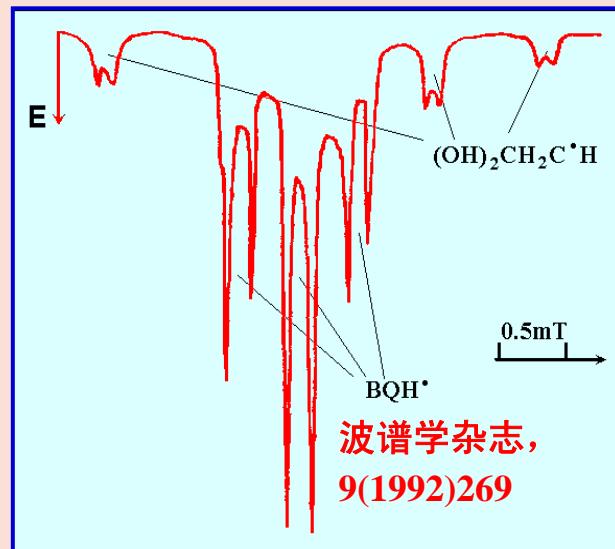
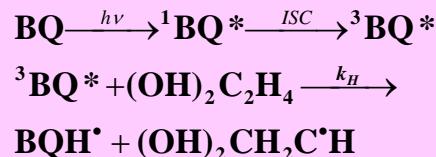
RPM 机理



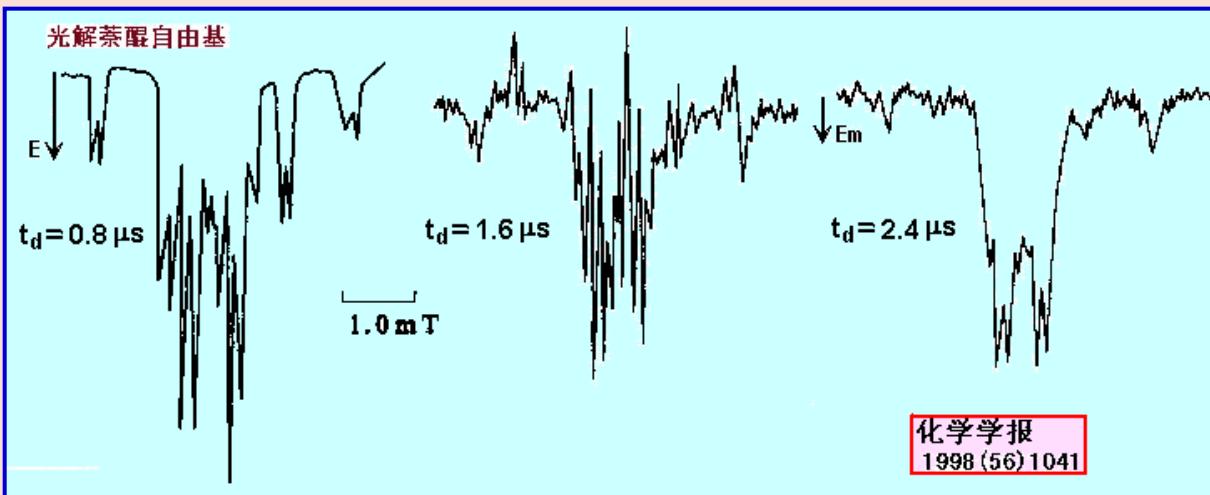


激光光解自由基 TR-ESR 研究 (3)

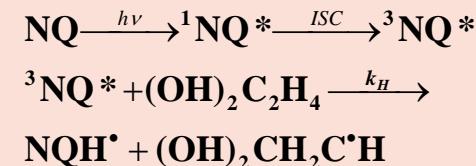
CIDEP指示了光物理与光化学过程。在紫外激光照射下，对苯醌/乙二醇体系中的光物理与光化学过程为



光解萘醌自由基



在萘醌/乙二醇体系中的光物理与光化学过程为





激光光解自由基 TR-ESR 研究 (4)

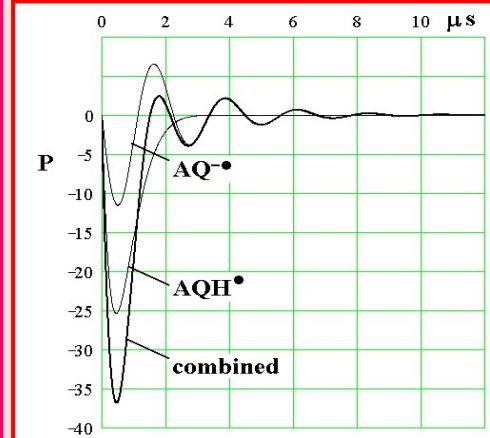
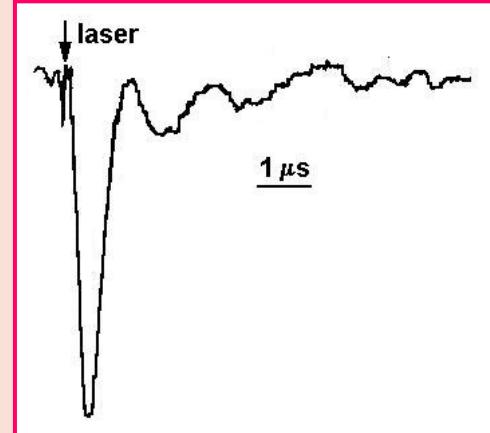
光解自由基谱线的强度比例于磁化矢量的y-分量，可近似写为

$$M_y(t) = -M_z(0) \exp(-at) (\sin(bt))$$

$$a = -(T_1 + T_2) / 2T_1 T_2$$

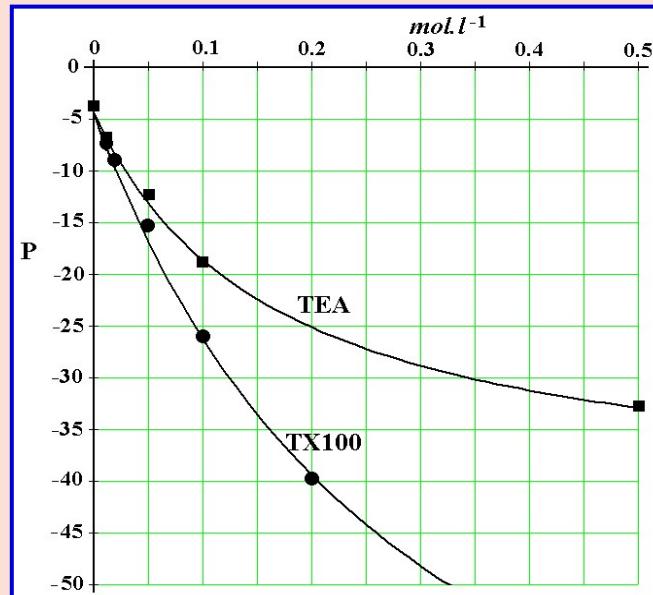
$$b = \sqrt{\omega_1^2 - [(T_1 - T_2) / 2T_1 T_2]^2}$$

通过对时间变化的测量与分析，可获得弛豫时间 T_1 与 T_2 的数据



蒽醌/乙二醇体系 CIDEP 信号的时间变化，左：实验曲线，右：模拟曲线

在蒽醌/乙二醇溶液中，蒽醌自由基的极化强度随添加表面活性剂 TX100 或三乙胺浓度(TEA) 的变化



从自由基极化强度 P_I 与浓度的关系可以计算极化三重态生成极化自由基的反应速率 k_H 或极化三重态的弛豫时间 3T_1 。

$$P_I = \frac{4}{3} + \left({}^3P_0 - \frac{4}{3} \right) \left(\frac{k_H [AQ]^3 T_1}{1 + k_H [AQ]^3 T_1} \right)$$

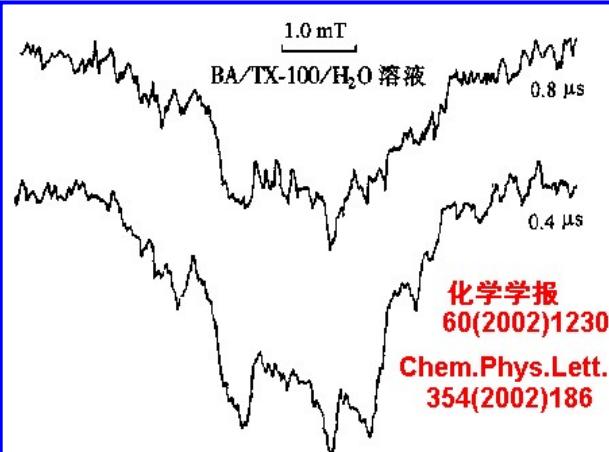
波谱学杂志, 9(1992)269
化学物理学报, 8(1995)410



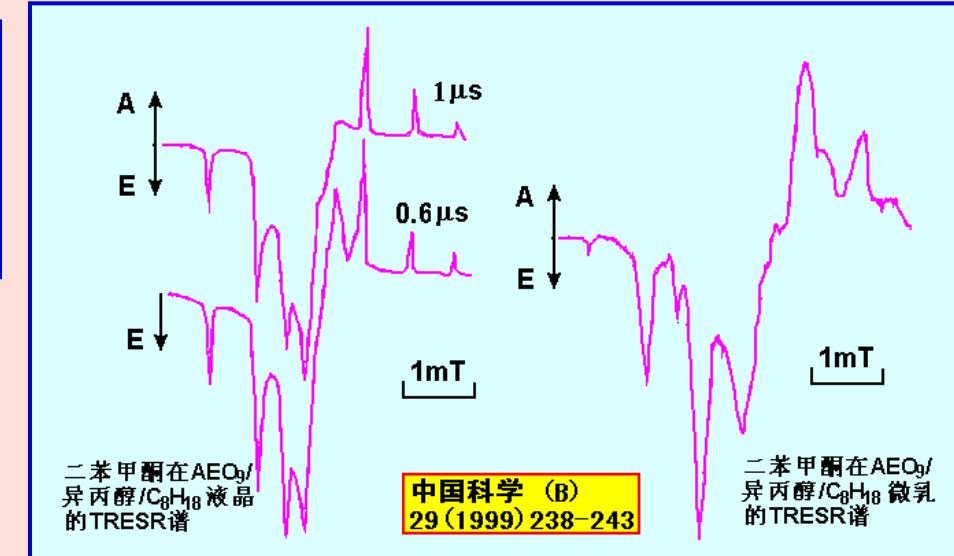
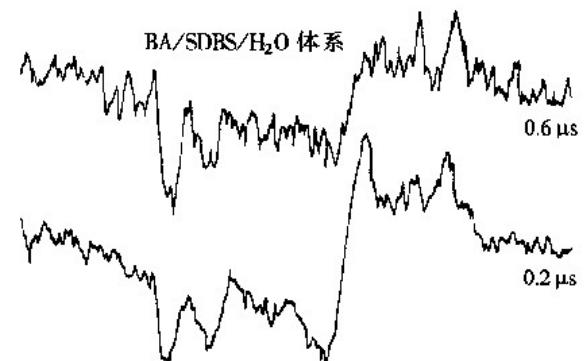
激光光解自由基 TR-ESR 研究 (5)

微复相体系中的 CIDEP

胶束、微乳、液晶等，是分子的有序组合体，这些体系起到边界作用，能有效延长中间态寿命，影响反应物反应途径与反应速率。

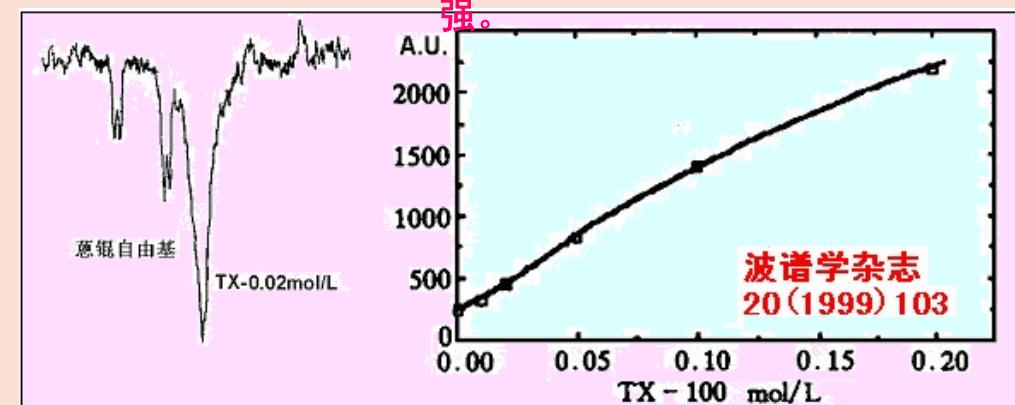


苯甲醛在 TX-100/H₂O 与 SDBS/H₂O 胶束中生成不同极化 α -羟基苄自由基



液晶中的自旋相关自由基对机理

随着溶液中表面活性剂浓度增加，蒽醌自由基信号强度快速增强。

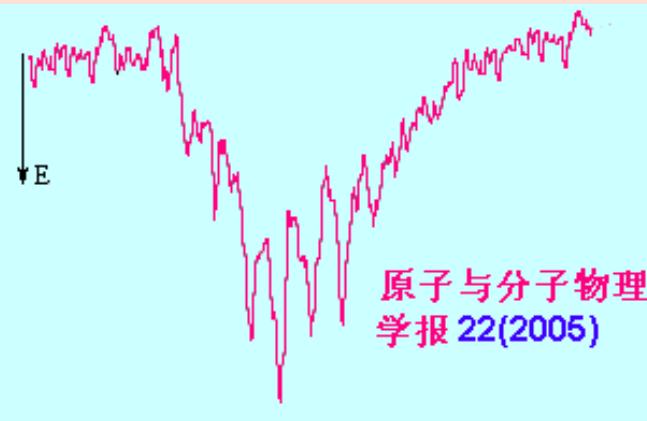




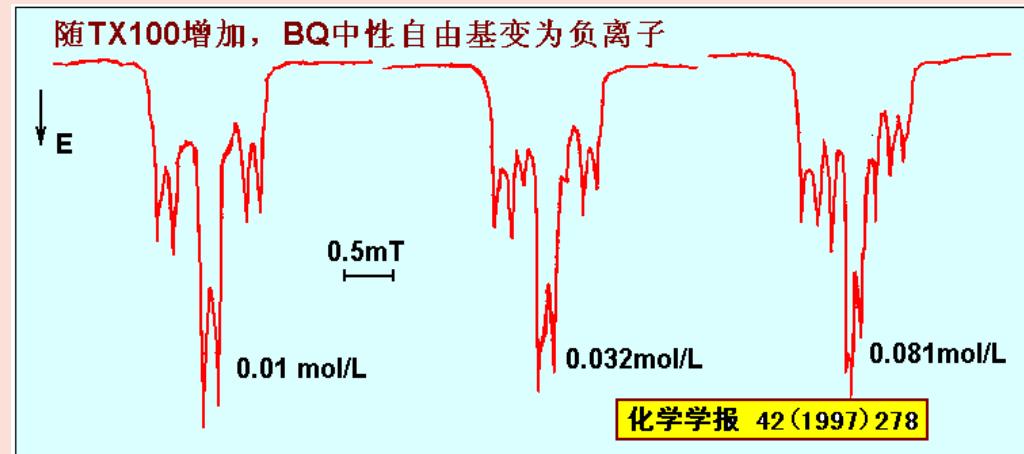
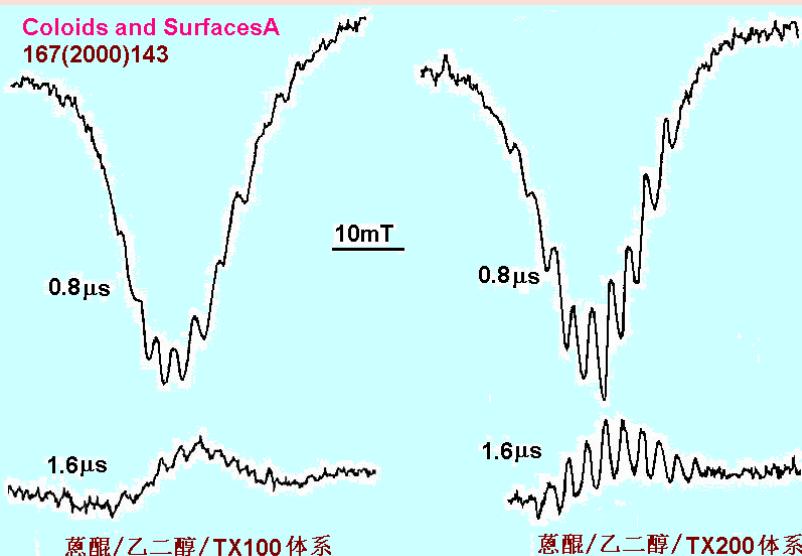
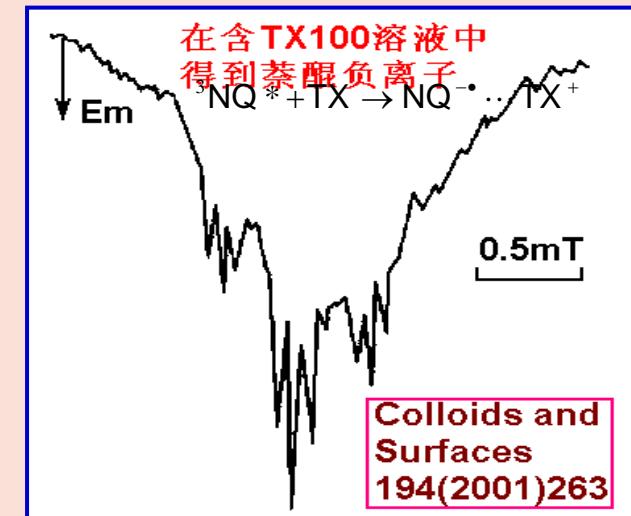
激光光解自由基 TR-ESR 研究 (6)

微复相体系中的 CIDEP

实验发现，在醌类分子的乙二醇溶液中，添加表面活性剂TX100(200)，可生成醌的负离子基。



杜醌/乙二醇/TX100体系





激光光解自由基 TR-ESR 研究 (7)

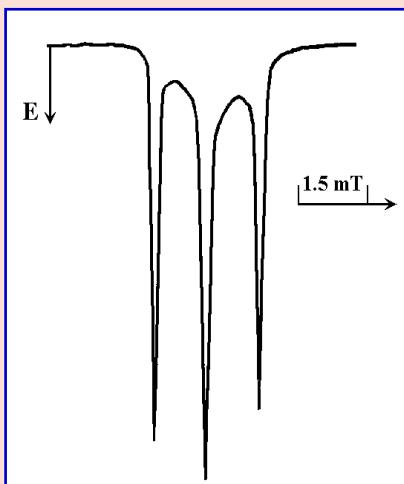
二重态/三重态对极化

光激发三重态与稳定自由基(二重态)

可形成络合物，并使稳态自由基产生
CIDEP (RTPM极化)。

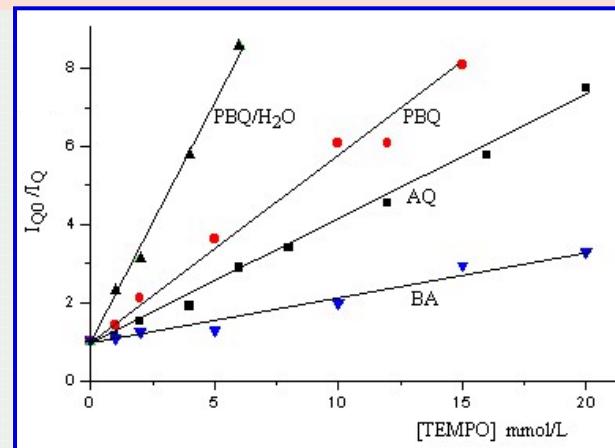
R-TPM极化

激光照射吩噻嗪/
氮氧自由基/乙二
醇溶液得到氮氧
自由基的发射谱。
科学通报
41(1996)1930



在同时有RTPM
与TM 体系中，两
种极化存在竞争，
从而获得有关反应
速率的常数。

Chin.J.Chem.
18(2000)684
物理化学学报,
18(2002)346



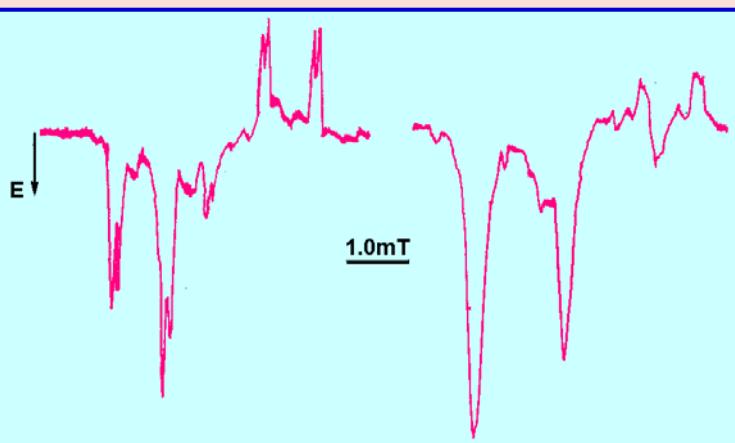
Chem. Phys.Lett.369(2003)579

Considering the interaction between
excited triplet and radical, based on
second-order perturbation and the motion
equation of density matrix, the polariza-
tion can be calculated. For DP-RTPM

$$P = -\frac{J\omega_0 D^2 t^4}{36} + \frac{8Am_I}{27}(1 - \cos 3Jt) + \frac{DAm_I J^2 t^4}{9}.$$

For QP-RTPM

$$P = \frac{J\omega_0 D^2 t^4}{72} - \frac{4Am_I J}{27}(1 - \cos 3Jt) - \frac{DAm_I J^2 t^4}{18}.$$



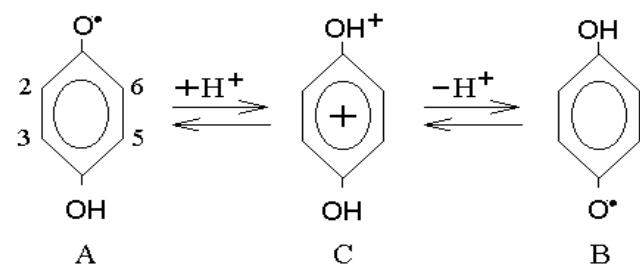
苯甲醛/氮氧自由
基/乙二醇中的R-
TPM (右)苯甲醛/
乙二醇RPM
原子与分子物理
学报
17(2000)613



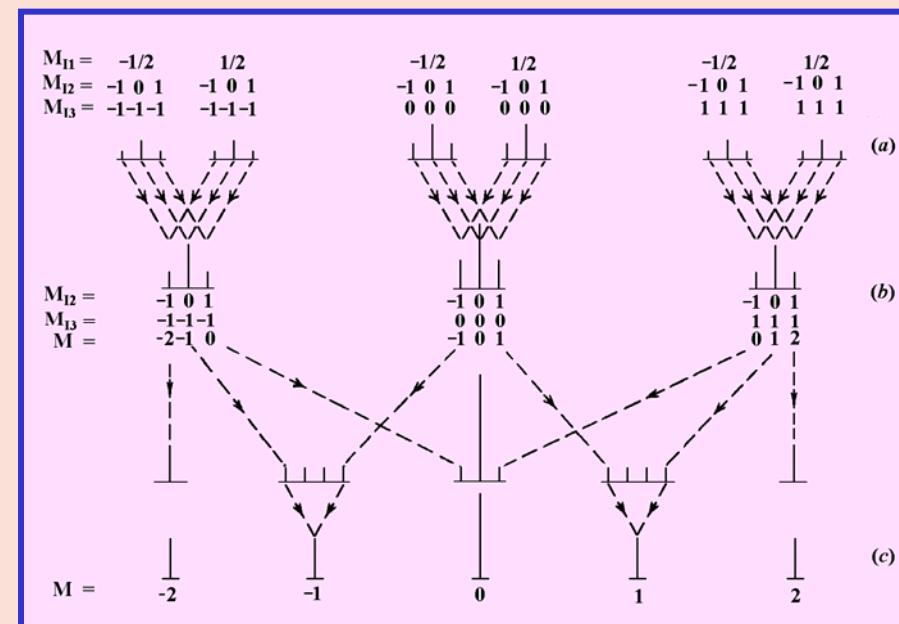
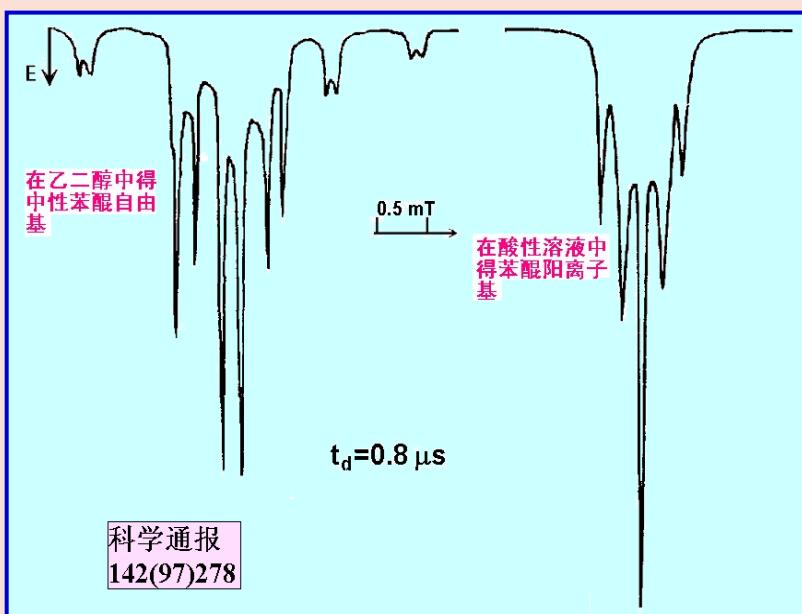
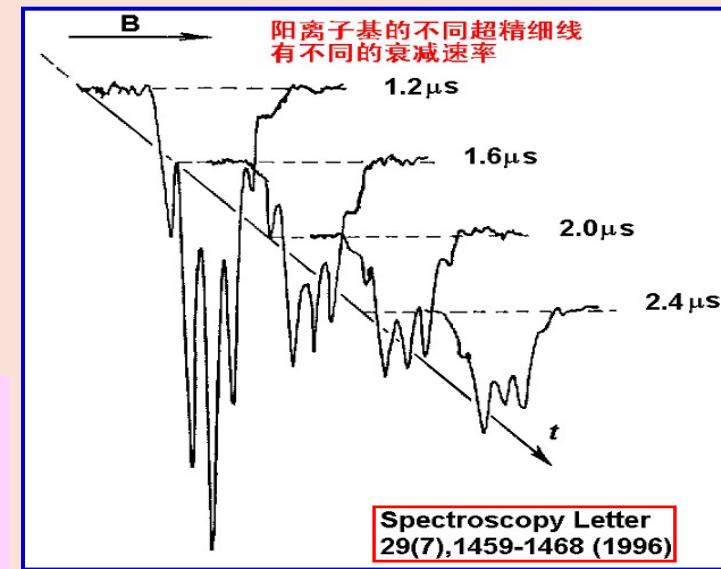
激光光解自由基 TR-ESR 研究 (8)

CIDEP中的质子交换

酸性溶液中对苯醌自由基的两种构型A与B通过C与质子发生交换



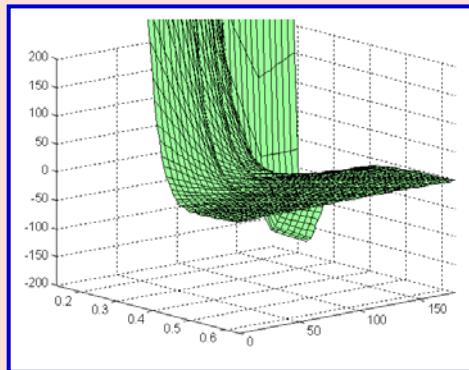
光解苯醌自由基的
TRESR谱线因质子
交换而发生的变化





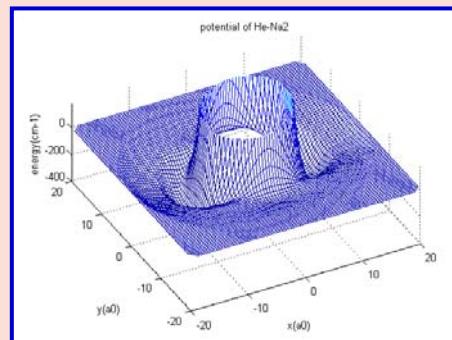
量子分子反应动力学研究 (1)

(1) 小分子的高精度势能面



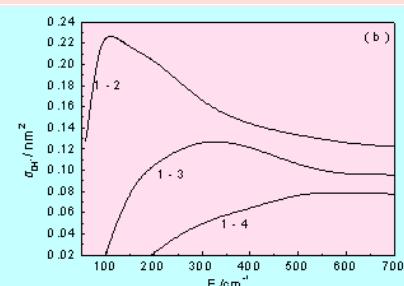
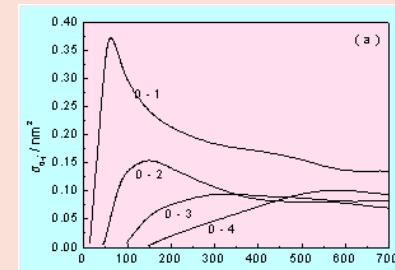
The 3D potential energy surface for He-LiH complex

应用量子理论研究原子分子的非反应性和反应性碰撞的微观机理



3D potential energy surface for He-Na₂ complex

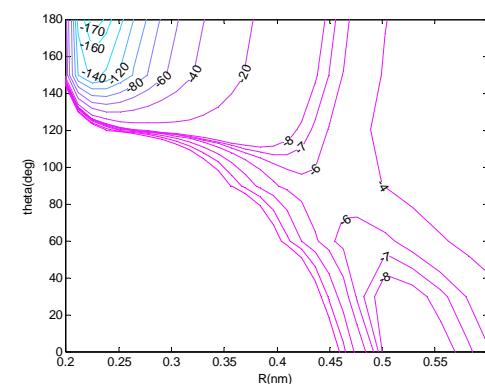
(2) 原子-双原子分子量子散射动力学 采用量子力学密耦和耦合态方法, 通过求解多通道耦合方程, 得到各种散射截面。



State-to-state inelastic integral cross sections at low collision energy
Each transition is marking the relevant curve for that process

He-LiH
体系

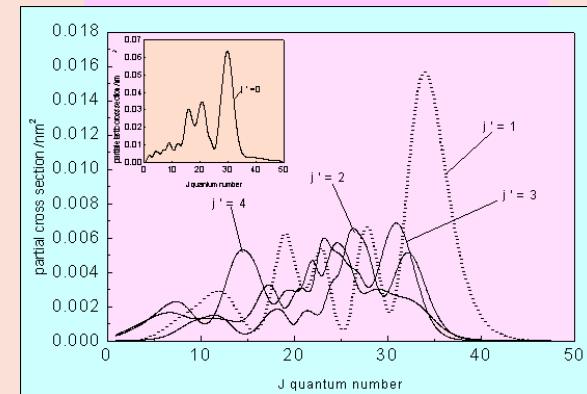
原子与分子物理学报 21 (2004) 406



Contour plots of the potentials for He-LiH



物理化学学报 21 (2005) 250



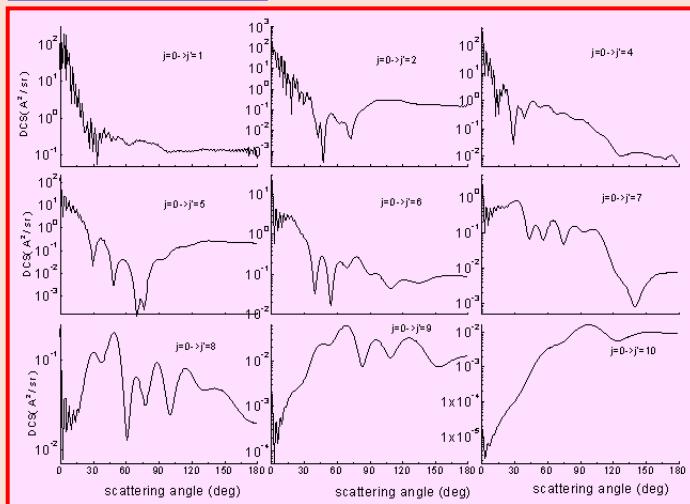
State-to-state partial cross sections for rotational excitation from to respectively



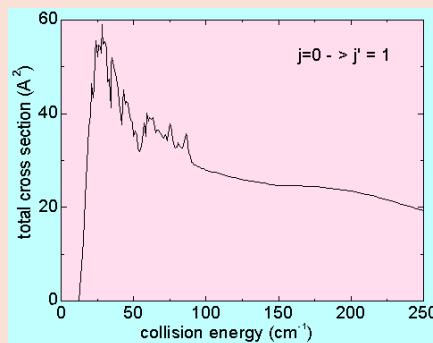
量子分子反应动力学研究 (2)

(2) 原子-双原子分子的量子散射动力学

Ne-LiH 体系

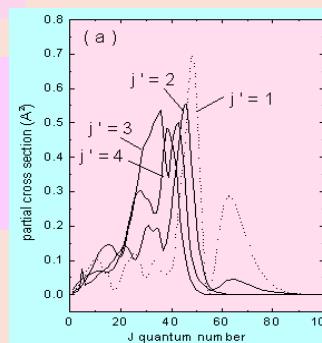


State-to-state differential cross sections for $\text{Ne}+\text{LiH}(=0)$ at a center of mass collision energy of 1000cm^{-1} .



The curve of total cross sections as functions of low collision energies for transition

Chem.
Phys.
303 (200
4) 309

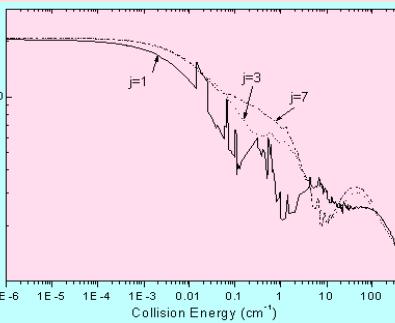
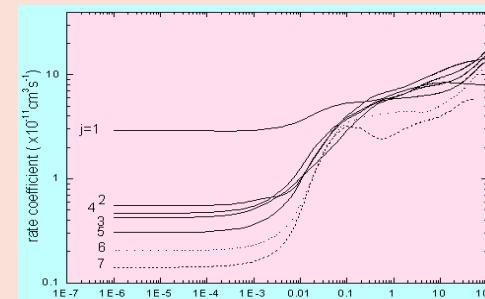


(a) State-to-state partial cross sections and (b) state-to-state total cross sections from initial state $=0$ to final state at collision energy 500cm^{-1} .

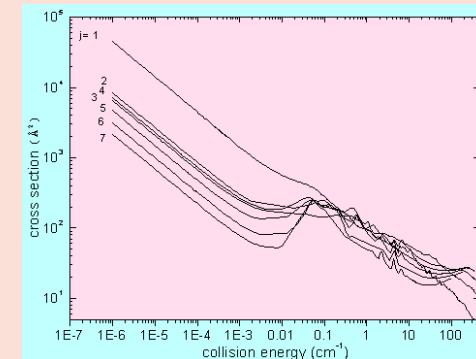
Ne-LiH 体系冷碰撞

Elastic cross section of $\text{LiH}(j=1,3,7)$ by collision with Ne as a function of the kinetic energy.

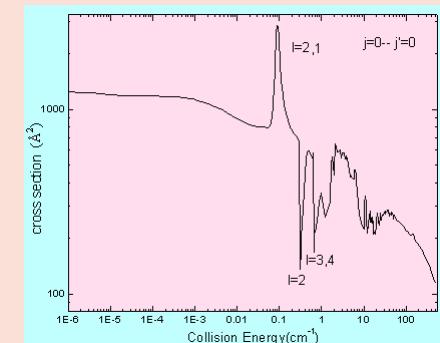
Rate coefficients for the quenching from $j=1,2,\dots,7$ levels of LiH in collisions with Ne as functions of temperature.



Total quenching cross sections for initial j from 1 to 7



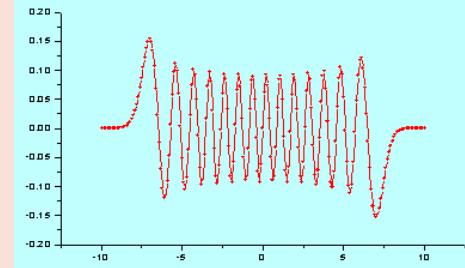
Elastic cross section of $\text{LiH}(j=0)$ by collision with Ne as a function of the kinetic energy.





量子分子反应动力学研究 (3)

(3) 弱相互作用complex光谱

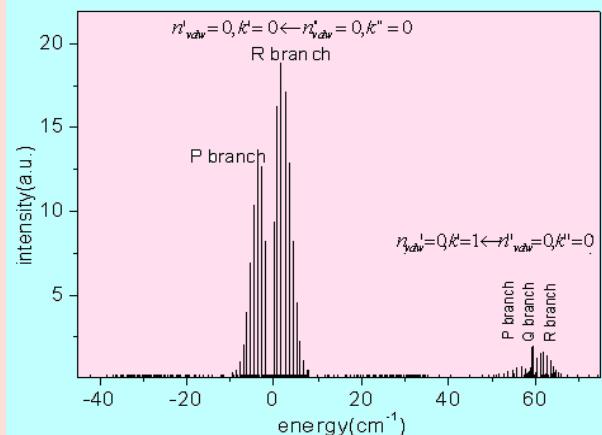


Wavefunction for $v=25$ of Morse potential as tests.

Ne-LiH complex 光谱

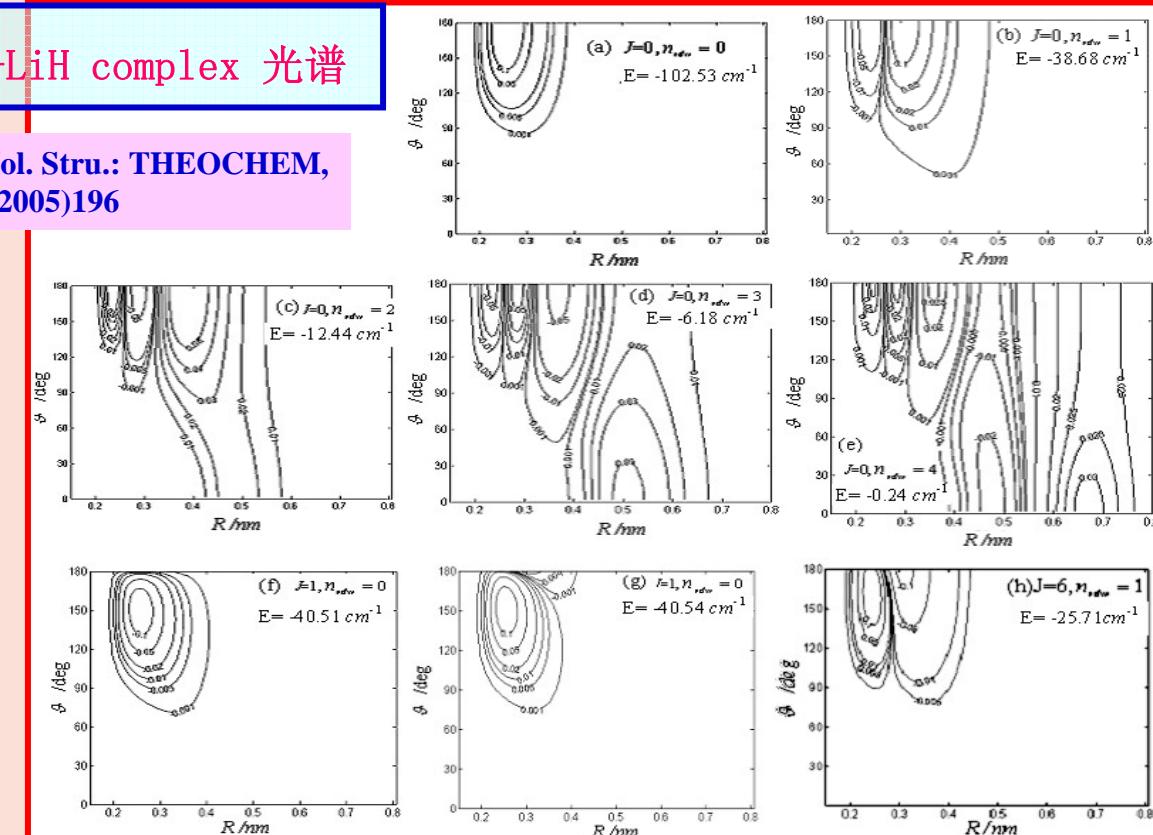
J. Mol. Stru.: THEOCHEM,
724(2005)196

原子与分子物理学报,
19(2002)341;
19(2002)522



Infrared absorption spectrum calculated at 5K. $\nu_{LiH} = 1 \leftarrow 0$

计算方法 用离散位置基矢为连续位置基矢近似, 构建分立位置表象。在此表象中, 哈密顿算符矩阵具有对角占优、带状稀疏, 有特别简单的解析表达式。



Contours for wave functions of all the five vibrational levels in $J=0$: (a)–(e); two asymmetry splitting levels with $K=1$ in $J=1$: (f), (g) and the second level in $J=6$: (h), respectively.



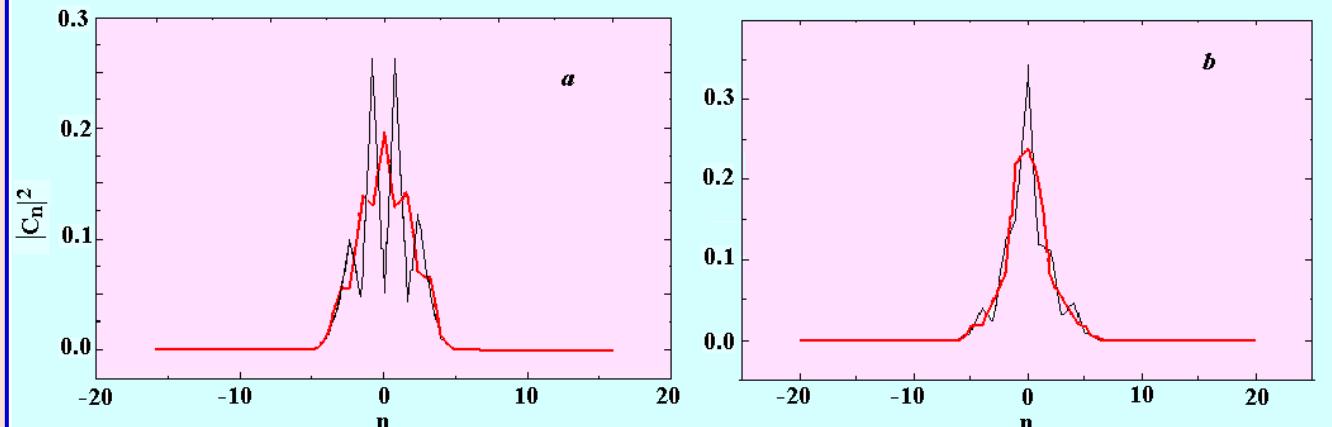
量子系统中的非线性动力学 (1)

量子混沌

以非周期性激励的非线性量子系统模型，研究冷原子在光场中的种种行为。发现经典混沌的量子系统中，存在混沌扩散的量子抑制-量子局域。

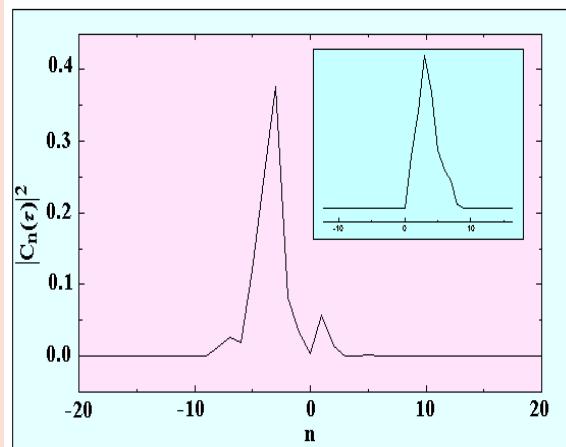
原子与分子物理学报
18(2001)35
16(1999)602

$$ik\dot{C}_n(t) = \frac{n^2 k^2}{2} C_n(t) - \frac{1}{2} K(1+m \cos \Omega \tau) [e^{i\lambda \sin \tau} C_{n+1}(t) + e^{-i\lambda \sin \tau} C_{n-1}(t)]$$

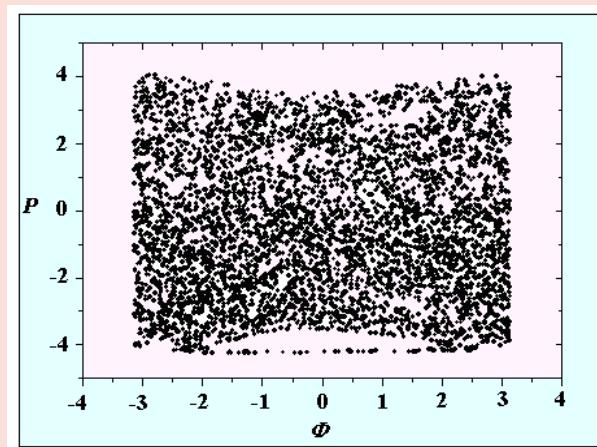


参数激励单摆的量子局域布居分布

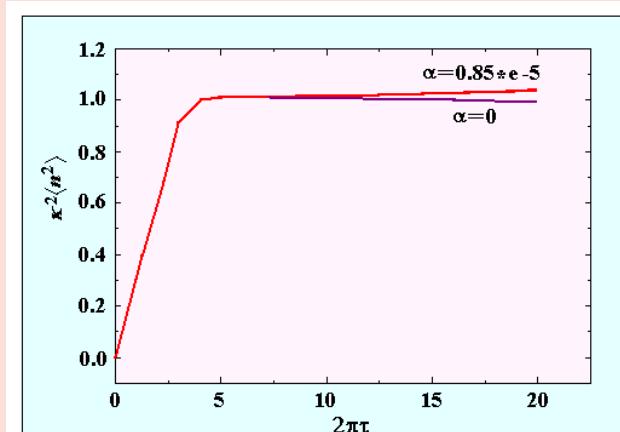
物理学报 48(1999)2015
49(2000)670



二能级原子布居分布，
(a) $\Omega=1.3247$; (b) $\Omega=1$



经典情况的庞卡莱截面



系统能量变化 $\beta=2.4, K=0.5$



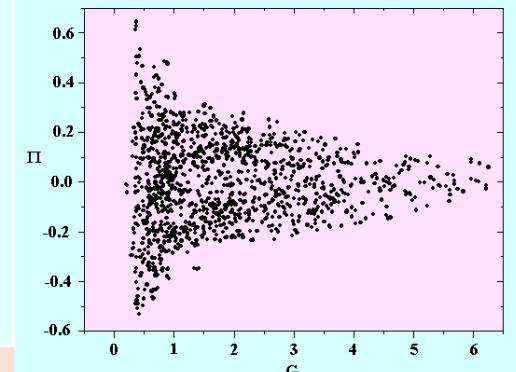
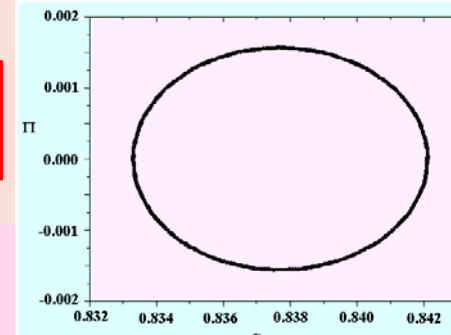
量子系统中的非线性动力学 (2)

量子相干性

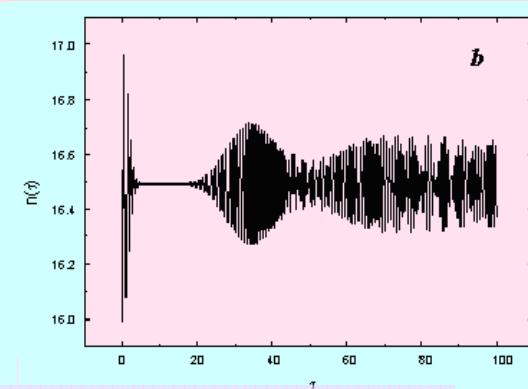
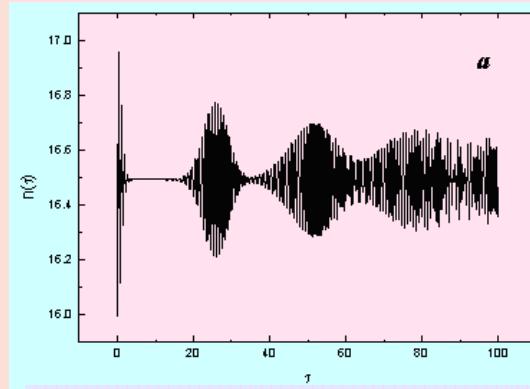
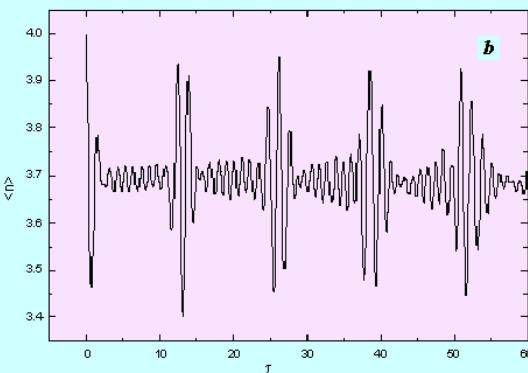
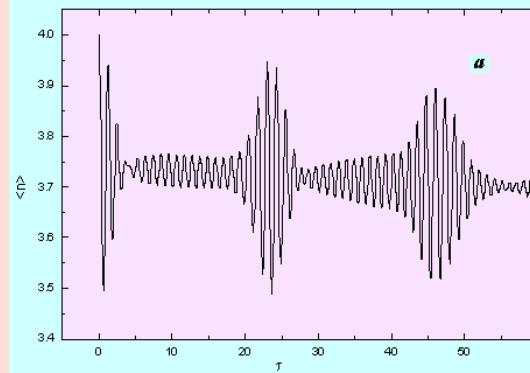
发现在经典周期区平均光子数呈规则的崩塌—回复式变化，而在混沌区崩塌—回复现象被抑制。

$$n(t) = \bar{n} + \sum_0^{\infty} P_n \frac{\beta_n^2}{\delta_n^2} \sin^2(\delta_n t)$$

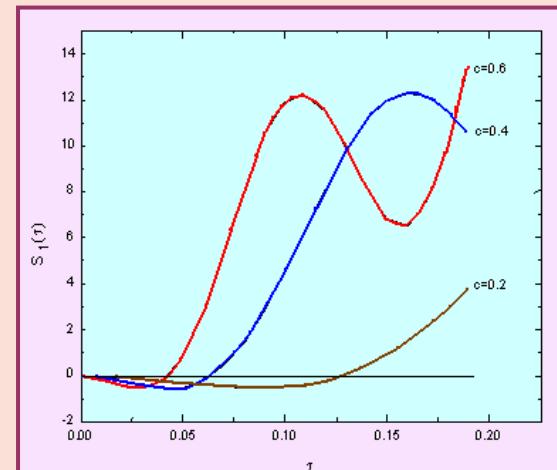
捕陷院子平均能量随时间变化 $G_1=0.3, \alpha=2$, (a) $\mu=0.135$,
(b) $\mu=0.24$



在G-P空间中的庞加莱截面, $k=0.36$,
 $\kappa_0=0.025$ (a) $\lambda=0.001$, (b) $\lambda=0.95$



离子平均能量随时间变化 $\eta=0.1, \alpha=4, c=0$, a-无高阶项, b-无高阶项



压缩函数随时间变化 $\eta=0.1, \alpha=4$

物理学报 49(2000)875
原子与分子物理学报
17(2000)283, 18(2001)313, 18(2001)410,
20(2003)114, 20(2003)549



量子系统中的非线性动力学 (3)

量子相干性

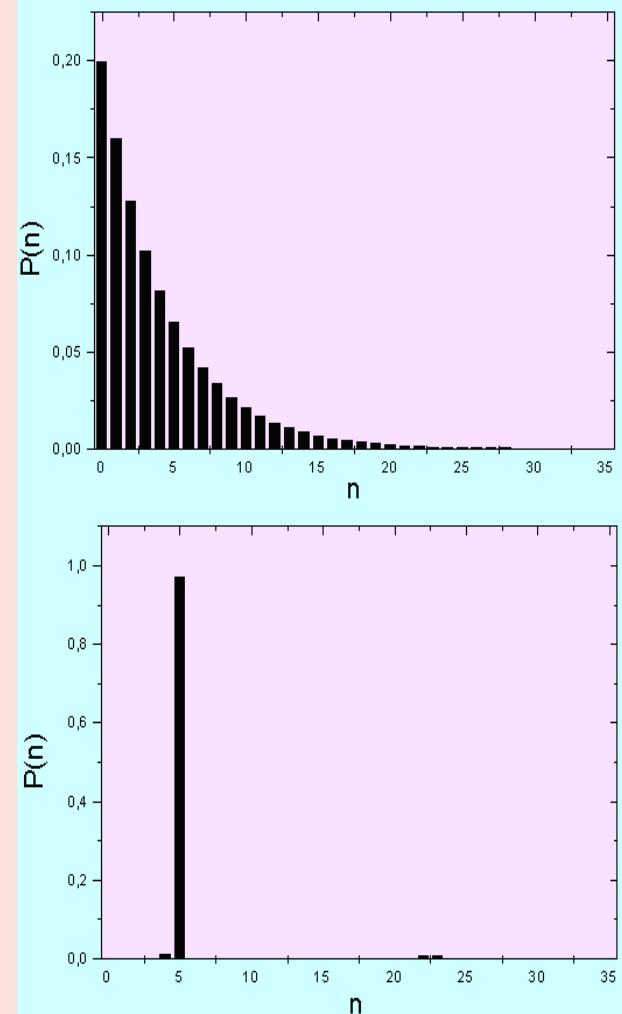
单原子与单模光场相互作用，当光场初始处于Fock态，原子布居数呈精确周期振荡；当光场初始处于相干态，原子响应为崩塌-回复现象。

基于三束驻波场的Raman激发，提出一种新的囚禁离子振动Fock态的制备方法。首先交替应用下边带和载频激发，经过几个循环之后，离子处在一系列特殊的振动态上；应用上边带和载频激发，经过几个循环之后，离子将处在待制备的振动态上

原子与分子物理学报
20(2003)1

提出了基于消自由哈密顿技术 (free-Hamiltonian-elimination) 和宇称反演 (parity-kick) 技术的新方法，处理二态量子系统由于振幅衰减导致退量子相干控制，可以使量子系统与环境完全去耦。

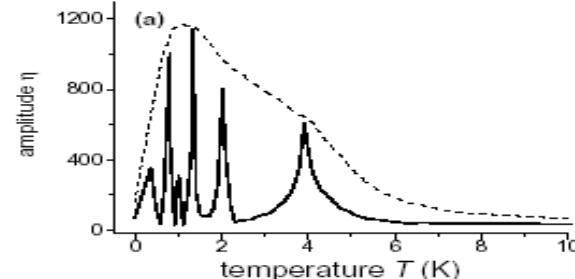
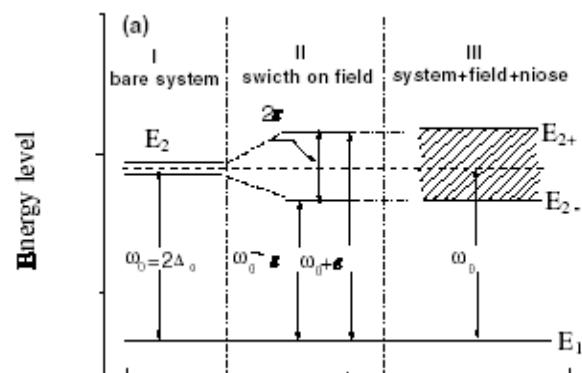
Commun. Theor. Phys., 24(2004),539



量子隧穿效应--量子随机多重共振 (QSMR)

耗散的两能级量子体系, 量子噪声可将被外场分裂的两个能级重新简并。同时发现在极低温条件下其能级功率谱峰值随温度呈显多个极大值。

$$\hat{H} = -\hbar\Delta_0\hat{\sigma}_x + \sum_i \hbar\omega_i a_i a_i^\dagger + \sum_i s_0 k(a_i + a_i^\dagger)\hat{\sigma}_z + V_0 \cos(\omega t)\hat{\sigma}_z$$



Chem.Phys.Lett., 345(2001) 282

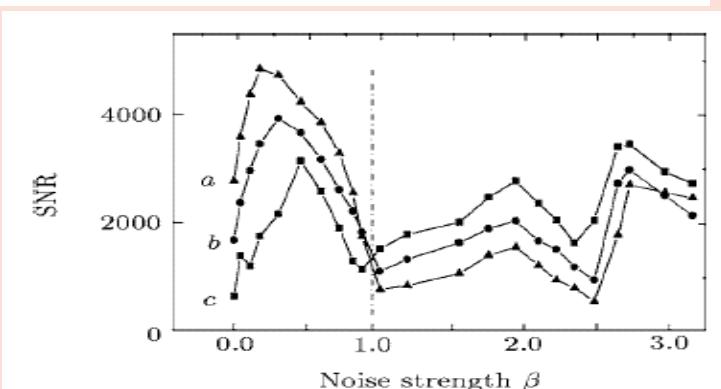
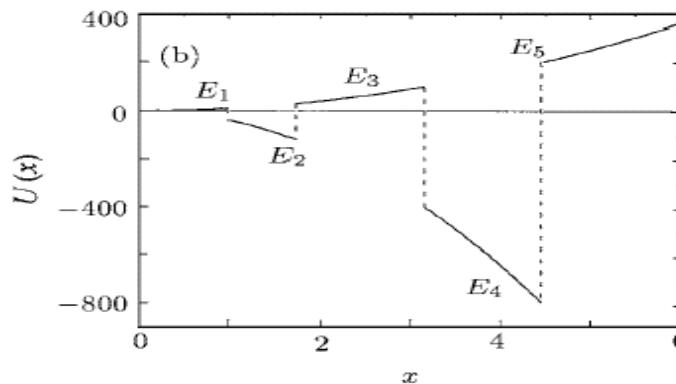
在量子哈密顿体系中考虑温度波动对双势阱之间距离 S_0 的影响

简并的双能级(I)被外场劈裂(II)考虑噪声后, 使两能级混合为一个较宽区域的单能级(III)。

在极低温度区域($T < 5K$), 能级功率谱幅度随温度变化呈现多个峰值, 表明由于存在量子隧穿效应而产生的量子随机多重共振现象 (quantum multiple stochastic resonance--QMSR)。

多能级体系噪声动力学—随机多重共振 (SMR)

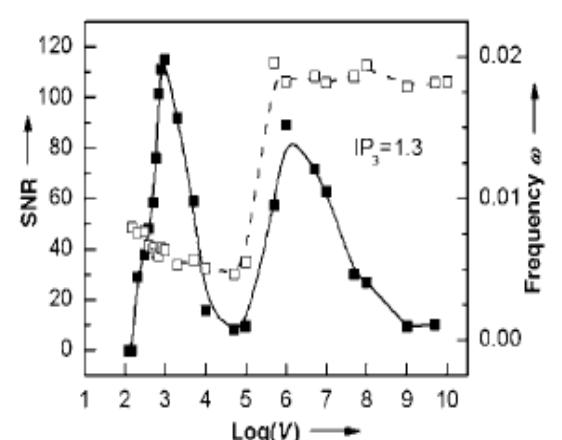
利用VGR多能级模型, 考虑高斯噪声的影响, 发现体系输出信噪比随噪声强度呈现多个极大值。



随体系变量 x 变化的能级图(上图); 信噪比 SNR 随噪声强度变化有多个峰值出现, 表明产生了多重随机共振 (SMR)。 Chin.Phys.Lett., 18(2001)870

(一) 体系内涨落动力学—体系尺度双共振

由于单个细胞处于微观和宏观之间的介观区域，其内部进行的一系列生化反应要受到内涨落等各种随机因素的影响，研究首次发现内涨落的强度与体系尺度有关，胞内钙离子振荡随体系大小的变化可呈现两个极大值——体系尺度双重共振（SSBR）。



单个细胞体系

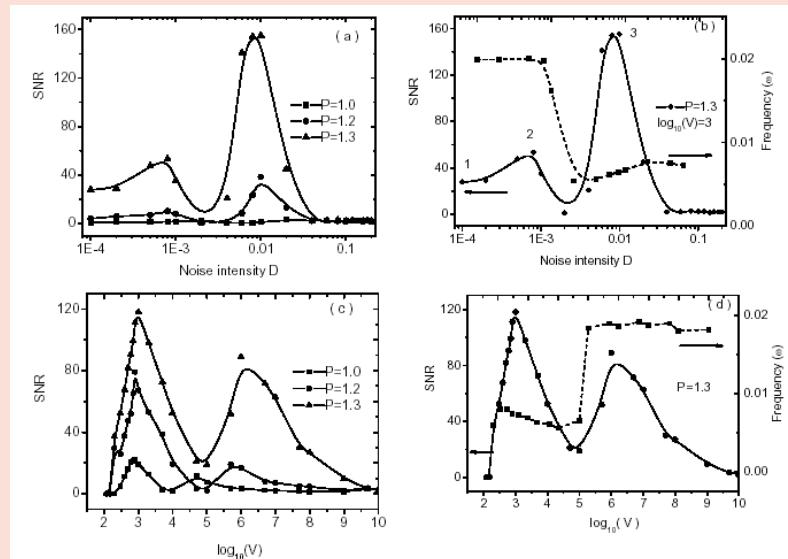
方法：写出钙离子参与的各步基元反应，采用随机模拟方法，对朗之万方程进行数值模拟。

输出信号的信噪比SNR随体系尺度变化呈现两个极大值—体系尺度双重共振，同时对应的有两个中心振荡频率，表明体系对不同信号的响应具有选择性。特别地第一峰对应的体积值与细胞实际大小相吻合，说明细胞响应外界不同刺激时具有鲁棒性。（Robustness）

ChemPhysChem., 5 (2004) 1041

(二) 环境外噪声动力学—随机双重共振

考察环境外噪声对单个细胞内钙离子振荡信号的影响，发现体系可在两个不同的噪声强度下对外界刺激做出响应—随机双重共振。并将此结果与该体系下受到内在涨落的作用结果相比较。

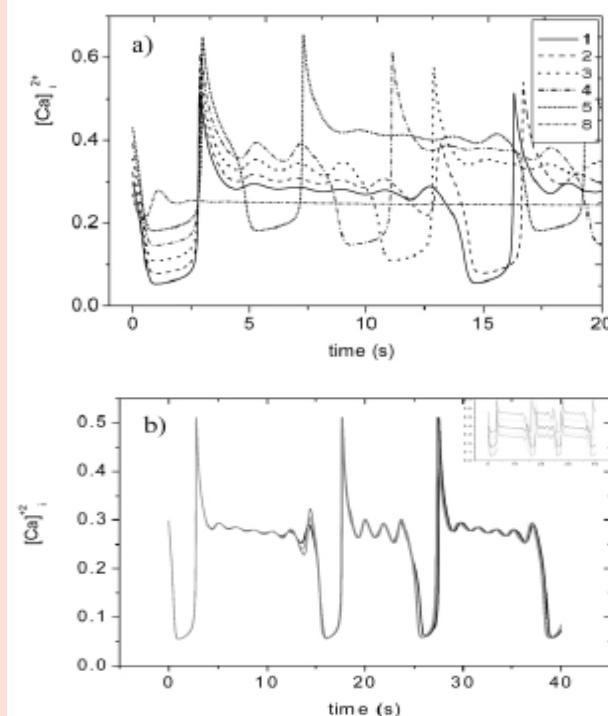


以肝细胞内钙离子振荡为例，发现外噪声（上行）产生的结果与内噪声（下行）作用效果相似。表明体系内外环境中的各种扰动对体系的动力学行为都有积极的调控作用。细胞自觉利用它们来选择和调节生命信息过程。

Science in China Ser.B Chem., 48 (2005) 11

(三) 多细胞环境噪声动力学—随机共振

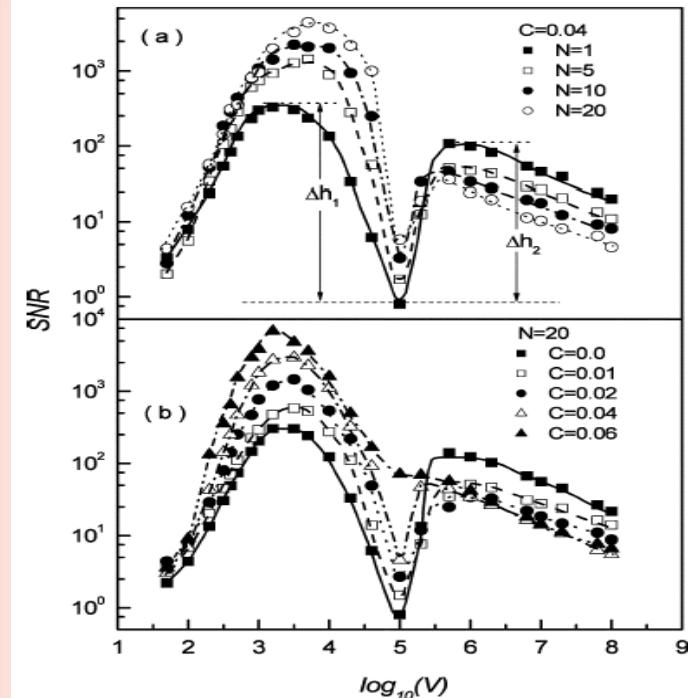
以细胞内钙离子结合蛋白的结合与分解速率受环境噪声的调控作用为例,发现当多个细胞耦合时,噪声、非线性体系和耦合三者共同作用可以产生同步振荡现象,从而调节细胞中的生命信息。



耦合链中各个细胞未考虑噪声时的初始振荡状态是混乱无序的(上图)。下图中加上适当噪声时可以产生振荡同步现象。表明噪声的积极调控作用 **Biophys.Chem.**, 94 (2001) 201

(四) 耦合体系噪声动力学—耦合增强效应

耦合的细胞体系中考虑内涨落对钙离子振荡信号的影响,发现耦合强度C、耦合链长度N以及内在噪声的相互作用,对体系的输出信号有积极的协同增强作用。

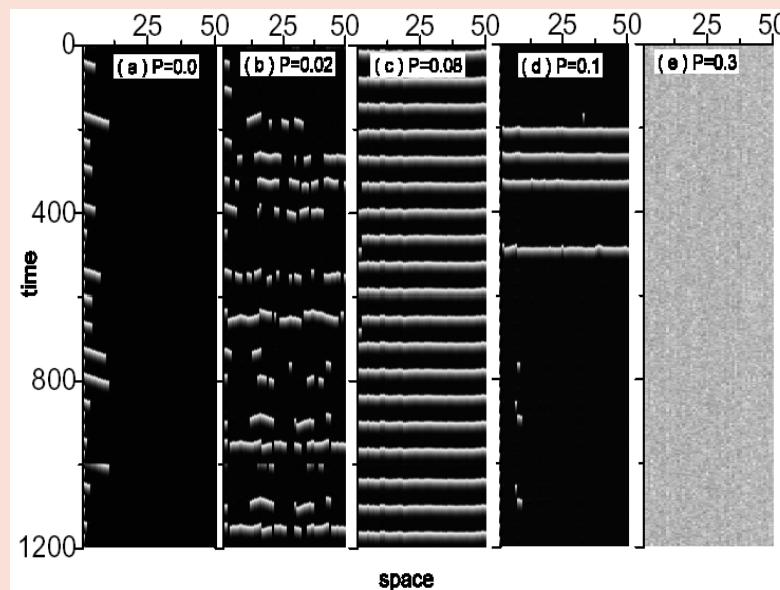


整个细胞链中钙离子信号的信噪比随耦合链的增加(上图)或耦合强度的增强而增大,表明产生了耦合增强效应。

Phys.Chem.Chem.Phys., 7 (2005) 2225

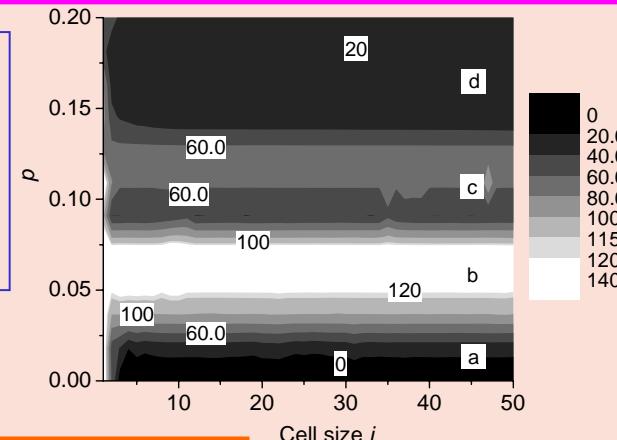
(四) 时空复杂体系动力学—长程关联效应

在空间耦合的细胞体系中,发现耦合强度、随机联接分数等拓扑结构的演化可以极大的增强细胞之间的钙离子信号的传播能力,同时也可以使整个体系的钙离子的振荡有序性得到加强。

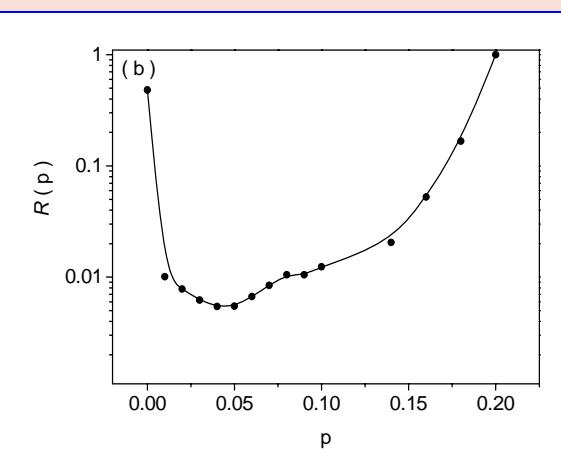


细胞链中最后一个单元内钙离子振荡信号在5个不同的随机分数下对应的典型的时间序列,在某一分数下 $p=0.05$ 体系的传播能力最好,有序程度最佳。

时 空
耦合体系
方法: 用多个细胞单元构建一个时空网络, 考察该类体系整体拓扑结构的随机演化对体系中钙离子振荡信息动力学行为的影响, 对朗之万方程进行随机的模拟。



整个细胞链上50个细胞所对应的钙离子振荡的尖峰数目随所加的随机边数变化的分布的灰度图。黑白两色表示细胞被激发的程度。



整个体系有序程度 $R(p)$ 随不同随机分数的变化关系图