

雪国第八届亚洲光谱学会议侧记

翁羽翔[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2023-12-27 收到

[†] email: yxweng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20240410

经过新冠疫情期间一推再推，第八届亚洲光谱学会议终于于2023年9月3—7日在日本召开。日方的会议主席为田原太平教授(Tahei Tahara, 日本理化研究所)，岩田耕一教授(Koichi Iwata, 学习院大学)和藤井正明教授(Masaaki Fujii, 东京工业大学)。

我和田原教授相识已经二十多年了。2001年我作为日本科学促进会(JSPS)的访问教授，有机会向日方的合作教授关西学院大学的小山泰(Yasushi Koyama)教授课题组学习光合细菌培养和天线蛋白提取的相关技术和方法。小山教授是日本东京大学化学系毕业的，师从东京大学分子光谱学第二代掌门教授岛内武彦(Takehiko Shimanouchi)先生。第三代掌门教授田隅三生(Mitsuo Tasumi)是小山先生的师兄，而小山先生的师弟滨口宏夫教授成了第四代掌门教授。那天一大早，小山先生带我和师兄张建平教授从神户出发去东京大学拜访滨口教授，小山先生在滨口教授组里做了一个学术报告。也许是滨口教授提前做了安排，在报告会上见到了意气风发的田原教授。田原先生是田隅三生的学生，学术辈份应该是小山和滨口教授的师侄。小山教授做完报告，田原教授提了几个尖锐的问题，让我大为折服，心想，他将来也许会成为日本分子光谱学界的第五代代表性人物吧！下午接着赶往日本理化研究所(理研)田原教授课题组参

观访问。在乘车去理研的途中，小山先生自嘲地说，我在田原博士答辩的时候，问了他几个很有难度的问题，如今他开始“报复”我了！访问期间，在和小山教授的闲聊中，断断续续了解到一些日本分子光谱学派的发展历史。

日本是一个非常讲究学术传承的国家。东京大学分子光谱学的沿革就是一个典型的例子。这一学派的开山鼻祖应当是水岛三一郎(San-ichiro Mizushima)教授(图1)。水岛先生1923年毕业于东京帝国大学理学部化学科，1927年担任东京帝大助教授，并到德国莱比锡大学研修。他是日本结构化学的先驱，早

在上世纪三十年代初，水岛就开始应用拉曼光谱研究1,2-二氯乙烷的旋转异构体，证实了化合物反式交叉与邻位交叉效应的存在，奠定了旋转异构体的概念，在国际上广受赞誉。五十年代又开展多肽结构的谱学研究。其有关蛋白质构造的研究已成为生物化学领域里程碑式的工作。他曾被提名角逐1962年和1964年诺贝尔化学奖，但并未如愿。科学家很多时候就像果农那样，自己种下的果树，自己不一定能够享用到结出的果实。2016年诺贝尔生理学及医学奖授予日本分子细胞生物学家大隅良典(Yoshinori Ohsumi)，以表彰他发现细胞自噬的



图1 东京大学光谱学派部分代表性科学家



图2 雪国秋色 (a)稻田与农舍; (b)隐藏在杉树中的神社

机制。大隅良典的博士导师今堀和友师从水岛三一郎，因而大隅也是水岛三一郎的再传弟子。有趣的是，水岛三一郎的孙子水岛昇曾是大隅的学生，并与大隅一同入选2013年汤森路透引文桂冠奖。

水岛教授退休后由其弟子岛内武彦接任。岛内在他学生和朋友们给他60岁生日出的纪念论文集序言中写到：“在过去的36年中，我一直在用振动光谱研究分子结构，解析红外和拉曼光谱过程总是令我欣喜不已。我相信，红外和拉曼光谱是来自分子世界的交流手段”，足见岛内教授已经将自己物化成分子了！另外，岛内教授还是最早认识到计算机对基础科学研究和科研数据处理重要性的少数物理化学家之一。1972年他被委任为东京大学计算机中心主任时，就承担起在日本建设全国计算化学和谱学数据网络的重任。岛内教授的继任者是其弟子田隅三生。田隅教授出名的工作是为解析人工合成高分子聚合物(包括导电高分子)、蛋白质及光合系统的光谱奠定理论基础，用于阐释谱学与物质的结构、热、机械、传输及响应性能间的关系，并和白川英树(Hideki Shirakawa)教授合作发表了导电高分子方面的论文。白川英树与 Alan MacDiarmid 和 Alan Heeger 教授分享了导电高分子研究的2000年度诺贝尔化学奖。滨口宏夫又是

田隅三生的继任者。他东京大学毕业后并没有直接留校，而是先去了神奈川研究院，独立发展成功后再回到东京大学。我印象中滨口先生的工作

以发展时间分辨拉曼光谱以及后来的低波数拉曼光谱而闻名于学界。日本光谱学界虽然没有直接获诺贝尔奖，但间接促成了其他领域的两个诺贝尔奖。

尽管田原教授给我的邀请信写明是做主题报告，而且免交注册费，但由于疫情期间出现的各种情况使得我对出国开会抱有一种消极的态度。2023年随着体能和心态的逐渐恢复，又想起了日本的这次会议。原先一直没有关心会议的地点，邀请信是英文写的，大致的地点是 Enchigo-Yuzawa。百度上一搜，居然是越后汤泽！这个地名太熟了，熟到好像到过这个地方一样，这正是川端康成孕育诺贝尔获奖小说《雪国》的地方。一想到要去这么难得的好地方，不由对办护照、签证、旅行路线规划这些繁琐的事一下子热心了起来。

我和中国科学院半导体研究所的谭平恒、陕西师范大学的马佳妮教授一同搭乘9月3日由北京飞往东京的CA181航班。到了羽田机场，在日立公司做研究工作的张开峰老师开车把我们送到东京站，并教我们如何买票，赶上了下午2:40的上越新干线高铁。比我们前一天到的厦门大学王海龙老师已经把一路上情况发到会议微信群中，所以我们到了越后汤泽站很顺利地找到了Bernatio酒店的礼宾车。这个季节天还有些闷热，车一路往山里行，

山路上来往的车辆很少，更看不到行人。偶尔会看到山野里金黄色的稻田，谷穗非常整齐，好像被人修剪过似的，足见农人对稼事的用心(图2)。一路上看到的民舍大都是用木头搭建的，露出褐色的木质框架和白色的墙体，大多数是两层结构。有些房屋边的空地上是一片竖立着黑色公章型墓碑的坟地，仔细看的话会发现周边树林中有木材构筑的神社。当汽车进入一片高尔夫球场的时候，前面出现一排连绵的建筑，那应该就是酒店了。

在酒店的前台办理完入住手续，并从服务员那里拿到了会议资料，已经快5点钟了。到此，自始至终就没有看到一个和会议相关的志愿者，这一点和国内办会大为不同。匆匆赶到会场，下午只有两个大会报告，一个是滨口宏夫的，另一个是田中群老师的。我到会场的时候，田老师的报告已经做完了，正在回答问题的环节。最后田老师表示歉意，不能够继续参加后面的会议，因为他第二天就要从上海飞往法国巴黎参加电化学会议。

晚上是日式自助餐，有生鱼片寿司、各种海鲜、拉面、米饭和大酱汤，饭后的品酒是这次会议的亮点。日本新潟县以其出产的优质大米闻名于世。由于新潟有着丰富的雪融水，春暖花开之时，雪水带着山间大自然的养分，被农人浇灌在水稻上，秋收时长成的稻米会特别香甜。新潟县鱼沼市出产的越光米最负盛名，素有“世界米王”的美誉。用新潟大米与当地的山泉和雪水酿造的米酒，更是当地人引以为傲的出产。藤井教授募集到六百多瓶各色新潟米酒，每天晚饭后供大家品尝。每晚会给六个不同的品牌，每人根据自己的品后体会，做

一个排序。排序接近真实答案的前几名还会在第二天抽奖，但只抽出一位优胜者，奖品是一瓶清酒。第一天的获奖者是谭平恒，第二天的获奖者是厦门大学易骏。最后一天还要评出清酒博士，当然要对所有品牌的清酒进行排序。

喝点清酒后，略带微醺，就相约一起去泡温泉。按照手册指引，直奔温泉而去，果然一切如手册上所写的那样。温泉有室内和室外之分，温度差不了多少，但室外是露天的，空气流通，还能看到缀满星星的夜空。

第二天上午的大会报告是韩国的金东浩教授，介绍他们组应用超快时间分辨光谱在一系列精巧设计合成的稠环芳烃化合物中开展单线态裂分成三线态的研究工作。而我自己对分会报告中大阪大学 Yasuhisa Mizutani 教授的工作更加感兴趣。Mizutani 教授研究能量(热量)在蛋白中传递的动态过程。研究体系是血红蛋白，利用超快脉冲激光激发血卟啉色素分子，其非辐射跃迁部分的能量就会以热的形式传递给周边蛋白质骨架。针对离子中心距离不同的氨基酸，开展时间分辨拉曼光谱研究。通过测定特定位置处氨基酸的斯托克斯和反斯托克斯拉曼光谱的强度比，就能够推算该氨基酸的温度和热量传到该处的时间，最后测定出蛋白质分子内不同时间和不同空间点位的温度。这个测温原理是当时我考物理所博士研究生时，导师徐积仁教授给我出的专业考题之一，更重要的是目前课题组博士生阮美霞也在开展相关研究。不同的是，我们研究的是植物光合天线蛋白，想确定叶绿素的非辐射跃迁能够给周边的水环境带来多高的瞬态温度变化，能不能够诱

导捕光天线的瞬态热致非光化学淬灭过程。在听报告的过程中立马拍下他们已经发表的工作，传给阮美霞同学，如此高效的信息传递，不得不感慨信息社会带来的便利！报告结束后，我问了非常想知道的两个问题：(1)色素分子的瞬态温度是多少？(2)能够引起多高的蛋白质温升？答案是 700 K 和 50 K，还是有点令人吃惊啊！

报告后的午饭时间，见到田原教授独自用餐，我便坐到了他的对面。之前曾听说他不赞成在线报告的形式，便借机请教他缘由：“羽翔，你想我们这个光谱学术团体就像一个大家庭一样，大家通过会议建立起个人友谊和信任程度，这样就可以在学术会议上提一些严肃的科学问题而不至于被认为是刁难，也不会伤及感情，这样能够及时纠正学术错误，保证学术的健康发展。”说得也对呀，线下学术活动使得大家有机会在一起吃饭和聊天，成为参会者之间建立友谊、增强信任的一个渠道，对学术交流也起到了积极的作用！

我们还聊起中日两国使用的汉字。田原先生说，我辛辛苦苦地学会了繁体汉字，你们又给简化了，这是为什么？我说，中文繁体字太难学了，不易普及。中国大陆刚解放的时候文盲的比例太高了，要在短时间内扫盲，就推出了简化版汉字，成效很大。

9月5号下午，我自己在超快光谱分会做主题报告，田原先生和我的小同行新加坡国立大学的程浩祥教授都在会场。我的报告系统地回顾组里应用二维电子态相干光谱开展的电子态与振动态耦合的研究工作。这系列的工作完全是在教科书基本规律的引导下开展的实验研

究，同时又是挣脱教科书束缚的思辨过程。量子力学中的谐振子模型及其对应的振动波函数(厄米多项式)是认识和思考分子光谱的基石，也是教科书上的金科玉律。按照谐振子模型，基频能量不同的振动模是不能够通过线性叠加形成相干波包的，只有同一个振动模的高阶模才能够叠加成波包，其结果是波函数在空间形成尖锐状分布，其最大值对应的位置相当于经典谐振子的运动质心。我们先对细菌叶绿素开展了相干态波包的研究，获得了比单模位移谐振子模型预测的“椅子型”振动相干二维光谱更为复杂的图样。通过费曼路径分析，我们提出了多模耦合模型，很好地解释了实验获得的振动相干二维谱图模式，它大致符合多套频率不同的单模“椅子型”嵌合图样，从而提出了多模耦合形成的振动波包，其原理是在单模位移谐振子模型中增加了其他不同频率的振动模能阶。后来在另一个染料分子中也观测到了类似的现象，并且获得了电子态分辨的振动波包，即处于基态和激发态上的波包。在深入分析多波耦合的机制时，我们意识到，前面的工作有一个漏洞，即不同模之间的能阶发生了窜越，这一点在谐振子模型中是禁阻的。在和化学所理论化学家边文生教授讨论后，才明白过来，对于绝大多数分子，其电子态势能面是非谐性的，不同频率的振动能阶会以一定的概率发生窜越！也就是说，多模耦合是非谐性势能面的必然结果。随后介绍了支持高等植物主体捕光天线中 340 cm^{-1} 振动模与激子态能级发生电子态—振动态共振耦合的二维光谱实验证据。最后介绍了近期的投稿工作，蓝藻捕光天线别藻蓝蛋白(Allophy-

cocyanin)的量子相位同步的实验和理论研究。别藻蓝蛋白含有三对较强耦合藻胆素二联体,是研究电子态—振动态共振耦合的理想体系。理论表明,二联体的反对称集体振动模能够和激子态能隙共振耦合,其能量被迅速衰减,剩下的是全对称集体振动模,从而实现两个耦合藻胆体分子的振动相位同步。由于全对称振动不改变分子间相互作用距离,能量耗散小,是抵御环境涨落导致电子态退相干的有效机制,这些预测也被实验所证实,从而为光合作用系统存在量子相干态传能提供了理论和实验支持(该工作已经被 *Nature Communications* 接受)。

这里涉及两个由英文名词派生出来的概念: vibrational coupling 和 vibronic coupling。前者应该没有争议,指的是纯振动态耦合,后者就 vibronic 本身而言,也没有争议,指的是电子跃迁到激发态伴随着处于电子基态的振动跃迁到激发态的振动态,跃迁几率大小由黄昆因子决定。然而两者组合成的 vibronic coupling 就有歧义了,因为显然这应该是区别于 vibrational coupling 的。这个概念我在组里和学生也讨论了许久,达成的共识是处于电子基态,就叫 vibrational coupling,而发生电子态跃迁,就叫 vibronic cou-

pling。报告结束后,程浩祥教授问了关于第一个工作谐振势和第二个工作用非谐势的区别。我的回答是:第一个工作在当时情况下认识不足,事实上两者都应该非谐势。田原先生最后一个提问,直击要害,他说我用的“vibronic coupling”不对,应该就是 vibrational coupling。我就把我的理解说了一遍,田原还是不满意,他说 vibronic coupling 一词是西方学者为了标新立异而提出来的,很多人不清楚这个词的确切意思,我们会后再讨论。

晚上照例到了品清酒的时间。在酒会上田原、浩祥和我又碰到一起了。浩祥问田原,你对 vibronic coupling 一词怎么理解?田原说,没有 vibronic coupling,只有 vibrational coupling。浩祥反应快,突然明白过来说:“vibronic transition, vibrational coupling!”我觉得浩祥的总结抓到了概念的灵魂,我们三人都一起大笑起来,十分认同浩祥的总结。田原接着对我说,如果你以后投稿,还是可以用 vibronic coupling,这样西方的学者也许会高兴。有了这样的感悟,连清酒的味道都变得好起来。

这次听到最让我有感触的是5号上午由田原教授的弟子、理研年青教授仓持光(Hikaru Kuramochi)做的报告。报告的题目是“捕捉光致异构化过程中的幽灵态(Catching the phantom state of photoisomerization)”。仓持一开场就罗列了二苯乙烯异构化机理研究中超快光谱研究的所有文献,密密麻麻的挤满

了一页,然后调侃道,美国宾夕法尼亚大学 Robin Hochstrasser 教授发表第一篇文章时,我那时才5岁。我想,这么陈旧的课题,还能够做出什么新意!仓持要探究的是二苯乙烯分子顺反异构化过程中涉及的一个共同的中间态:两个苯环差不多成 90° 的构型,因为是光激发导致的异构化,该中间态应该在激发态势能面上。30多年过去了,该中间态一直没有被捕捉到。仓持的实验思路是这样的,首先通过光激发,实现反式到顺式的异构化过程,并利用时间分辨拉曼光谱证实中间态的存在;然后光激发实现顺式到反式异构化,观测到了同样的中间态,并且证明无论从顺式还是反式开始的异构化过程,其中间态是相同的。然后将CC双键的C用 ^{14}C 进行标记,证明异构化是由CC双键的旋转导致的。进一步发现,中间态有两个能量相近、寿命不同的状态,一个约60 fs,另一个为200 fs。他们用受激辐射布居倒空的方法确定了60 fs的中间态处于激发态势能面上,通过和势能面交叉很快弛豫到寿命为200 fs的基态中间态。这样就令人信服地捕捉到了所谓的幽灵中间态!他们的论文刚刚被 *Nature Chemistry* 接受发表,据说田原课题组前后花了10年的功夫!这又是一个典型的日本学者的工作。可以断定,仓持教授也会是继田原教授之后的日本光谱学代表人物吧!

毫无例外,会议也安排了旅游的环节。品尝了那么多清酒后,藤井教授安排了9月6号下午到清酒厂参观,满足参会者对清酒制作工艺的好奇。上午听完报告,拿着会议给每个人准备的午餐盒,就上了



图3 家庭清酒作坊 (a)前店后厂夹层庭院中的一角;(b)清酒制造车间

旅游车。我们的酒店在十日町，车路过六日町、五日町后来到一个小镇，下车时正好下大雨，街上空无一人，街道两侧基本上是两层高的木屋，由雁木连成街道两侧的走廊，可以遮风避雨，一切都和《雪国》中描写的那样。走进一家酒店，门面区是卖清酒和品尝清酒的地方，每人发一个小塑料杯，可以免费品尝两种清酒。我喝了一点“鹤龄”牌清酒，这是在会议期间感觉比较适合我的一款，再到厂家来喝一口，只是想找一点不一样的感觉。品完酒后，再穿上一次性塑料鞋套，就可以进厂参观了。穿过前屋便是一个浅长的后院，院里一角有一颗古朴的罗汉松，树底下是精心排布的假山石，透出院主人追求宁静生活的心态。

进了后屋(图3)，映入眼帘的是大门右手边的方形水池，池中铺满黑色的发亮的鹅卵石，一根小碗口粗的水管在喷出清冽的水流。领队的工程师告诉我们那是从水井中抽出的用于酿造清酒的井水，清酒口感的好坏和井水的质量有关。日本清酒，是借鉴中国黄酒的酿造法而发展起来的日本国酒，由精磨过的大米，加上水、酒曲和酵母酿造而成，酒精度数在 14° — 18° 之间。对大米的加工工艺要求特别高，稻子去壳，通常要去除其总重量的25%—50%。有一些特定品种的米专门用来酿酒，与一般日本食用米比较起来，其心白部分(不透明淀粉核心)要大。工程师给我们展示了去壳程度不同的大米，磨去45%的大米由原先的淡褐色变成一粒粒雪白的珍珠米，这便是用于酿造上好清酒的原材料。接着带我们到二楼去看发酵罐，楼板上罗列着两排发酵罐的进料口，发酵罐是由不锈钢制成

的，一个罐的容量也就两吨左右，精确控温。工程师说，罐子再大，温度控制就不精确，发酵过程也不均匀。下一个车间就是压榨车间，粗料进入方形的压榨滤网，酒就流入下方的酒槽，经沉淀过滤，便可以装瓶了。酒渣有专人收购去蒸馏做出烧酒，一点都不会浪费。出门的时候，每个人都买了清酒，我也不例外，买了两瓶“鹤龄”。

第二站到了一个休闲中心，也是清酒酿造厂。厂家没有带我们参观酿造工厂，而是领我们看了雪国特色的雪库。一进到雪库，里面的温度恒定在 $6-7^{\circ}$ 左右，当地人就是用融化的雪水酿造清酒的。在冰箱普及之前，当地人每天背一块冬天储存的雪块到鱼市，用于海货的保鲜，以此补贴家用。墙上展示的照片是先前背雪的雪国女孩，也就十四五岁的样子，脚上穿着草鞋，生活一定很艰辛。雪库里装的是一座不是很大的雪山，表面上覆盖一层黑色的灰尘，是融去的雪留下的，可以说这也是雪国受到工业污染的痕迹吧。工厂的人说，每年二月堆成雪山，一年下来也就融化掉一半。雪库的隔壁是酒窖，货架上是一瓶瓶写着祝愿字样的清酒，是客人存放在此的。

参观回来后是晚宴。首先请大会主席讲话，田原先生的开场白一下子把气氛给活跃了：“主席通常是无用的，作为大会主席我真的没有什么用。首先要感谢的是岩田教授，他细致的安排保证了会议的成功；感谢藤井教授，他筹措了足够



图4 部分参会人员合影

的经费和清酒……还有会议秘书，所有的联系工作都由她来承担”，然后宣布了下一届会议的举办地点，并由印度代表对下次会议的举办做了一些许诺。

一方水土养育一方人才。这次会议，从举办方看似无意的安排中，如果仔细去品味，就能体验出组织者的用心。从川端康成的文学作品，到新泻的稻米和清酒，乃至温泉沐浴步骤的详细介绍，无不透出日本民众在生活中对精致和行为规范的追求。这种生活心态也被投射到富有创造精神的各行各业。在科研工作中，日本科学家的坚韧、耐心、孜孜以求的精神，正是这种生活态度的延伸；而在制造业，对产品质量的精益求精和工件制作的极高精度，也恰恰是这种态度的自然结果。对于大多数职业科学工作者而言，科研即是生活，生活即是科研。正如南宋诗人陆游所写的那样“汝果欲学诗，工夫在诗外”。我想，我还有什么理由去拒绝生活中碰到的琐事呢？

这次大陆参会的代表是：田中群，田传山，翁羽翔，谭平恒，谭砚文，易骏，王海龙，姜秀娥，刘韩韬，马佳妮，张德龙(图4)。

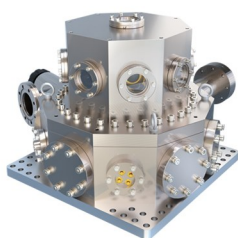
Scryo-S[®]

系列低温恒温器

Scryo-S 系列低温恒温器 (Scryo-S) 具有降温速度快, 变温范围大, 震动小, 噪音低, 设计灵活, 样品可置于真空或超高真空中, 制冷剂使用效率高, 无需定期维护等特点, 并可与 Qcryo 形成不消耗液氮的干式低震动低温系统。



Scryo-S-100
通用型低温恒温器



Scryo-S-200
超高真空低温恒温器



Scryo-S-300
紧凑型显微低温恒温器



Scryo-S-400
超高真空(UHV)低温插件



Scryo-S-500
显微低温恒温器



Scryo-S-600
UHV JT插件

Scryo[®] 系列低温恒温器典型特性

类型	S-100	S-200	S-300	S-400	S-500	S-600
典型特性	低温恒温器	低温恒温器	低温恒温器	低温插件	低温恒温器	JT插件
样品环境	真空	超高真空	真空	超高真空	真空	超高真空
温度范围	<1.8K-500K	<2.2K-475K	<1.8K-475K	<1.8K-500K	<1.8K-475K	<1.3K-500K
震动水平	-	<5nm	<10nm	-	<5nm	-
漂移水平	-	<2nm/min	<3nm/min	-	<2nm/min	-
温度稳定	<25mK	<10mK	<10mK	<25mK	<10mK	<10mK
典型应用	紫外 / 可见光 / 红外, THz, 基质隔离, 穆斯堡尔谱, 高压 / 高能物理等	STM、AFM、离子阱、原子 / 分子冷阱、近场光学椭圆仪和高能物理等	显微 / 近场光学、低维材料、磁光、拉曼 / 红外光谱、高压、X-ray 和高能物理等	STM、AFM、ARPES、椭圆仪、红外、超快、X-ray 和高能物理等	显微(磁光)、低维材料、拉曼/傅里叶/布里渊散射、高压和高能物理等	STM、AFM、ARPES、椭圆仪、红外、超快、X-ray 和高能物理等

