

自然杂志

ZIRAN ZAZHI 1978



1 卷 2 期



目 录

研究通信	82
稀土催化剂研究取得新进展(中国科学技术大学近代化学系) 低 Mach 数流动的数值计算(郭本瑜) 一种新的强子结构袋模型(朱 伟 张民生 陆继宗 冯承文 殷鹏程) 中子星的中微子回旋辐射(罗辽复 陆 垓 方励之) 线性模型误差方差估计的强相合性(陈希孺) 磁性材料的新成就(北京钢铁学院金属物理教研室)	
医学昆虫学及其新进展	柳支英 高巨真 87
激光化学	秦启宗 94
海岸与河口学研究的发展趋势	陈吉余 99
谈谈应用数学的作用	林家翘原著 陈以鸿译 103
理论物理与天体物理间的渗透	方励之 曲钦岳 107
穆斯堡尔谱学	夏元复 110
外逸电子	马圣驯 朱希恺 115
赤潮生物研究——海洋浮游生物学的新动向之一	郑 重 118
陆羽《茶经》浅介	庄晚芳 122
气象卫星	海 米 123
人造卫星太阳能发电站	洪健军 126
眼镜王蛇捕食的观察	宗 愉 马积藩 朱宝云 文 宗志新 陈龙小 摄影 128
自然界探索 雪人	石 平 周国兴 129
电子隧道和超导性	I. 贾埃佛原著 童碧寒译 131
类星体给封闭宇宙提供了更多的证据	江涛原著 普思译 137
心脏里的一枚针从哪里来的?	仲伟国 138
自然之谜 μ 子之谜	汤家镛 139
自然信息	140
常温常压下合成氨获得初步突破 量子效应可以看见 伽玛激光的新突破	
He ³ 可能是第一种铁磁性液体 用扩散涂层法制备新的催化剂 银河系有四条旋臂	
闪电新学说 动物细胞翻译植物细胞的 mRNA 引人注目的c抗原e抗体系 左旋咪唑延缓癌症复发	
编后	144
封二、封三 科学珍影——气象卫星摄影	季弗雨供稿

稀土催化剂研究 取得新进展

中国科学技术大学近代化学系

为充分利用我国丰产的稀土资源，代替贵金属铂、钯等，我们研制了具有钙钛矿结构的稀土催化剂，作为汽车尾气净化的一氧化碳氧化催化剂。我们制备了若干种催化剂，并与铂催化剂进行了比较，反应装置为流动反应体系，反应条件为催化剂1毫升(20日~30日)，空速4500时⁻¹，气体组份：CO—0.49%，O₂—14.9%，CO₂—0.01%，N₂—84.6%。催化剂活性评价部分结果如下：

催化剂 编号	组 成	转化率为下列百分数时 的反应温度 (°C)				
		10%	20%	50%	80%	90%
04 B	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	131	149	173	186	200
02 B	La _{0.7} Ba _{0.3} MnO ₃	140	155	186	206	218
	Pt 载体	153	172	189	192	194
05	La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	143	164	207	233	242
03 B	La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	149	168	196	218	230

这种催化剂经高温焙烧，X光衍射分析表明为晶型良好的钙钛矿结构，机械强度甚好。由表中可见几种催化剂(特别是04 B)的活性，在转化率低时，都优于铂催化剂；在转化率高时与铂接近，但成本比铂低得多。催化剂性能与国外同类品种催化剂水平相当。

在评价催化剂的同时，应用X光衍射分析、差热分析及比表面测定等对晶体结构、焙烧过程中物相及表面大小的变化等进行了分析，并初步探讨了稀土催化剂组成、结构与性能的关系。(1978年1月14日)

低 Mach 数流动的 数值计算

郭本瑜

(上海科学技术大学)

低 Mach 数流的计算方法应用很广，但它的计算格式的误差估计没有解决。本文推广了[4]中的方法，给出计算格式和误差估计。

R 表示 n 维空间 (x_1, x_2, \dots, x_n) 中的开区域， U 是

速度，其分量是 $U^{(i)} (1 \leq i \leq n)$ ， P 是压力与密度之比。粘性系数 $\nu_1 \geq \nu(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \geq \nu_0 \geq 0$ ，低 Mach 数流动满足方程组^[1]

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial t} + (U \cdot \nabla)U - (\nabla \cdot \nu \nabla)U + \nabla P = f_1, \\ \frac{\partial P}{\partial t} + (U \cdot \nabla)P = 0. \end{cases} \quad (1)$$

h 表示 x_j 方向的网格步长，网格点 Q 的坐标是 $x_j = k_j(Q)h$ ， $k_j(Q)$ 是整数， R_h 是网格内点的集合， τ 表示 t 方向步长， $\lambda = \tau h^{-2}$ 。 $w(Q, k)$ 表示网格函数 w 在 $k\tau$ 时刻， Q 位置的值，简记为 $w(Q)$ ， $w(k)$ 或 w ，其分量是 $w^{(i)}$ 。 $u_{x_j}, w_{x_j}, u_{x_j}$ 分别表示 x_j 方向的向前、向后和中心差商。 $\Delta^v w = \frac{1}{2} (\nu w_{x_j})_{x_j} + \frac{1}{2} (\nu w_{x_j})_{x_j}$ ，

$$\Delta^v w = \sum_{j=1}^n \Delta^v_{x_j} w, \quad \text{内积} (w, v) = \sum_{Q \in R_h} h^n w(Q) v(Q), \quad \|w\|^2 = (w, w), \quad \|w\|_v^2 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (\|\sqrt{\nu} w_{x_j}\|^2 + \|\sqrt{\nu} w_{x_j}\|^2),$$

$$d_{x_j}^{(\alpha)} (v, w) = \alpha w^{(j)} v_{x_j} + (1 - \alpha) (v w^{(j)})_{x_j}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1,$$

$$d^{(\alpha)} (v, w) = \sum_{j=1}^n d_{x_j}^{(\alpha)} (v, w),$$

$$G(p) = (p_{x_1}, \dots, p_{x_n})^T.$$

设参数 $0 \leq \delta \leq 1, 0 \leq \sigma \leq 1$ ，则计算(1)的一类差分格式是

$$\begin{cases} L_1(u, p) = \bar{u}_i + d^{(\alpha)}(u + \delta \tau u_t, u) - \Delta^v (u + \sigma \tau u_t) + G(p) = f_1, \\ L_2(u, p) = \bar{p}_i + d^{(\beta)}(p + \delta \tau p_t, u) = f_2 = 0. \end{cases} \quad (2)$$

为方便计，设诸函数在 x_j 方向具有周期 L_j ， $R_h = \{Q | 0 \leq k_j(Q) \leq L_j h^{-1} - 1, L_j h^{-1}$ 是正整数， $1 \leq j \leq n\}$ 。 $\bar{u}, \bar{p}, \bar{f}_i$ 分别表示 u, p, f_i 的计算误差，从而

$$\tilde{L}_i = L_i(u + \bar{u}, p + \bar{p}) - L_i(u, p) = \bar{f}_i, \quad i = 1, 2,$$

又用 L, M, N, M_i 表示与 h, τ 无关的常数， α 是任意正数， m, s 是待定正数。条件 (σ, λ) 表示 $\sigma \geq \frac{1}{2}$ 或 $\lambda < (2\nu_1)^{-1} (1 - 2\sigma)^{-1}$ ，条件 $(\sigma, \lambda, \delta)$ 表示不仅满足条件 (σ, λ) ，而且当 $\sigma > \frac{1}{2}$ 时， $\delta \geq \sigma (2\sigma - 1)^{-1}$ ，否则 $\delta \geq [4n\lambda\nu\sigma + 1][2 + 4\lambda n\nu(2\sigma - 1)]^{-1}$ 。又记 $\rho(\bar{u}, \bar{p}, \bar{f}_i, \bar{f}_2, k) = \|\bar{u}(k)\|^2 + \|\bar{p}(k)\|^2 + \tau \sum_{j=0}^{k-1} \sum_{i=1}^2 \|\bar{f}_i(j)\|^2$ ， $\tilde{E}(\bar{u}, \bar{p}, k) = \|\bar{u}(k)\|^2 + \|\bar{p}(k)\|^2 + \tau \sum_{j=0}^{k-1} \|\bar{u}(j)\|^2$ 。

定理 1 若在(2)中， $\nu_0 > 0, \beta = \frac{1}{2}$ ，条件 (σ, λ) 满足，那末(1)存在 N ，当 $\rho(\bar{u}, \bar{p}, \bar{f}_1, \bar{f}_2, k) \leq N h^m, k\tau \leq T \leq T_0(\rho)$ 时， $\tilde{E}(\bar{u}, \bar{p}, k) \leq M e^{L\tau} \cdot \rho$ ，其中 $T_0(\rho)$

是 ρ 的非增函数, 若当 $h \rightarrow 0$ 时, $\rho = o(h^n)$, 则 T_0 任意. (2) 若又满足条件 $(\sigma, \lambda, \delta)$, $\alpha = \frac{1}{2}$, 则对一切 T_0, ρ , 上式成立.

证明提要 只证 $\nu = \nu_0, \delta = \sigma = 0$ 时的情况, 结论 (2) 可仿 [2] [3] 得到. 由于对周期解成立许多与 [2] [3] 中类似的关系式, 因此计算 $(2\bar{u} + m\tau\bar{u}_t, \tilde{L}_1) + (2\bar{p} + m\tau\bar{p}_t, \tilde{L}_2)$ 后得到

$$\|\bar{u}\|_t^2 + \|\bar{p}\|_t^2 + (m-1)\tau(\|\bar{u}_t\|_t^2 + \|\bar{p}_t\|_t^2) + 2\|\bar{u}\|_t^2 + \frac{m\tau}{2}(\|\bar{u}\|_t^2)_t - \frac{m\tau^2}{2}\|\bar{u}_t\|_t^2 = F_1 + F_2, \quad (3)$$

其中 $F_1 = \{2\bar{u} + m\tau\bar{u}_t, \tilde{f}_1 - d^{(\alpha)}(u + \bar{u}, \bar{u}) - d^{(\alpha)}(\bar{u}, u) - G(\bar{p})\}$, $F_2 = (2\bar{p} + m\tau\bar{p}_t, \tilde{f}_2 - d^{(\frac{1}{2})}(p, \bar{u}) - m\tau(\bar{p}_t, d^{(\frac{1}{2})}(\bar{p}, u) + d^{(\frac{1}{2})}(\bar{p}, \bar{u})))$,

$$\begin{aligned} |F_1| &\leq \varepsilon\|\bar{u}\|_t^2 + \varepsilon\tau\|\bar{u}_t\|_t^2 + M_1(\nu+1) \\ &\quad (\varepsilon+1)\varepsilon^{-1}[\|\bar{u}\|_t^2(\|\bar{u}\|^2 h^{-n} + \|\bar{u}\|_t^2 h^{-n} + 1) \\ &\quad + \|\bar{p}\|_t^2 + \|\tilde{f}_1\|_t^2], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |F_2| &\leq \varepsilon\|\bar{u}\|_t^2 + \varepsilon\tau(\|\bar{u}_t\|_t^2 + \|\bar{p}_t\|_t^2) \\ &\quad + M_2(\nu+1)(\varepsilon+1)\varepsilon^{-1}\{\|\bar{p}\|_t^2(\|\bar{p}\|^2 h^{-n} + 1) \\ &\quad + \|\bar{u}\|_t^2(\|\bar{u}\|^2 h^{-n} + 1) + \|\tilde{f}_2\|_t^2\}. \end{aligned}$$

取 ε 适当小, $m = 2(1+\alpha)(2-4n\lambda\nu)^{-1}$, 由 (3) 得到 $\|\bar{u}\|_t^2 + \|\bar{p}\|_t^2 + \frac{m\tau}{2}[\|\bar{u}\|_t^2]_t + \|\bar{u}\|_t^2 + f^*(\bar{u}, \bar{p}, \nu)$

$$\|\bar{u}\|_t^2 \leq \tilde{R}(\bar{u}, \bar{p}),$$

其中 $f^*(\bar{u}, \bar{p}, \nu) = 1 - M_3[\varepsilon + (\nu+1)(\varepsilon+1)\varepsilon^{-1}\|\bar{u}\|^2 h^{-n}]$,

$$\begin{aligned} \tilde{R}(\bar{u}, \bar{p}) &= M_4[\|\bar{u}\|_t^2 + \|\bar{p}\|_t^2 + \|\bar{u}\|^2 h^{-n} \\ &\quad + \|\bar{p}\|^2 h^{-n} + \|\tilde{f}_1\|_t^2 + \|\tilde{f}_2\|_t^2], \end{aligned}$$

最后只要在资料 [4] 的引理 1 中, 令 $W(k) = \tilde{E}(\bar{u}, \bar{p}, k)$, $n_1 = n_2 = n$. 其实, 当 $\alpha = \frac{1}{2}$, $\rho \leq N h^{n+2} \tau^{-1}$ 时, 结论 1 亦真.

可应用 [4] 中的 ADE 型格式和三层格式计算 (1), 并有与定理 1 类似的结果, 又若引入辅助值 $u_j^{(i)}(k)$, $p_j(k)$, 其中 $u_0^{(i)}(k) = u^{(i)}(k)$, $u_n^{(i)}(k) = u^{(i)}(k+1)$, $p_0(k) = p(k)$, $p_n(k) = p(k+1)$, 则得 Splitting 格式

$$\begin{cases} \frac{u_j^{(i)} - u_{j-1}^{(i)}}{\tau} + \frac{1}{2} d_{x_j}^{(\alpha)}(u_j^{(i)} + u_{j-1}^{(i)}, u) \\ - \frac{1}{2} d_{x_j}^{(\nu)}(u_j^{(i)} + u_{j-1}^{(i)}) + \frac{\delta_{i,j}}{2} (p_j + p_{j-1}) \bar{x}_j = \frac{f_1}{n}, \\ \frac{p_j - p_{j-1}}{\tau} + \frac{\delta_{i,j}}{4} d_{x_j}^{(\beta)}(p_j + p_{j-1}, u_j + u_{j-1}) = \frac{f_2}{n}, \\ 1 \leq i, j \leq n \end{cases} \quad (4)$$

本文方法尚可应用于考虑粘性项的大气环流正压

原始模式,

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial t} + (U \cdot \nabla)U - (\nabla \cdot \nu \nabla)U + g \nabla Z = f_1(U), \quad n=2 \\ \frac{\partial Z}{\partial t} + (U \cdot \nabla)Z + Z(\nabla \cdot U) = 0, \end{cases} \quad (5)$$

其中 g, Z 是重力加速度和等压面高度, $f_1(U) = f(U^{(2)}, -U^{(1)})^T$, f 是柯氏系数, 计算 (5) 的一类格式是

$$\begin{cases} u_i + d^{(\alpha)}(u, u) - (1-\alpha)u \sum_{j=1}^2 u^{(j)} \bar{x}_j - \Delta^2 u + gG(Z) \\ = f_1(u), \\ Z_i + d^{(\beta)}(Z, u) + \beta Z \sum_{j=1}^2 u^{(j)} \bar{x}_j = f_2 = 0. \end{cases} \quad (6)$$

定理 2 若在 (6) 中, $\nu_0 > 0, \beta = \frac{1}{2}, \lambda < (4\nu_1)^{-1}(1-2\sigma)^{-1}$, 那末当 $\rho(\bar{u}, \bar{Z}, \tilde{f}_1, \tilde{f}_2, k) \leq N h^2, k\tau \leq T \leq T_0(\rho)$ 时, $\tilde{E}(\bar{u}, \bar{Z}, k) \leq M e^{L T} \cdot \rho$.

由于当 $\alpha = \frac{1}{2}$ 时, (6) 等价于二次守恒格式, 从而也就证明了这一著名方法具有广义稳定性指标 $S \leq 1$, 并且是收敛的. (1978 年 1 月 16 日)

参 考 文 献

- [1] Roache, P. J., *Computational fluid dynamics*, (1972) Hermosa publishers.
- [2] 郭本瑜, 数学学报, (1974), 242~258
- [3] 郭本瑜, 科技资料, 上海科学技术大学, (1976), 1, 21~31
- [4] Kuo Pen-yu (郭本瑜), *Scientia Sinica*, (1977), 287~304
- [5] Haltiner, G. J., *Numerical weather prediction*, John Wiley, (1971)

一种新的强子结构袋模型

朱 伟 张民生 陆继宗 冯承文 殷鹏程

强子结构模型是基本粒子理论研究中的一个很重要的课题. 袋模型是这方面的一种尝试. 国外这类模型无法解释 J/ψ 新粒子族的性质. 本文作者提出一个新的袋模型, 它兼有国外同类模型的优点, 还统一解释了普通强子与 J/ψ 族粒子的质量谱以及矢介子的粒子对衰变宽度.

近十多年来, 有关基本粒子的大量实验表明, 强子是由下一层次的组元——夸克 (或称层子、部分子等) 组成的. 这些夸克在强子内部似乎是很“自由”的. 但是, 寻找夸克实验的失败, 却又表明夸克很不容易跑到强子外面来. 为了说明强子结构的这个特点及强子的其他一系列性质, 近年来不少物理学家提出了种种强子结构模型, 袋模型就是其中之一. 这方面较有代表性的是 1974 年麻省理工学院乔杜斯 (A. Chodos)

表 I 矢介子轻子对衰变几率

粒子	ρ	ω	ϕ	J/ψ	$\psi(3684)$	$\psi(4100)$	$\psi(4400)$	$\psi(3772)$
$\Gamma_{ee}(\text{keV})$ 实验	6.5 ± 0.8	0.76 ± 0.17	1.34 ± 0.08	4.8 ± 0.06	2.1 ± 0.03	≤ 2	0.44 ± 0.14	0.37 ± 0.09
$\Gamma_{ee}(\text{keV})$ 橡皮袋	7.4	0.81	1.34 输入	4.3	2.2 输入	1.85	0.395	0.39

等人提出的 MIT 袋模型和次年由斯坦福直线加速器中心巴廷 (W. A. Bardeen) 等人提出的 SLAC 袋模型^[1]。MIT 袋模型认为夸克被永久禁锢在袋内, 用它可很好解释普通强子的质量谱及强子的其他一些静态性质。但在解释 J/ψ 族新粒子时遇到了不可克服的困难^[2]。同时缺乏场论基础, 也是这个模型的一个缺点。SLAC 袋模型是一种夸克被“暂时”禁闭的袋模型, 其主要优点是具有场论基础, 但在强子性质的定量计算方面远不及 MIT 袋模型。

我们提出了一种新的强子袋模型, 这个模型由一个具有自耦非线性相互作用的拉氏函数出发, 根据 ϕ^4 场扭折 (kink) 解的性质以及相互作用项的具体形式, 夸克场 ψ 能被限制在整个袋内 (在 SLAC 袋模型中夸克场 ψ 只能分布在袋壁附近), 因此它兼有 MIT 和 SLAC 两种袋模型的优点, 既有场论基础, 又能进行定量计算。在质心坐标系中, 这个模型可形象地将强子看作一个外半径为 R_c , “壁厚”为 D , “平均表面张力”为 T 的袋——“橡皮”袋, 夸克被“暂时”禁闭在袋

内。在一级近似下, 袋内 u, d 夸克的质量为零, s 夸克的质量为 270MeV , c 夸克的质量为 1600MeV ; 另一方面, 袋外自由夸克 (裸夸克) 质量 $\geq 10\text{GeV}$, 以至目前实验还很难发现它。

应用“橡皮”袋模型, 可统一计算普通强子与 J/ψ 族粒子 (包括最近实验发现的 $\psi(3772)$ 粒子) 的质量谱以及矢介子的轻子对衰变宽度。一般认为, 一个强子结构的动力学模型, 如果既能正确地给出质量谱, 又能解释矢介子的轻子对衰变, 是很有意义的。“橡皮”袋模型作为一种尝试, 为深入研究强子内部结构提供了一种可能途径。
(1978年2月1日)

参 考 文 献

- [1] A. Chodos *et al.*, *Phys. Rev.* **D9**, 3471, (1974)
W.A. Bardeen *et al.*, *Phys. Rev.* **D11** 1094, (1975)
- [2] R.L. Jaffe *et al.*, *Phys. Rev.* **D13** 1355, (1976)
John. F. *et al.*, *Phys. Rev.* **D14** 1386, (1976)

中子星的中微子回旋辐射

罗辽复 陆 垓 方励之

(内蒙古大学) (南京电讯仪器厂) (中国科学技术大学)

根据中性流弱作用的存在和 Schwinger 的同步回旋辐射理论, 中子作圆周运动时会有中微子的同步回旋辐射; 中子星内部的中子随星体回转时就会有这种效应。

由于中性流弱作用的存在, 当中子在中子星内随星体自转而作回旋运动时, 可以辐射出中微子对 ($\nu\bar{\nu}$)。与广义 URCA、韧致辐射等过程不同, 这是一种新机制, 一种类似于同步回旋辐射的机制, 在零温时也存在。

采用文献[1]的方法, 引入真空保持辐

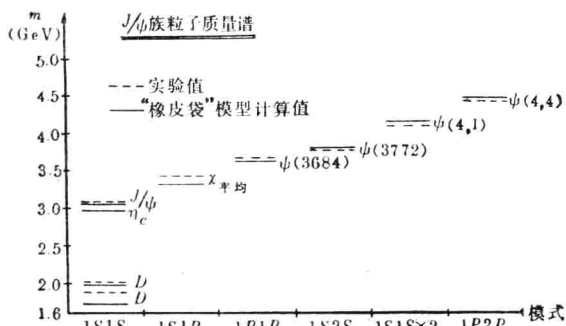
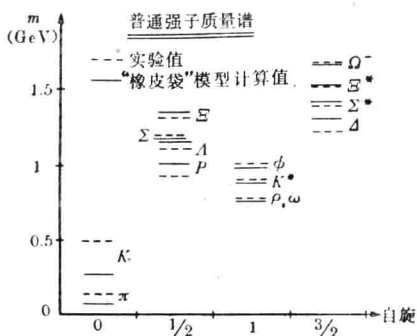
$$(0_+ \ 1 \ 0_-)^\nu = e^{iW} \quad (1)$$

辐射功率和 $J_m W$ 相联系。由中性流弱作用

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} G_V J_\mu \bar{\psi}_\nu \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \psi_\nu \quad (2)$$

据图 1, 可求得

$$iW = \frac{G_V}{(2\pi)^3} \int d^4x d^4x' S_p \{ \gamma_\mu \int d^4p \frac{i\hat{p}}{p^2} e^{ip(x-z')} \cdot \gamma_\nu \int d^4q \frac{i\hat{q}}{q^2} e^{iq(z-z')} \} J_\mu(x) J_\nu(x') \quad (3)$$



由于中子最多只能部分极化及诸中子极化关联的微弱, 轴矢流的贡献可以略去, 于是

$$\begin{cases} J(\mathbf{r}, t) = \sum_i \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i(t)) \\ \rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i(t)) \end{cases} \quad (4)$$

其中 \mathbf{a}_i 为第 i 个中子的矢径, $\boldsymbol{\omega}$ 为中子星自转角速度单位矢量。据文献 [1] 的类似算法, 可求得一个中子的功率谱

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{\omega}, t) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \delta(\boldsymbol{\omega} - \nu\boldsymbol{\omega}_0) P_{\nu} \\ P_{\nu} &= \frac{G_{\nu}^2 \nu \omega_0}{(2\pi)^3 a^2} \left\{ \frac{4}{3} \omega^3 \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) J_{2(\nu+k)+2}(z) \right. \\ &\quad - \frac{2\omega^2}{a} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2) J_{2(\nu+k)+3}(z) \\ &\quad + \frac{4}{3} \frac{\omega}{a^2} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2)(k+3) J_{2(\nu+k)+4}(z) \\ &\quad \left. - \frac{1}{3a^3} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2)(k+3)(k+4) \right. \\ &\quad \left. J_{2(\nu+k)+5}(z) \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

式中 $z = 2\nu r (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a})$ 。不难看出, $P_{\nu=1}$ 是主要的, 有

$$P_{\nu=1} = \frac{G_1^2 \omega_0^2 a^2}{30(2\pi)^3} \quad (7)$$

考虑到辐射的相干性, 中子星的总辐射功率为

$$P_* = \frac{N^2 G_1^2 \omega_0^2 R^2}{120(2\pi)^3} \quad (8)$$

这里, R 为星体半径, N 为中子数。若 $\omega_0 \sim 10^3$ /秒, 则 $P_* \sim 10^{-8}$ 尔格/秒, 而每秒辐射的中微子数 $\sim 10^{16}$ /秒。可见, 这种辐射的功率极低, 而中微子数则不算太少。 (1978年2月20日)

参 考 文 献

[1] J. Schwinger, et al., *Ann. of Phys.*, 96, (1976), 303,

线性模型误差方差估计的强相合性

陈希孺 (中国科学技术大学)

线性模型是数理统计中最重要的模型之一。在样本容量确定和误差服从独立的正态分布的条件下, 该模型的误差方差的最小二乘法估计具有周知的良好性。但在误差不一定服从正态分布时, 迄今为止对这种估计的性质知道不多。1966年 Gleser 在样本容量无限和误差服从独立同分布的条件下获得了关于这种估计的重要结果。本文的结果则是在误差分布不一定相同这一更广泛的情况下给出的。

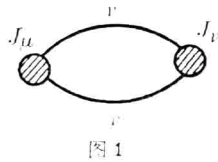


图 1

考虑线性回归模型 $Y_i = X_i' \beta + \epsilon_i$, $i=1, 2, \dots, n, \dots$, 这里 x_1, x_2, \dots 是已知的 p 维列向量的转置, β 为未知的 p 维列向量, $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ 为相互独立随机变量, ϵ_i 的分布为 F_i , $E(\epsilon_i) = 0$, $\text{Var}(\epsilon_i) = \sigma^2$, $0 < \sigma^2 < \infty$, σ^2 未知, 在前 n 次试验值 y_1, \dots, y_n 的基础上, 得出 σ^2 的基于残差平方和的估计量

$$\hat{\sigma}^2(n) = \frac{1}{n \cdot p} \{ Y'(n) [I_n - X_{(n)}' S_n^{-1} X_{(n)}] Y(n) \}$$

这里 $Y(n) = (Y_1, \dots, Y_n)'$, I_n 为 n 阶单位阵, $X_{(n)}' = (x_1, \dots, x_n)$, 而 $S_n = X_{(n)}' X_{(n)}$ 。1966年, Gleser (*Ann. Math. Statist.*, 37, 1053) 在诸 ϵ_i 同分布的情况下证明了 $\lim_{n \rightarrow \infty} \hat{\sigma}^2(n) = \sigma^2$ a.s., 即 $\hat{\sigma}^2(n)$ 为 σ^2 的强相合估计。我们研究了 ϵ_i 不同分布的情况, 得到下面的结果:

定理 在上述记号下, $\hat{\sigma}^2(n)$ 为 σ^2 的强相合估计的必要条件是

$$(a) \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \int_{|x| \geq \sqrt{n}} x^2 dF_k = 0$$

$$(b) \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^n \int_{|x| < \sqrt{n}} x^4 dF_k = 0$$

$$(c) \sum_{n=1}^{\infty} P(|\epsilon_n| \geq \sqrt{n} \epsilon) < \infty \text{ 对任何 } \epsilon > 0$$

若将条件 (a)、(b) 加强为

$$(d) \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \left[\int_{|x| \geq \epsilon} x^2 dF_n \right] = 0$$

而保持 (c), 则是 $\hat{\sigma}^2(n)$ 为强相合估计的充分条件 (条件 (d) 还可相当地减轻, 这里为简单计不细述了)。

定理的证明有三个主要点: 1. 由 $\hat{\sigma}^2(n)$ 的强相合性可推出 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n k^2 = \sigma^2$ a.s.; 2. 后一事实的充要条件是 (a)、(b)、(c); 3. 对任何满足条件 $\sum_{k=1}^{\infty} a_{nk}^2 = 1$ 的序列 $\{a_{nk}\}$, 由条件 (c)、(d) 可推出

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n a_{nk} \epsilon_k = 0 \text{ a.s.} \quad (1)$$

这改进了 Chow 的一个结果 (见 *Ann. Math. Statist.*, 37, 1482)。

我们的工作还证明了: (a)、(b) 是 $\hat{\sigma}^2(n)$ 为 σ^2 的弱相合估计的充要条件, 这条件与试验点列 $\{x_i\}$ 完全无关。因此自然地提出问题: $\hat{\sigma}^2(n)$ 的强相合性是否与 $\{x_i\}$ 有关 (类似的问题在回归系数 β 的估计中也存在)? 这问题的关键在于弄清楚: 由条件 (a)、(b)、(c) 能否推出 (1)。这问题有待进一步研究。

以上结果及其他有关结果的仔细证明将另文发表。

(1978年2月26日)

磁性材料的新成就

北京钢铁学院金属物理教研室

铸造 Ce-Co-Cu-Fe 永磁合金

五十年代末期,人们开始发现了稀土族的一些元素与3d过渡族元素形成的某些金属化合物,具有优越的磁特性。大约十年以后,以稀土元素钐(Sm)与3d过渡族元素钴(Co)形成的SmCo₅永磁材料就以其优异的磁特性跃居永磁材料的显要地位。据最近报导,SmCo₅永磁材料的性能已达 $B_r=11000$ 高斯, $H_c=7000$ 奥斯特, $(BH)_{max}=30\times 10^6$ 高斯·奥斯特。这比我们大量应用的Alnico系永磁材料 $B_r=10300$ 高斯, $H_c=1705$ 奥斯特, $(BH)_{max}=12.2\times 10^6$ 高·奥这样的性能,显然是一个很大的突破。

我国具有丰富的稀土资源,因此开展这类研究工作就更有现实的意义。

由于目前对金属钐的制取成本尚高,因此SmCo₅永磁材料单位磁能积的价格仍昂贵,在使用上受到了一定的限制,若能选取制造工艺简单、成本低廉的稀土元素来发展此类合金,那就更有实际意义。

据报导,稀土元素铈(Ce)与钴组成的金属化合物也具有类似SmCo₅(但比较低)的磁特性;加入少量的Cu与Fe组成的Ce-Co-Cu-Fe系永磁合金,目前的性能指标也是令人鼓舞的。

铸造后采用定向凝固的方法所得的Ce-Co-Cu-Fe合金,目前最好的性能是 $B_r=6330$ 高斯, $H_c=5200$ 奥斯特, $(BH)_{max}=9.8\times 10^6$ 高·奥。

此类合金的磁能积 $(BH)_{max}$ 虽然与Alnico系永磁合金相近,但是其高矫顽力却非Alnico系所能比。

我们对于Ce-Co-Cu-Fe系永磁合金的工作是从发挥其磁晶各向异性的特点出发,进一步研究控制反磁化和矫顽力的机制,以及时效过程与畴壁钉扎效应,通过这些研究进一步揭示其磁硬化机理,从而提高合金的磁特性。

采用中频感应炉熔化,直接浇铸成型的合金成份为:30.5%Ce,51.3%Co,9.7%Cu,8.5%Fe。

铸态样品加热至1100°C保温30分钟,然后控速冷却至1000°C淬火,再在430°C温度下经6小时的

时效,其磁性能为: $B_r=5470$ 高斯, $H_c=5200$ 奥斯特, $(BH)_{max}=7.02\times 10^6$ 高·奥,最高 $(BH)_{max}$ 可达 9.9×10^6 高·奥。不经高温控速冷却,由1100°C或1000°C直接淬火的效果均不及上述工艺所得的性能($(BH)_{max}=4\sim 5\times 10^6$ 高·奥)。这一工艺是作者之一在其他类永磁合金的研究工作中发现的。

(陈有福 韩永柱 董克柱)

冷轧高硅(6.5%Si)钢

含硅6.5%的高硅钢,其磁致伸缩系数 λ_s 小,各向异性常数 K 小,电阻率 ρ 高,涡流损耗小,对应力不敏感,有良好的磁场热处理效应,Gertz于1951年以6.5%Si-Fe合金的单晶经过磁场热处理后得到了导磁率 $\mu=3800000$ 的数值,可以认为该合金是一种具有优良的综合磁性能的软磁材料。

虽然该合金具有一系列优点,但发展并不快,主要原因之一是比较脆,加工困难。日本学者阿部秀夫著硅素钢板一书中指出该合金在常温下塑性(延伸率)几乎趋近于零,苏联学者A. C. Запмовский等也曾论断该合金不可能得到实际应用。但另外一种意见认为该合金 λ_s 小,噪声小,适用于某些特殊场合,如美国阿波罗-11号登月舱中用的一个1.25kVA静态变换器铁心就采用了6.5%硅钢,噪声很低。

脆性造成的加工困难,也不是全完不可能克服的,譬如,提高温度降低屈服点,采用温轧方法,就可以克服脆性,阿波罗-11号中所用的高硅钢带就是一例。但是温轧成材得不到类似冷轧取向3%硅钢的织构,所以除磁致伸缩系数较低外,还不能充分发挥其潜在的性能。

几年来我们的工作着重于研究该合金的脆性与探索克服脆性的途径,使之适应冷轧工艺以便充分发挥其优越性能。

我们先后与北京冶金研究所、北京带钢厂、北京特殊钢厂等单位合作,经过种种努力,摸索出了一些克服脆性的方法。1975年我们与北京特殊钢厂合作,建立了一个三结合的研制小组实行技术攻关,终于在小规模冷轧薄带成功的基础上实现了小批量生产,制成的低噪声变压器效果显著。

冷轧高硅钢薄带经适当热处理后已经发现有少量类似3%硅钢中的高斯织构形式。

(高硅钢科研组)

(1978年3月16日)

医学昆虫学及其新进展

柳支英

高巨真

医学昆虫学是应用昆虫学的一个分支学科，也是流行病学、公共卫生学和医学寄生虫学的重要组成部分。医学昆虫学的研究对象很广泛，它包括真正的昆虫如：蚊、蝇、白蛉、蠓、蚋、虻、蚤、虱等传染疾病的昆虫和刺蛾、莞菁、松毛虫、蜂类等直接为害的昆虫；也包括蜱、螨、蝎子、蜈蚣等节肢动物。因此严格说来，医学昆虫学应称为医学节肢动物学。

害虫传播疾病(统称为虫媒病)在自然界已有古老的历史，但确认某虫传某病并见于文字记载，以我国为最早。东晋时著名医学家和化学家葛洪于所著《肘后方》中即已详述沙虱病的传染途径、发病经过与治疗方法。近代日本学者称此病为恙虫病，恙虫一词就是中国古称，汉《风俗通》载：“恙，噬虫，古者草居，多被此毒”^[8]。葛洪的活动年代距今已一千六百多年，他的著述，比欧洲关于昆虫传病的最早记载，即16世纪意大利医生默卡里亚利斯(Mercurialis)误认为苍蝇传播鼠疫早一千二百多年，比英国医生曼森(Manson)在十九世纪晚叶提出蚊虫传播丝虫病与疟疾的主张更要早一千五百多年。

解放后，在毛主席、党中央的英明领导下，我国医学卫生工作取得了很大的成绩，许多长期危害人民健康的疾病得到了应有的防治。其中虫媒病如黑热病和鼠疫，1959年前就已在全国基本消灭^[7]。到六十年代，疟疾、丝虫病、恙虫病、森林脑炎和乙型脑炎等的发病率也大幅度下降，在某些地区已接近于消灭。抗美援朝期间粉碎美帝国主义细菌

战的斗争，掀起了规模巨大、深入持久的爱国卫生运动，大大促进了医学昆虫的调查研究，专业队伍也得到壮大成长。仅以国内重要医学昆虫的种类调查来说，现在全国已发现蚊虫约280多种，跳蚤340种，蝇类500多种，虻类约270种，蜱类约近100种，螨类约一百几十种(未发表的新种不计)。而且重要种类的形态分类学、生理生态学、疾病关系与防治措施等方面的研究，都取得很大的成绩。

近二十年来，国际医昆研究有相当大的发展，其特点是多种学科互相渗透和新技术、新方法的应用，使研究的深度和广度都有迅速的进展。本文拟就分类鉴定、生理生态、传病关系和防治研究四个方面简略谈谈医学昆虫研究的一些基本内容与进展动态。由于见闻有限，写作时间匆促，错漏之处，请读者指正。

一、关于医学昆虫的分类鉴定研究

1. 分类鉴定的重要性

识别害虫，是防治和歼灭害虫的第一步。要真正把主要害虫识别出来，需要经过认真的调查研究。例如同是蚊虫，只有按蚊才与传播疟疾有关；世界已知按蚊400多种，其中仅80多种能传疟；而在某一地区又往往只有一、二种按蚊是主要的传疟媒介。又如，全世界已发现跳蚤2000多种，而与鼠疫有关的不过200种。其他医昆都有类似情况。因此，为了同病媒昆虫进行有效的斗争，必须从许多同类昆虫中把真正有危险的害虫识别出来，这就要求科学工作者熟悉分类学知

识,进行准确的种类鉴定。

鉴定错误不仅会造成经济浪费,有时还会带来健康与生命的危害。这是不乏先例的。例如非洲有些地方鼠疫流行严重。最初鉴定认为,媒介昆虫与印度的一种低效传疫媒介——亚洲客蚤(*Xenopsylla astia*)相同,后来才发现鉴定有误,实际上传疫的是另一种高效疫媒蚤——斑云客蚤(*Xenopsylla nubica*),才纠正了防疫工作的盲目性^[67]。相反,昆虫鉴定工作做好了,就可明确对象,击中要害,促进防疫工作。例如关于我国赫坎按蚊(*Anopheles hyrcanus*)种团问题,是学者们长期以来重视研究并存在争论的问题。近年来已确定此种团中至少包括九种按蚊,并提出了它们生活史各期的检索表、地理分布、主要习性及其与丝虫病、疟疾的传播关系,这就为在我国彻底防治疟疾和丝虫病提供了有力的依据^[5]。

2. 分类研究的主要内容

首先,为了满足卫生防疫的急需,要编写、出版医学昆虫鉴定手册。它应包括重要医昆基本形态、鉴别特征、分类检索表的编著以及地理分布记载等。我国编著的国内重要医昆鉴定手册,在六十年代已普遍使用,七十年代又经积极修订,增加了大量资料,不久将以全新的面貌问世。

其次,在国家科研规划统一部署下,进行我国“医学昆虫相”的广泛调查,系统地编写出我国的《医学昆虫志》。这同国家资源调查一样,是一项基础工作。目前中国科学院主持的《动物志》编写工作(其中包括医昆)正在积极进行中。

第三,在系统分类学的研究基础上,进行理论探讨,为生物进化研究提供新资料。我国生物学家陈世骧最近指出:“进化论是生物分类的理论基础,分类学是生物进化的历史总结”。“鉴定一个物种,并不是单纯地取得一个学名,而是从它的分类地位,取得了有关这个物种的所有信息。例如我们鉴定的

是一种按蚊,即使这个物种除几个标本外,过去未有任何资料,我们亦可根据它的系统地位而推知它们的幼期和成期的生活习性,系统愈科学,它的预见性便愈强。……做好历史总结,同时也就提高了预见水平,做好了信息存贮”^[9]。医学昆虫种类繁多,变异丰富,可以为生物进化提供多方面的材料,充实这个“历史总结”,在理论和应用两方面都有重要意义,是值得重视的一个研究领域。

3. 若干研究动态与新进展

昆虫分类的传统基础是形态学。为了找出种间或种内(亚种等)区分特征,形态研究愈搞愈细。如蚊、蝇、蚤等昆虫的鉴定,往往引用外生殖器特征。有时成虫特征不能满足需要,就要参考卵、幼虫和蛹的特征。有时单凭形态不能说明问题,就要参考生态习性作出结论。如上所述赫坎按蚊种团,为区分其中主要两种按蚊,即雷氏按蚊噬人亚种(*Anopheles lesteri anthropophagus*)和中华按蚊(*Anopheles sinensis*),不但引用了变态各期的形态特征,还列举了各自的孳生、栖息、吸血、越冬、活动时刻和嗜吸人血倾向等方面的生态习性,这就使结论具有更大的说服力^[5]。这种以形态为基础,与生理生态密切结合的分类倾向已愈来愈明显。

近十多年来,昆虫生理、生化方面的新技术不断引进分类研究领域。如应用血清反应、电泳、层析以及免疫扩散分析方法等,可以初步区分某些医昆的近似种或不同地区的地理宗,也可以区分不同变态期的变异和性的两型变化。1973年,我国学者综述文献报导,提出了“血清分类学”和“分子进化研究”等问题。1974年国外出版《动物的生化技术和免疫分类学》新书,也综述了利用生化与免疫技术探索动物分类(包括昆虫)新途径的动态^[75]。虽然这方面还存在不少问题,如设备复杂以及结论尚不成熟等,但它使古老的分类学科向分子生物学迅速靠拢,是值得注意的研究动向。

此外,由于电子显微技术的发展,应用电子扫描显微镜观察和记录虫体超微结构,具有操作简捷,结果精确的优点,在昆虫分类和生理等方面的使用日见频繁,从而促进了微形态学和功能形态学的发展。我国自制的电子扫描显微镜也已在多方面发挥作用。

近年还有人研究把分类学常用的检索表通过程序处理贮存在“电脑”里,试用电子计算机进行分类鉴定。

二、关于医学昆虫的生理生态研究

1. 研究的基本内容

这方面的研究目的,主要在于掌握医昆在自然界发生和生活的规律,了解它们同宿主动物和其他环境条件之间的相互关系,从而找出医昆的薄弱环节,制订出打击、歼灭害虫的有效措施。随着同害虫斗争的深入发展,迫切需要从基础理论上阐明它们的生理、生态规律,从而促使这两方面的研究成为十分活跃的领域。例如对医昆生活史的研究促进了变态生理和激素生理研究;对虫体基本功能的研究促进了营养、呼吸、代谢、生殖生理研究的发展;对医昆飞行、跳跃、摄食、交尾、产卵等活动的研究促进了感觉生理、运动生理和“行为”研究的发展;对医昆与环境条件之间的相互作用的广泛研究又促进了昆虫物候学、实验生态学和种群生态学的发展等。在这一系列研究进展的过程中,医学昆虫学与其他学科的交叉渗透愈来愈密切。

2. 研究动态与若干新发展

同防治措施密切有关的一个理论问题是:“吸血昆虫怎样攻击动物?哪些因素影响其刺叮吸血行为?”这方面近二十年来的研究,大致涉及三个方面:一是研究医昆感觉器的形态结构与功能,应用电生理技术、电子显微与生化技术等起了促进作用。二是研究外界刺激源对医昆行为的作用。这里包括空气传带因素(如人体发散的温热气流、呼吸与气味等)和视觉因素(如人、畜的皮、毛、

衣服颜色等)对吸血昆虫的刺激作用。嗅觉测定仪(Olfactometer)之类是常用的工具,亦有人使用电子枪或同步闪光照相机拍摄飞行活动的姿态等。三是研究环境条件对医昆吸血行为的影响。这就要对各种气象因素(温、湿、风、光等)和生物因素(植被和宿主动物等)的作用进行观察和分析。这样多方面研究的结果,对吸血昆虫的攻击活动规律(如趋性和吸食)有比较深入的了解,已出现大量文献报导和综述^[25,27,29,35,37]。

“行为”研究的进展也促进种群生态研究。它可为解释种群变化提供线索,也可为采样方法提供依据。这方面研究也有不少专著与综述^[24,47,69,74]。目前对吸血双翅目昆虫已出现各种类型的采样器,如使用动物、二氧化碳或灯光的诱阱、使用颜色与图象的诱阱,还有行车驰扑等采样工具^[26,32,43,51,66]。这样就为考察医昆种群数量变动、考核防治效果(使用杀虫药剂或释放不育性昆虫等)提供了有效的手段。在医昆的飞迁、扩散和自然界寿命研究中,使用染料、萤光色素或放射性同位素标记虫群、进行释放、回收试验已成为常用的方法^[31,45]。近年国外开始使用简易雷达,来监测大型农业害虫(如飞蝗)的扩散动向(第14届国际昆虫学会议上放映过有关的彩色电影)^[57,58]。这些技术经过提高改进,应用于医昆研究是可能的。随着以上种种研究的发展,生物气象学(Bio-meteorology)已进入医昆研究的领域^[49]。

医昆实验生态学与空间生物学的相互渗透,于五十年代即已开始。国外有人利用医昆作模拟高空等特殊条件下的生物试验^[28,48,62,63,65],这显然与空间飞行等研究有关,近年公开发表的文献虽较减少,但这方面的动向值得密切注意。

“行为”研究与医昆的运动生理相结合,也取得新的进展。如有人利用高速摄影记录跳蚤的跳跃活动,澄清了前人的模糊认识,证明印鼠客蚤(*Xenopsylla cheopis*)不是用“脚

尖”(跗节)而是用“膝盖”(转节的下牵肌)起跳的。这一研究不但从形态上找到了起跳的机制,而且用生化分析证明助长跳跃的物质是后胸侧拱内的一种“橡皮样”蛋白质,即“节肢弹性蛋白”(resilin)^[22, 54, 55]。

化学、生化和生物物理技术应用于研究医昆体内各种成分及其代谢过程,进一步阐明医昆的消化、呼吸、发育、生殖功能^[21, 46, 60, 68, 71]。较近的例子是英、美各发现一种兔蚤(*Spilopsyllus cuniculi*和*Cediopsylla simplex*)的性成熟与交配、生殖活动与宿主(兔)的生殖活动有“同步”关系(即兔血内的高浓度性激素激发这两种蚤的生殖活动),这是医昆研究中的新发现^[53]。关于昆虫体壁的研究,近年也有新著出版^[36],这从另一个角度说明了昆虫生理、毒理、生态等领域的新进展。此外关于家蝇的研究,也有人编出了“加注的文献目录集”,汇集文献达五千多篇^[70],也是值得注意的。

医昆生理、生态研究也促进了大量养虫技术的发展,目前对蚊、蝇、蚤等重要医学昆虫进行规格化的大量养殖,周产几十万、几百万、几千万的报导已屡见不鲜^[39, 59, 61]。从这里也反映出医昆研究的速度与规模。

三、关于医学昆虫与疾病关系的研究

1. 研究的基本内容

研究医昆的传病关系至少包括以下三方面的基本内容:一是弄清医昆危害人畜的主要方式,如直接为害、作为多种病原体的传染媒介或作为病原体的贮存宿主。最后一种方式不太引起人们的重视,实际上许多医昆长期带菌带毒,起了贮存宿主的作用。如蚊虫感染病毒后可终身带毒;白蛉感染利什曼原虫和白蛉热病毒后亦可长期保存;钝绿蜱(*Ornithodoros moubata*)可保存回归热螺旋体6~7年,另一种蜱(*Ornithodoros lahoriensis*)可保存18~19年。全沟蜱(*Ixodes persulcatus*)体内的森林脑炎病毒和地利恙螨(*Trombicula*

deliensis)体内的恙虫病立克次体都可以经卵传递(病原体侵入卵巢并经卵传给下一代)达数代以上。因此医昆的贮存宿主作用是不能忽视的。在直接为害方面,国内也已发现尘螨可引起过敏性气管炎与哮喘,并已自制脱敏药剂,使用有效。

医昆传病研究的第二个基本内容是确定传染媒介,这必须取得四方面的科学证据。即:(1)生态学证据——证明媒介昆虫同人、畜有生态上的密切联系;(2)流行病学证据——证明媒介昆虫与虫媒病在发病季节和地区有确凿的生物学联系;(3)自然感染证据——证明在虫媒病流行地区和流行季节,自然界的媒虫体内确有病原体的阳性感染;(4)实验感染证据——证明在实验条件下,媒介昆虫能通过人工感染使病原体在虫体内发育成熟,并传染给敏感动物。这样,才能确证为某病的传染媒介。

传病研究的第三个基本内容是弄清影响媒虫传病效能的因素。其中比较重要的有:(1)媒虫对病原体的易感性;(2)媒虫的宿主特异性;(3)媒虫的寿命长短(是否容许病原体在虫体内发育成熟);(4)媒虫的吸血频繁程度;(5)媒虫的活动能力;(6)媒虫的种群数量;(7)媒虫在生理及行为上的可塑性。这些问题都涉及到媒介昆虫在流行病学上的危险性,都是昆虫微生物学和医昆生理、生态上的重要问题。

2. 研究动态和若干新进展

近二十年来,国外虫媒病毒(Arbovirus)的研究进展很快,已发现的病毒种类不下200余种,其中150种以上是蚊媒病毒(甚至还有专文讨论印度两种蚊虫机械地传带天花病毒的问题^[56])。例如有一种蚊媒病毒称为基孔古尼亚(Chikungunya),在非洲和东南亚都有发现,其传染媒介是几种伊蚊、库蚊和曼蚊。据说发病率很高,在印度一些城市流行时往往蔓延达二、三十万人。由此可见,对这些较近发现的病毒不能麻痹大意。

关于蝇类与传染病的关系, 1971~1973年国外出版一部两卷集的专著^[33, 34], 对世界范围内与人类关系密切的蝇类 350 种及其传病关系进行了综述, 认为主要与肠道传染病的关系较密切(在一定条件下起传播作用)。

关于跳蚤和鼠疫及其他疾病的关系, 近年也有综述与专著发表^[18, 40, 76]。1974 年的一本专著对跳蚤消化道的特点、鼠疫菌在蚤体内的繁殖以及跳蚤传播腺鼠疫的若干机理, 均有较详的综述与讨论, 是值得注意的昆虫微生物学新材料^[76]。

此外, 六、七十年代以来, 不断有关于昆虫与疾病、脊椎动物、无脊椎动物与病毒关系的新书出版^[16, 30, 44, 64]。关于白蛉、蜚、螨与疾病的关系, 也有一些综述^[38, 41, 50]。又据 1971 年报导, 已有蚊虫、蜚、果蝇等多种昆虫的细胞和组织离体培养成功, 并已建立了若干株独立的人工培养的细胞系^[19], 这为研究节肢动物与病毒等微生物的关系创造了新的条件。这些都说明医昆与虫媒病的研究正在迅速发展, 也反映出在昆虫微生物学和流行病学方面有许多重要课题亟待钻研。

四、关于医学昆虫的防治研究^[11, 17, 52, 73]

研究医学昆虫的最终目的是要防治它。首先要把它的数量压低到实际无害的程度, 进一步则争取消灭它。这些研究大致可概括为如下四个方面:

(一) 化学防治

自从四十年代出现了有机合成的化学杀虫剂以来, “化防”一直是对付医昆的主要手段, 但药剂用多了, 就走向反面: ①害虫产生了抗药性; ②对人、畜和有益生物也产生了药害。目前克服这两方面的弊病所采取的对策主要有以下几种:

1. 研究高效、低毒的杀虫新药。结果发现了双硫磷(diphenphos., 即 Abate)等新的有机磷化合物、氨基甲酸酯类(如 Butcarb 等)化合物以及拟除虫菊酯类等人工合成的

新药。例如中国科学院动物研究所近年合成的“高残效、低毒性、能生物降解”的有机氯农药“7504”, 对蚊、蝇也有良好的药效。该所又合成了高效、低毒的有机磷杀虫剂“辛硫磷”, 对蚊、蝇、蜚、臭虫等医昆都有显著的药效。江苏省农药研究所也合成了“二氯苯醚菊酯”(即长效拟菊酯 permethrin, 此药在国外也是七十年代新合成的), 对蚊、蝇、蜚等都有快速的击倒杀灭作用; 杀蚊蚋亦有良效^[6]。

2. 研究昆虫抗药性。一方面广泛调查昆虫产生抗性的情况, 如世界卫生组织 1976 年报导, 蚊虫对二二三有抗性者已有 59 种, 对狄氏剂有抗性者 69 种, 对有机磷有抗性者 21 种, 其他各种昆虫有抗药性者亦有 38 种^[72]。另一方面则积极研究医昆产生抗性的机理, 进一步研究打破抗性的方法, 这方面的问题须专文讨论, 此处从略。

3. 改进杀虫药械。例如超低容量喷雾法(国外简称 ULV)是六十年代后期发展的新技术, 其要点在于改变过去低浓度、大喷量的作法, 改用高浓度药剂、高转速喷头、产生均匀化的小雾滴, 这就大大提高了药械效率, 具有快速、高效、省药和不用水调剂等优点^[15, 42]。如我国自制的 WFB-18 型背负式 ULV 喷雾器, 使用“马拉硫磷”和“杀螟松”等药剂, 有良好的杀虫效果。1976 年唐山地震后, 使用飞机进行超低容量喷雾, 70 平方公里作业, 一天半就完成, 先后四次喷雾, 使灾区蚊、蝇密度急剧下降, 晚上可以不挂蚊帐睡觉, 对抗震救灾、灭虫防病, 起了很大作用^[3]。

4. 利用昆虫激素防治害虫。这也是六十年代开始发展的新技术。内、外激素都是虫体分泌的有强烈生理活性的化学物质, 开始由虫体提取, 现在可以人工合成。内激素主要有三种: 保幼激素、蜕皮激素和脑激素, 其中保幼激素使用较多。国外已有上千种保幼激素的类似物, 有的可装在微型胶囊里投

撒在水中，对子蜕皮起瓦解作用、并使蛹不能羽化而死亡；有的可掺入家畜、家禽的饲料内，防止畜粪中孳生家蝇、厩蝇等害虫。我国自1973年以来已有好几个单位合成了保幼激素的类似物，它们不仅可以杀虫除害，而且如果使用得当，还可以在蚕桑区推广，取得增产蚕丝的效果^[4]。

外激素(Pheromone)种类很多，如催欲激素、团聚激素、警戒激素、促熟激素和性激素等。其中以性激素使用较多，也可以人工合成。国外应用性激素于农林害虫防治主要用于诱阱，进行虫情的预测预报，以及与灯光、粘胶、药剂等杀虫手段相结合，诱杀害虫，在医学昆虫方面尚处于开始研究的阶段。

激素杀虫剂具有不污染环境，对人畜比较安全，害虫不易产生抗性等优点，近年发展迅速，曾一度被称为第三代化学除害剂(第一代指早年的无机化合物农药；第二代指二二三、六六六等有机合成农药)。但实际上仍处于研究试验阶段，国外除性激素外，亦多数未曾商品化，对它的使用前途，尚有不同看法。

5. 利用驱避剂。驱避剂在防制医学昆虫方面有独特的用途。在周围环境害虫很多而又无法使用杀虫手段时，驱避剂是有效的个人防护工具。我国在五十年代末即已合成驱虫新药DETA(N-二乙基(间)甲苯甲酰胺)，六十年代改进了合成工艺、降低了成本，早已推广使用。文化大革命中间曾广泛发动群众收集民间驱蚊草药，进行筛选、提纯、人工半合成等研究，并对空间驱避剂(气味驱避剂)也进行了化学合成、药剂筛选和初步的野外试验，取得不少经验。

(二)遗传防治

遗传防治是直接针对着化学防治的缺点而发展的，其基本原理是在实验室里，使用物理、化学或遗传学的方法造成大量失去生育能力但又具有交配竞争能力的害虫，然后把它们超量释放到自然界去，和野生害虫交

配，经过反复多次的超量释放，使害虫的后代愈来愈少，最后达到“断子绝孙”，消灭这种害虫。因此，遗传防治方法主要是绝育防治方法。此法最早取得引人注目的效果，是五十年代美国在两个海岸上释放不育性的螺旋蝇(*Cochliomyia hominivorax*) (羊的体外寄生虫，可造成畜牧业的巨大损失)取得灭种的效果^[14]。但使用在医学昆虫防治上，至今尚未取得如此突出的成就。形成不育的手段主要有三：(1)辐射不育。使用各种射线处理雄虫，使之不育。(2)化学不育。使用化学不育剂处理害虫，而造成不育。(3)遗传不育。使用某些生物方法改变害虫的遗传物质，达到后代不育的目的。如：胞质不亲和性不育；杂种不育；染色体易位；性比例畸变等。目前国外关于遗传不育的研究进展很快，但效果成败均有，尚处于试验阶段。国内也正在进行有关的研究，在实验室和小现场试验中都取得进展。

(三)生物防治

利用其他生物或其产物(所谓生物杀虫剂 bioinsecticides)防治医学昆虫已有很长的研究历史^[20,23]，总的原则是利用害虫的天敌来杀虫。例如利用对害虫有致病作用的病毒如多角病毒(*Cytoplasmic polyhedrovirus*)、细菌如苏云金杆菌(*Bacillus thuringensis*)、真菌如体腔霉菌(*Coelomomyces macleayea*)等、微孢子(*Nosema stegomyia*等)和线虫如索虫(*mermithid*)等；或利用吞食子子的水螅(*Chlorohydra*)、涡虫(*Dugesia*)、松藻虫(*Notonecta*)、蜻蜓(*Anax*)的稚虫以及柳条鱼(*Gambusia affinis*)、多色鱼(*Poecilia reticulata*)等。但多数仍停留在实验室或小现场试验阶段。目前效果显著的还是利用柳条鱼，如伊朗、印度、阿富汗等国都曾大量利用它来防制蚊虫。我国近年在水稻田放养鲤鱼和草鱼，防治中华按蚊和三带喙库蚊(*Culex tritaeniorhynchus*)，取得一定的成效。

(四)环境改造和综合防治

这是带根本性的防治途径。搞好环境卫生常常是防治医学昆虫的先决条件。我国各地大搞爱国卫生运动,认真消灭蚊、蝇孳生地,其效果往往超过某些药剂杀虫措施。医昆防治与农业增产措施相结合,就更有可靠保证并取得明显效果。例如我国南方水稻耕作区历来有“科学用水,合理晒田”的增产传统^[2,10,12,13],他们的经验是“水用得科学,田晒得合理,对促进禾苗健壮生长,控制无效分蘖,防止倒伏和病虫害起重要作用”^[13]。近年来上海、河南等地曾结合这一措施进行了蚊虫防治试验,证明确实可以有效地防治中华按蚊和三带喙库蚊等^[1]。这是值得推广的经验。

我国在医学昆虫的防治工作中历来重视综合防治。所谓综合防治,当然不是各种防治方法的简单凑合。而是从生态学总体出发,把医学昆虫的生物学特点同周围自然环境联系起来考虑,把除害灭病同国民经济和国防建设结合起来考虑。既考虑到医药卫生工作的需要,又要考虑当时、当地客观条件;既要使防治措施适合当地的地理、气候与生态特点,又要对促进工、农业生产和国防建设有利。在国家统一规划的前提下,因地制宜、因时制宜,把根本性的长远措施同有关的应急措施结合起来,还要不断总结经验,不断充实提高。这样制订出来的综合防治方案,才能比较切合实际,才能长期坚持,取得成效。

从以上介绍可见医学昆虫是必须加以认真对待的自然敌人。由于它们种类庞杂、数量繁多、又传播危险的疾病,经常干扰人类的生产和生活,因此平时就应同它们进行不断的斗争。一旦遇到自然灾害(如气候反常与地震)和战争环境,就更要提防它们的猖狂进攻。因此医昆研究是整个科研工作不可缺少的一个组成部分。目前我们同国际先进水平虽然还有相当大的差距,但是我们相信,在华主席、党中央的英明领导下,在全国科学大会的鼓舞下,我国的医学昆虫研究一定

能在不远的将来赶上和超过国际先进水平,为建设社会主义现代化强国作出应有贡献。

参 考 文 献

- [1] 上海寄生虫病研究所, 1976, 中华医学杂志 1976 (4): 224~225.
- [2] 广东省农业厅粮产局, 1965, 广东农业科学 1965 (1): 2~6.
- [3] 飞机超低容量喷洒技术科研协作组赴唐山抗震救灾小组, 1977, 昆虫知识 1977(2): 35~36.
- [4] 中国科学院动物研究所, 1975, 科学实验 1975(2): 24~25.
- [5] 许锦江、冯兰洲, 1975, 昆虫学报 18: 77~114.
- [6] 江苏省农药研究所, 1977, 昆虫学报 20: 236.
- [7] 庆祝建国十周年医学科学成就论文集, 1959, 上卷, 8, 16 页.
- [8] 陈方之, 1950, 传染病学, 第三十一篇, 沙虫病, 505~514 页.
- [9] 陈世骧, 1977, 昆虫学报 20: 359~381.
- [10] 李永强, 丁寿山, 1966, 广东农业科学, 1966(2), 6~10.
- [11] 柳支英, 1962, 昆虫学报 11: 187~206.
- [12] 房天来, 1977, 昆虫学报 20: 426~429.
- [13] 宾阳县红明大队革委会, 1977, 广西农业科学 1977 (12): 8~9.
- [14] 广东农林科学院林学系译 1977 害虫的遗传防治, 科学出版社.
- [15] 沙冲译 1976 超低量应用和配制技术, 石油化学工业出版社.
- [16] Andrews, C.; Pereira, H. G. *Viruses of vertebrates*, 3rd ed. (1972) Bailliere Tynndall, London.
- [17] Beesley, W. N. *Adv. Parasit.* 11, (1973) 115~183.
- [18] Bibikova, V. A. *Ann. Rev. Ent.* 22. (1977)
- [19] Brooks, M. A.; Kurtti, J. J. *Ann. Rev. Ent.* 16, (1971.) 27~52.
- [20] Burgess, H. D., Hussydy, N. W. (ed.) *Microbial Control of Insects*. Academic Press, London, New York. (1971)
- [21] Clements, A. N. *The physiology of Mosquitoes*, Pergamon Press, London. (1963)
- [22] Cullen M. J. *Phil. Trans, R. Soc. London (B)* 271, 914, (1975), 491~497.
- [23] Debach, P. *Biological Control by Natural Enemies*. Cambridge Univ. Press. (1974)
- [24] Definova, T. S. *Ann. Rev. Ent.* 13, (1968) 427~450.
- [25] Ewing, A. W.; Manning, A. *Ann. Rev. Ent.* 12, (1967), 471~494.
- [26] Fay, R. W., et al. *Mosq. News* 30, (1970), 20~23.
- [27] Friend, W. G.; Smith, J. J. *B. Ann. Rev. Ent.*

(下接136页)

激光化学

秦启宗

(复旦大学)

光化学是从十九世纪到二十世纪初期逐渐发展起来的一门科学。本世纪六十年代出现了激光技术,使光化学获得了崭新的武器。随着激光技术的不断发展,人们将激光所具有的良好特性应用于化学各个领域,并深入研究激光对化学变化的影响,于是诞生了一门崭新的边缘学科——激光化学。

激光化学是研究激光和物质相互作用过程中物质的激发态的产生、结构、性质及其转化和能量传递规律的科学。因而激光化学的研究对象广义上包括激光在化学各个领域的应用,但主要是研究激光如何引发和控制化学反应。它可以引发特定的化学反应,甚至可引发过去不可能发生的化学反应。这种由激光引起的化学反应简称为激光化学反应,它是现代化学的一个新领域。由于广义的激光化学涉及的内容太广泛,本文将着重介绍激光所引起的化学反应。

利用激光具有高强度、单色性好、能产生超短脉冲以及光束能集中于很小范围等特点,已使化学中某些领域达到新的水平,例如,利用激光的单色性,将分子有选择地跃迁到特定的电子(或振动)激发态,使反应具有高度选择性。因而,激光化学反应首先为同位素分离开辟了一条引人注目的新途径。再如,自从红外激光器问世以来,使光化学反应从可见和紫外区域扩展到红外区域。利用红外激光器所产生的高功率和超短脉冲,使反应物分子有可能吸收多光子而被激发,从而引起一系列新的化学反应,开拓了一个过去未曾研究过的新领域——红外光化学。特别是红外多光子反应,能高度选择性地引起无碰撞解离,减少分子间的能量转移,有可能使化学反应能按预定的方向进行。因而,随着激光化学和各种新的化学合成方法的发展,在不久的将来,人们有可能实现“分子裁剪”,即根据人的意愿设计化学反应的愿望。最近,研究在凝聚态中激光化学反应也日趋活跃。利用激光选择性引发液相化学反应,有可能为生物化学中研究遗传基因开辟新的途径。可以预期,激光化学的不断发展,将使人们在了解自然和改造自然的斗争中取得更多的自由。

激光化学和同位素分离^[1,2]

激光化学从一开始发展就和同位素分离这一重要

任务有密切联系,至今利用激光化学法分离同位素还是一个很活跃的领域。

激光分离铀同位素自从1970年前后开始研究以来,已成为世界各国竞相研究的重要项目之一。因为实现了激光分离铀同位素,将使浓缩铀生产简单化、小型化,为核能源的利用和核武器的制造,提供较为廉价的原料。与现有的同位素分离方法相比,激光化学法具有高效率、低能量消耗、投资少、成本低和较灵活等优点。以铀同位素分离为例,激光法与工业上所用的气体扩散法比较,能量消耗至少可降低近千倍,分离系数也比较高。激光法能将天然铀所含的²³⁵铀几乎全部分离出来;而扩散法却只能回收其中的2/3。由于激光法分离效率高,级联次数可以减少,厂房、动力和设备都不需要象扩散工厂那样庞大,估计它的投资约为扩散工厂的百分之几。虽然目前激光分离铀同位素在技术上还遇到不少困难,但近几年来不少国家都集中了很多力量对此重要课题进行研究,正在使激光浓缩铀从设想逐渐变成现实。

利用激光化学法分离同位素不仅能充分发挥激光的优异特性,而且与激光物理法相比,往往具有更大的现实意义。

激光化学法分离同位素主要是利用同位素在分子(或原子)光谱上的位移效应,然后选用与一定波长相匹配的激光器,选择性激发其中某一同位素的分子,利用受激分子与未受激分子在化学性质上的差异,通过合适的化学反应进行分离。

目前用于激光分离同位素的激光化学反应主要有:激光诱导反应,一步光分解(或预解离),两步光分解和红外多光子解离等。

1. 激光诱导反应

这类反应基于受激态分子比基态分子具有更大的化学活性,通过选择特定波长的激光,只激发某一同位素的分子,并使受激分子迅速和周围的反应物(或称化学捕集剂)发生不可逆反应,而处于基态的其他同位素分子难以起这类反应,从而获得同位素分离。

例如,激光诱导反应分离³⁵Cl和³⁷Cl。将一氯化碘(ICl)和溴苯(C₆H₅Br)的混合物作为原料,由可调谐染料激光器产生波长为6050Å的激光,选择性激

发 $I^{37}\text{Cl}$ ，而不激发 $I^{35}\text{Cl}$ 分子。由于受激的 $I^{37}\text{Cl}^*$ 和溴苯迅速反应，生成稳定产物氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5^{37}\text{Cl}$)，而不受激发的 $I^{35}\text{Cl}$ 却和它很少反应，这样经激光辐照该反应体系约 2 小时，能产生几毫克氯苯，其中 ^{37}Cl 同位素浓集了六倍。

但实现这类反应的困难主要在于不易选择合适的化学捕集剂。

2. 一步光分解 (预解离) 法

一步光分解或预解离是同位素分离中最简单的方法。这是利用某些化合物中某一同位素的分子，在受到特定波长的激光激发后能直接分解，而其他的同位素分子不被激发分解，从而达到分离目的的。

这类反应中研究得最多的是气态甲醛的一步光分解。最近，利用近紫外离子激光器使甲醛预解离，成功地浓集了同位素 ^2H 、 ^{17}O 、 ^{18}O 和 ^{13}C 。该法先用分辨率为 0.015\AA 的光谱仪精确测定甲醛各种同位素化合物的吸收光谱，然后根据需要分离的同位素吸收峰，选择相当的激光波长。例如，浓集 ^{18}O 同位素，选用了由 $\text{Ne}(\text{II})$ 离子激光器产生波长 3323.75\AA 的自发辐射，正好与含 ^{18}O 甲醛分子的特征吸收峰匹配，而很少被含 ^{16}O 的甲醛分子所吸收。这样通过甲醛选择性一步光分解，在产物一氧化碳中 ^{18}O 的含量从天然丰度 (0.22%) 提高到 2% 左右，浓集了约 9 倍。若将此浓集的一氧化碳再转化为甲醛，重新用该法浓集 ^{18}O ，如此重复四次，将使产物中 ^{18}O 含量提高到 84% 左右，分离效果十分显著。

但是，该法除了激光波长必须与某受激分子吸收峰匹配之外，还要求分解产物主要是稳定的分子，而不是活泼的自由基，因为后者容易进一步与分子发生反应，使同位素之间重新混杂而降低分离效果。为此所选用的激光光子能量不宜过高，即波长不宜过短，以免产生自由基反应。例如，甲醛被激发后，可以分解为氢 (H_2) 和一氧化碳 (CO)，也可以生成自由基 $\text{H}\cdot$ 和 ($\cdot\text{HCO}$)，只有选用的激光波长大于 3300\AA 才能避免产生自由基，使分子产物的产额大于 80%。

目前适合上述要求的分子体系还不多，除了甲醛之外，还有 Br_2 、 I_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ (乙二醛) 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ (均四嗪) 等，可通过一步光分解分离同位素。

3. 两步光分解

为了解决一步光分解中寻找合适的分子反应体系的困难，近来又采用两步光分解法。即先用特定波长激光选择性激发某一同位素分子，同时用第二种波长的激光使上述受激分子再次吸收光子而引起分子解离。这类反应中最常见的如图 1 所示，先由红外激光使某一同位素分子选择性振动态跃迁，再用可见或紫外激光进一步使之发生电子态跃迁而引起解离。例如，

通过六氟化铀分离铀同位素就是采用两步分解法。先用激光产生的远红外 ($\sim 16\mu$) 光子选择性激发 $^{235}\text{UF}_6$ 分子，而 $^{238}\text{UF}_6$ 分子不被激发；再用紫外激光使处于振动受激态的 $^{235}\text{UF}_6$ 进一步激发而解离，得到分解产物 $^{235}\text{UF}_5$ 和 F 原子。而 $^{235}\text{UF}_5$ 随即从气相中沉积出来。 $^{235}\text{UF}_6$ 也可以用 HCl 分子为捕集剂，反应后生成 $^{235}\text{UF}_5$ 、 Cl 和 HF ，使 ^{235}U 从反应体系中分离出来。

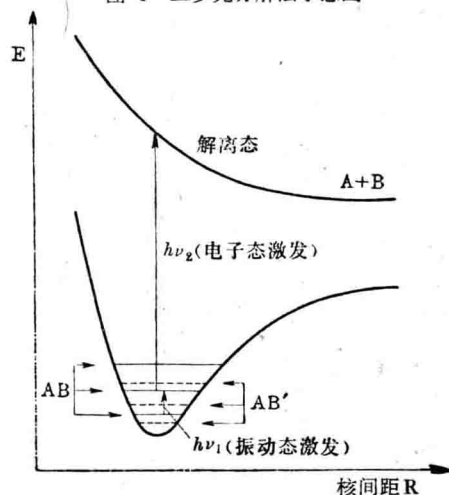
此外，二步光分解法也可以通过吸收两个不同波长的光子，发生两次电子跃迁而分解；或者吸收两个波长相同的光子，发生两次共振跃迁而解离。

4. 红外多光子解离

随着红外激光技术的发展，特别是高功率、短脉冲的横向激励大气压 (TEA) 二氧化碳激光器的广泛应用，使红外激光化学的研究十分活跃。由于这类激光器在瞬时间能产生大量的红外光子，这样在强红外场作用下，使多原子分子一次能吸收几十个或更多的光子，而引起无碰撞解离，见图 2 所示。由于红外多光子解离具有良好的选择性，而脉冲 CO_2 激光器的能量转换效率又相当高，因而该法已为同位素分离开辟了一条新途径。目前用高功率脉冲 CO_2 激光器辐照 SF_6 、 BCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_2O 、 CF_2Cl_2 、 SiF_4 、 CCl_4 和 OsO_4 等一系列多原子分子，通过选择性红外多光子解离，已浓集了氢、硼、硫、碳、硅、氯和铱等同位素。我国有关单位采用脉冲 TEA CO_2 激光器分离硫和硼同位素也都获得了成功。

目前研究得最多的是采用这个方法分离六氟化硫中的硫同位素，这主要因为 SF_6 的基本性质与 UF_6 相似，可用来模拟铀同位素分离。同时， CO_2 激光器简单易得，它所发射的 10.6μ 红外激光能与 SF_6 分子中 ν_3 振动频率匹配，容易发生选择性多光子吸收。这样 SF_6 中 $^{32}\text{SF}_6$ 吸收多光子而解离，未被激发的 $^{34}\text{SF}_6$ 仍

图 1 二步光分解法示意图



留在剩余的气体中。曾有实验表明 $^{34}\text{SF}_6$ 通过这样一次分离所得的浓集系数可达 2800 左右,使 ^{34}S 从原来的含量 4.2% 浓集提高到 99%,这是十分惊人的。

红外多光子解离用于同位素分离具有适应性广、方法简单、快速,选择性高,浓集系数大等优点,虽然至今对该过程的机理尚不很清楚,但仍然是激光分离同位素中有前途的一种方法。

除了上述这些主要的激光化学反应之外,近来用于同位素分离的还有:激光复相反应、激光固相分解反应和单分子同分异构化反应等。

红外光化学^[3]

红外光化学是激光化学中非常活跃的一个领域。由激光引起的红外光化学反应具有下列特点:

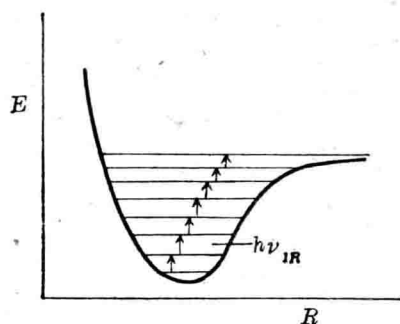
(1) 激光提供的红外光子能量一般都小于化学反应的活化能,但吸收了红外光子而引起振动激发的分子却能起化学反应或明显地增加反应速度。例如,二氧化碳激光产生 10.6μ 的光子,它的能量相当于 2.7 千卡/爱因斯坦;而化学反应的活化能一般在 30~70 千卡/克分子,远小于活化能。然而大量的实验表明, 10.6μ 红外激光还是能引起一系列化学反应。如二氟甲烷(CH_2F_2)的分解,四氟肼(N_2F_4)和 NO 或 SO_2 的反应,乙硼烷(B_2H_6)的分解以及一氟甲烷(CH_3F)和 Cl_2 反应等,都可用 CO_2 激光引发,而在室温下这类反应几乎是很难进行的。曾经用分子束实验技术对下列反应的速度进行比较,直接证明红外推动激发对反应速度的影响:



其中 $\text{HCl}(v=1)$ 是指分子束经氯化氢激光器激发到第一振动能级状态, $\text{HCl}(v=0)$ 是指处于基态的分子束。实验表明反应(1)比反应(2)的速度提高了 100 倍。

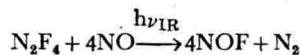
(2) 由高功率超短脉冲红外激光所引起的化学反应,往往能使一个分子吸收几十个甚至更多的光子,不再遵守光化当量定律,见图 2。在脉冲红外激光产生的强红外辐射场作用下,分子通过一系列吸收光子的串级过程而达到更高的激发态,产生分子的解离和发光。实验和计算表明,在这种多光子吸收过程中,一个分子不仅能吸收很多的能量,甚至可以超过分子解离能很多倍。同时,还发现多光子吸收的红外光化学反应可能引起分子“爆炸”性质的解离,即在瞬间能使分子中几乎全部的化学键都炸断。例如,亚硝基甲烷(CH_3NO_2)经红外光化分解时测得 C_2 、CN 和 OH 等多种自由基,表明分子已被完全“炸开”。最近,曾利用这种多光子红外光化学反应在高气压条件下使 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 SCO 瞬时分解,得到极细的固态钼

图 2 红外多光子解离过程示意图。



和硫的粉尘。

(3) 红外光化学反应往往对激光强度(或功率密度)有一定要求,即在特定的反应条件下,只有当激光强度超过某数值时才能发生反应,这个数值称为阈值。例如,下列的红外光化学反应:



当反应物的分压各为 100 托,用 CO_2 激光激发 N_2F_4 分子的脉冲宽度为 2×10^{-2} 秒,光束直径为 9 毫米时,该反应的阈值为 17 瓦/厘米²。

对于红外多光子解离反应,通常也具有明显的阈值。图 3 表示实验测得 SF_6 的解离速度与激光功率密度之间的关系。由图中可以清楚地看出,用激光脉冲激发 SF_6 的 ν_3 基带或 $\nu_2 + \nu_6$ 复合带,在 SF_6 气压为 0.2 托,激光脉冲为 90 毫微秒时,解离反应的阈值在 25 兆瓦/厘米² 左右,高于阈值时的解离速度急剧上升。

实验表明阈值并不是严格的常数,而是与反应物的气体分压,各组份的浓度比值,脉冲宽度和光束直径等有关。

(4) 红外光化学反应往往具有良好的选择性,特别对多光子解离反应更是如此。这主要由于这类反应是通过选择合适的红外激光波长与反应物分子中某化学键的特定振动频率相匹配,同时又采用高功率短脉冲的激光器,使反应体系中的分子能在瞬间吸收大量光子而发生无碰撞解离。由于在此过程中来不及发生其他的能量转移过程,这样分子吸收了很多光子以后,积聚的能量集中在某一化学键上使键断裂,从而实现有选择性、定向的化学反应。当然,要使人们长期向往的“分子剪裁”美好愿望在不久的将来付诸实现,还需要大量工作。例如,怎样保持红外激光化学的选择性就是一个很复杂的问题。这不仅需要研究激光对分子选择性激发过程,以及激发态的性能,而且还涉及至今还不很清楚的各种分子间能量传递的机理等等。

目前红外光化学反应所具有的良好选择性,不仅已被广泛地应用于激光分离同位素,而且在光化学合