

环境的探测和太阳风-磁层-电离层-大气耦合过程的多因子综合观测与理论研究。

空间物理学近 20 年来的蓬勃发展是与空间探测技术的发展分不开的。在五十年代和六十年代,探空火箭已经在不少国家广泛应用,对数百公里高度以内的大气层进行多项目探测研究,实现了大气物理直接观测范围的突破,越过了对流层和平流层,扩展到中层和热层;火箭光谱测量把当时已知的太阳紫外谱由 2900 埃扩展到 977 埃,测定了太阳 Ly- α 、Ly- β 线以及几十条多次电离原子的辐射吸收线和 X 射线;测定了电离层电子、离子浓度,碰撞频率及其它参数;用计数管、电离室等设备进行了宇宙线观测,用云室对原初宇宙线粒子进行了轨迹照相,还用核乳胶研究了宇宙线粒子的高能和重粒子分量。

五十年代末期,发射了人造地球卫星,卫星和飞船做为一种研究工具的出现,在空间探测方面实现了一次大飞跃,开辟了这一研究领域里的崭新局面,使高空大气直接探测的范围越过了高层大气和电离层,进入了外层大气,发现了辐射带和磁层;利用卫星和飞船,实现了对空间环境各参数的全球规模的实测,为空间物理各分支学科的研究提供了大量极其宝贵的资料。

随着空间探测技术的发展,还对两颗离地球最近的行星——金星和火星,进行了大量的

科学考察,对这两颗类地行星的大气和表面特征有了进一步的了解。七十年代中期以来还进行了外行星探测。这些探测将对天体演化、生命起源、空间开发利用等重大课题的研究产生深远影响。

空间探测发展的另一个方面是人工影响与开发利用空间的尝试。

目前科学界对充分利用空间实验室这一特殊环境以进行物理学基础研究,给予了极大的重视。在零重力环境中,流体无对流运动,这对于研究基本的流体动力学过程,特别是在无对流运动的介质中的过程;对于研究表面现象,气体输运现象、流体分离过程、临界点和相变、热量子效应、化学激光、超流液滴实验、核裂变反应和脉动星物理等都有重要意义。空间的零重力是制造某些新材料的良好环境,可用于生长高纯度大单晶,无结构缺陷光学元件,超纯金属及特殊合金等。空间天然分子离子源可用于自由分子流条件下的散射实验。空间还是进行宇宙线实验的良好环境。

空间是一个巨大的自然宝库,蕴藏着丰富的资源,空间太阳能站和行星采矿等将影响未来技术的发展方向。正在进行的人工局部影响空间环境(例如向电离层注入带电粒子束)的主动实验,将朝向控制空间这一远大目标迈进一步。显然,这些空间活动必将对空间物理学的发展,产生深远的影响。

波 谱 学 发 展 近 况

郑 耀 华

(中国科学院湖北物理研究所)

一、引 言

广义来说,物质与电磁波相互作用,产生各种频率的吸收线、散射线或发射线,称为物质的

谱线,研究谱线的特征及其与物质结构和运动状态关系的科学称为波谱学。图 1 列出物质与电磁波相互作用的一般特征^[1]。

从图中看出,波谱学涉及到电磁波各个波段,联系到物质各个层次和运动状态,范围相当

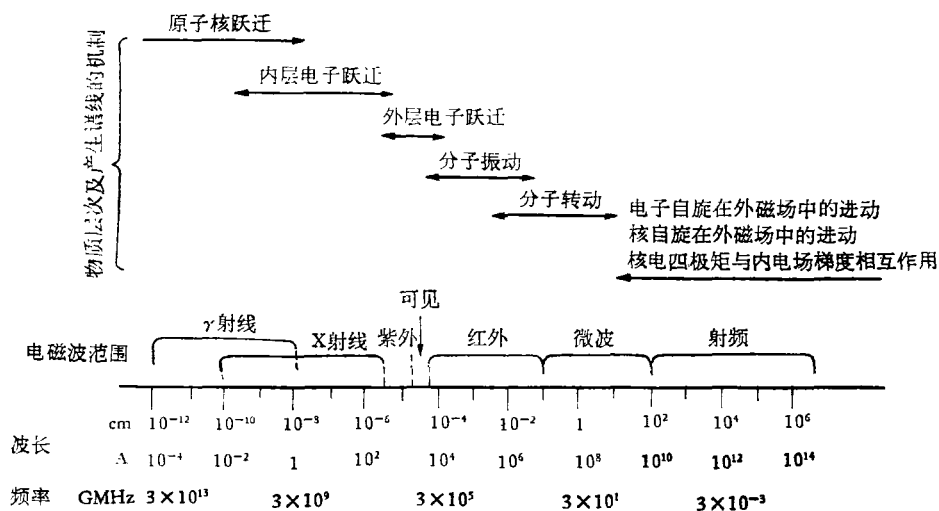


图1 物质与电磁波相互作用的一般特征

广泛,但历史上波谱研究是从可见光开始的,习惯上人们把光频段的称为光谱学,涉及微波及射频波段的称为波谱学。然而近代科学技术的发展已经把光频段和微波射频段的波谱现象结合起来研究(光学——微波、射频双共振),特别是激光出现以后,射频波谱的一些概念,方法和技术直接移用到光频区域,形成所谓激光光谱新领域。1958年,穆斯堡尔(Mössbauer)发现核共振荧光效应(穆斯堡尔效应),又开创了在 γ 射线区域研究核能级之间跃迁的穆斯堡尔波谱学。本文只限于介绍微波及射频波谱学的情况,同时为了简化,我们在下面的叙述中,都把微波及射频波谱学简称为波谱学。

在微波及射频波段,产生物质谱线的主要机制是外磁场作用下原子核和电子的自旋进动,物质内部电场梯度和原子核电四极矩相互作用以及分子的旋转运动或某些反演振动等等。因此波谱学的研究内容,包括核磁共振、电子自旋共振、核电四极共振以及气体微波谱等方面,形成一门重要的物理学分支¹⁾。

波谱学是一门基础学科,它的每一个重大成就都对科学技术有重大推进,例如微波波谱研究导致微波激射器的发现,为量子电子学奠定了基础,引导到激光的发明,利用波谱线恒定性研制成原子时间频率标准,是现代一切高精度测量的基础;原子、分子常数的准确测量不断

揭示物质结构的内在矛盾,推动着理论和实验的发展。

波谱学在生产和国防建设中有广泛应用,它为导弹、潜艇、飞机、人造卫星的导航、通讯提供最准确的时间频率基准;在农业固氮、光合、农药、选种、工业的催化、合成、矿物的分析、医疗的早期诊断等研究工作中,波谱技术和波谱仪器是强有力的研究手段,具有不破坏样品、迅速、准确等优点。

当前波谱学正进入一个新的发展时期,主要是进一步发展新原理、新方法、新技术、新理论,开辟新领域,更深入的向其他学科渗透。

二、发展近况及趋势

关于波谱学的发展近况及趋势,我们综合介绍下列几个主要方面:

1. 波谱学原理、方法和技术的不断发展

六十年代,出现各种双共振方法和傅里叶变换波谱新技术,发展了固体核磁共振高分辨方法;开拓了激发态波谱和瞬态过程的研究。七十年代,出现多重共振和自旋密度成像技术,发

1) 关于铁磁共振、反铁磁共振、金属中的磁共振、电子迴旋共振等更为专门的内容,本文因篇幅所限,未予讨论。

展了“二维”及“多维”波谱学。下面,分别介绍当前最活跃的几个方面:

(1) 双共振和多共振

所谓双共振,就是在同一个样品中使两个有耦合关系的自旋系统同时发生共振,从而获得两个系统相互作用的有关信息。一般说来,一个系统(a)用作观察,另一个系统(b)用作微扰,当系统(b)共振时,观察(a)系统共振讯号的变化(双共振讯号)。双共振的内容很多,主要有下面几种:

(A) 核磁-核磁双共振:

二个共振都属于原子核(同核或异核)的磁共振,根据微扰射频场强度不同,效果和实验方法的差异,又可细分为自旋去耦、选择性自旋去耦、自旋微扰、核奥佛好塞(Overhauser)效应以及核间双共振等,表1列出它们的主要特征^[2,3]。核磁-核磁双共振是当前用途最广的一种双共振方法,已逐步由研究工作变为常规工

作,近代先进的波谱仪大都配备有这些实验装置。

(B) 核磁-核电四极双共振^[4,5]:

这是近年研究低灵敏度,低同位素丰度和低频率的核电四极共振的主要方法。它的基本原理是利用两个共振系统之间的耦合关系,通过观察高灵敏度核磁共振讯号的变化,以间接探测核电四极共振;或者通过改变核电四极能级的布局,直接增强核电四极共振讯号。

许多轻元素的核,如氘(²D)、硼(¹⁰B,¹¹B)、氮(¹⁴N)、氧(¹⁷O)、钠(²³Na)、镁(²⁵Mg)及铝(²⁷Al)等,由于它们的电四极矩很小,共振讯号太弱,以前很难甚至无法探测,但最近几年,使用这种双共振方法,用多晶样品就能观察到共振讯号。例如从1971年—1976年,用这种方法新发现的¹⁴N核电四极共振谱线约200多条,²D的约100多条。由于轻元素的固体结构不易用X射线衍射分析,所以大量此类核电四极共振谱线数据

表1 核磁-核磁双共振特征*

实验类别	实验条件	物理原理	典型效应	用途
自旋去耦	$\frac{\gamma H_2}{2\pi} > 2J$	H_2 足够大,使(b)系统多重线被完全辐照达到饱和,因而完全去除了(a)与(b)的自旋-自旋耦合	(a) 谱线分裂消除,变为单线	增强(a)线讯号 鉴定结构
选择性自旋去耦	$\frac{\gamma H_2}{2\pi} \sim J$	H_2 稍小,(b)系统多重线被部份辐照,(a)与(b)的自旋-自旋耦合作用部份消除	(a) 谱线分裂部份消除	决定耦合常数的 相对符号
自旋微扰	$\frac{\gamma H_2}{2\pi} \sim \nu_{1/2} \ll J$	H_2 更小,使得 $\frac{\gamma H_2}{2\pi}$ 在(b)线宽范围内,引起(a)谱线分裂,分裂的大小,形状与微扰射频场的频率是否对准辐照线的中心以及微扰场的功率有关	(a) 谱线分裂	阐明结构,决定 复杂谱的自旋 能级和耦合常 数的相对符号
核奥佛好塞效应	$\frac{\gamma H_2}{2\pi} < \nu_{1/2}$	H_2 更弱,不足以使(a)系统的自旋能级发生变化,只使能级布局发生变化,引起(a)谱线强度变化	(a) 谱线强度变化	增强低灵敏度核 的共振讯号,阐 明分子配置
核间双共振		上述四种实验方法,都是微扰射频场 H_2 的频率始终对准(b)系统的某条谱线使之共振,而扫描(a)系统的各条谱线,观察其共振谱线的变化。核间双共振则相反,观察射频场 H_1 的频率始终对准(a)系统的某条谱线使之共振,而扫描微扰射频场 H_2 使它通过(b)的各条谱线,观察(a)共振讯号的变化。如果(b)的某条谱线与(a)共振线有公共能级,则可观察到(a)共振讯号的变化,如果(b)的某条谱线与(a)无公共能级,则它不会引起(a)共振讯号的变化	(a) 共振讯号 强度变化	阐明能级结构

* (a)为观察系统,(b)为微扰系统。 H_1 为观察射频场强(高斯), H_2 为微扰射频场强(高斯),J为自旋-自旋耦合常数(赫), $\nu_{1/2}$ 为辐照线的半宽度(赫), γ 为旋磁比(弧度/秒·高斯), $\frac{\gamma}{2\pi}$ (赫/高斯)。

的测定,对固体结构的研究将很有帮助,同时由于生命遗传物质大都含氮,最近几年相继测得组成蛋白质的 20 多种氨基酸的 ^{14}N 核电四极共振谱线,这无疑是对生命遗传物质研究的一个重要贡献。正是由于这些原因,核电四极共振的研究打破长期以来比较沉寂的状态,最近几年成为波谱学中活跃的研究领域之一。

(C) 核电四极-核电四极双共振^[4]:

两个相互耦合的自旋系统都处于电四极共振之中,它们可以是同核,也可以是异核,这种双共振的用途,主要是判明复杂谱线的归属。

(D) 电子-核双共振^[1]:

包含二种情况。一种是奥佛好塞效应,即利用电子自旋共振饱和,通过自旋-晶格弛豫耦合,使核自旋能级布居发生变化,增强核磁共振讯号一百倍至几百倍,这是检测低灵敏度、低自然丰度的核磁共振的重要方法之一。另一种情况也是使电子自旋共振饱和,但通过核磁共振使电子自旋共振在相应的能级上消除饱和,从而以高的分辨率定出电子自旋共振谱线的超精细结构。虽然二种情况都使用电子自旋共振饱和和效应,但前者作用是增强核磁共振的灵敏度,后者作用是提高电子自旋共振谱的分辨率。

电子-核双共振是研究固体中未配对电子中心环境的有力手段,它能够确定具有磁矩的所有近邻核的性质及它们的精确位置,而通常用 X 射线衍射方法很难解决这个问题。

(E) 光磁双共振^[6,7]:

因为光子能量比微波或射频量子能量高 5—7 个数量级,所以检测光的灵敏度要比直接检测微波或射频的灵敏度高得多。选择适当偏振和特定频率的光束照射原子系统,能够在实验温度下使原子磁能级布居发生倒转(即所谓光抽运作用),同时加入一个微波(或射频)场强迫系统发生磁共振,使磁能级的布居恢复玻耳兹曼(Boltzmann)分布,引起抽运光强度发生变化,检出这个变化,就实现磁共振的光探测(透射光的磁共振探测);或者通过光抽运把粒子激发到激发态的某一磁的子能级,同时加入微波(或射频)场强迫粒子向邻近磁的子能级跃迁,

观察来自这个新能级的光学荧光的发射,也能检测磁共振讯号(散射光磁共振探测),因为光跃迁和磁共振跃迁同时存在,所以称为光磁双共振或光学-微波(或射频)双共振。激光出现后,由于它的高度单色性和能量集中,可以最准确、最有效地作选择性激发,可以把原子激发到更高能级,成为研究激发态原子的重要方法。光磁共振既有光检测的极高灵敏度,又有微波(或射频)测量的极高准确度,所以用它来研究微波(或射频)场与原子的相互作用是非常合适的。利用这一技术,曾经十分准确地完成许多波谱基本测量,如原子核的自旋、磁矩、电四极矩、电子的磁矩、激发态 g 因子、激发态能级寿命、扩散常数、碰撞截面、光致能级移位、压力频移等等。此外这一技术还被创造性地应用于研制频标、量子放大器、激光器、磁强计等等。

总结上述,我们可以看出,双共振比单共振有许多优点:第一,增强讯号,提高讯号噪声比。这对于探测低灵敏度,低自然同位素丰度的核共振有特殊重要意义,例如通过 [^1H - ^{15}N] 双共振实验^[8],现在已经能够探测自然丰度 3.7×10^{-3} ,灵敏度(恒场条件下)相当于质子 1×10^{-3} 的 ^{15}N 的核磁共振,而普通方法是完全不可能的。第二,提高分辨率,最明显的是电子-核双共振得到电子自旋共振谱的超精细结构。第三,比单共振得到更多信息,例如判明谱线的归属,决定自旋耦合常数及其相对符号等,这对于复杂谱图的识别,阐明分子结构有重要作用。第四,可以研究激发态波谱。

最近几年,在双共振基础上还发展了电子-核-核三重共振方法^[9],就是在电子自旋共振的同时,激发二个频率的核磁共振,它比电子-核双共振有更高的灵敏度和分辨率,也可以得到更多的信息,例如它可以决定对某个特殊超精细结构常数作贡献的质子数目。此外,还有人提出微波-光学-穆斯堡尔三共振的方法^[10]。正因为双共振和多共振有许多优点,有时乃是取得某些信息的唯一手段,因此它为波谱学家打开了新的天地,目前已广为应用并不断发展。

(2) 核磁共振“衍射”和自旋密度成像^[11]

这是 1973 年才发展的新技术,目前仍处在早期阶段,但发展相当迅速。

(A) 核磁共振“衍射”:

具有规则格形结构的样品,置于一线性场梯度的磁场中,由于原子核所处的空间位置不同,自由进动频率也不同,因此原来在均匀磁场中为单线的共振讯号,因场梯度作用而形成许多“栅谱”,二条“栅谱”之间的频率差与场梯度大小和“格”的空间距离有关,与光学实验中由于“光栅”作用而产生的衍射谱相似,称为核磁共振“衍射”。若空间分辨率提高到原子间隔的数量级,则从“衍射”谱可以直接获得固体内部质子(或其它核)排列的信息。以氟化钙(Ca^{19}F_2)单晶目前得到的最窄谱线计算,如果场梯度达 500 高斯/厘米,估计可能获得的空间分辨率为 1 毫微米,由于 X 射线观察质子衍射比较困难,而质子的核磁共振讯号强,所以这一技术正好弥补 X 射线衍射分析的不足,是研究物质内部质子(或其他轻元素的原子核)结构的有用方法。不过对大多数固体来说,核磁共振谱线还很宽,要得到很大而线性度又非常好的场梯度也很不容易。核磁共振“衍射”的另一个可能应用,是对某些生物组织的研究,因为像肌肉纤维、视网膜、表皮等许多组织近乎格形规则结构,且空间间隔大于 1 毫微米,有可能观察到核磁共振“衍射”谱。

(B) 质子自旋密度成像:

核磁共振讯号强度和样品中参与共振的质子数目成正比。在一个线性场梯度的磁场中,通过扫描方法,可以从核磁共振实验确定样品中的质子分布情况,获得平面(二维)或空间(三维)的质子自旋密度图象,又称核磁共振“照相”。由于它对骨骼透明和软组织(它们含大量水份)有强的共振讯号,能够探察软组织的情况,是 X 射线照相的很好补充,并具有无辐射伤害的优点,如果与测量自旋-晶格弛豫时间(T_1)相配合,在获得自旋密度图象的同时还可得到自旋-晶格弛豫时间的空间分布图象。由于正常生物组织和病变组织在质子密度或弛豫时间

方面可能存在的差异,人们对用它来作早期诊断和探癌抱有希望,虽然在制造容纳人体大的高均匀磁场和线性好、非常大的场梯度方面以及缩短成像时间,提高成像质量等还有不少困难,但据报导,劳脱堡(Lauterbur)已完成场强为 1 千高斯,频率约 4 兆赫,射频线圈直径分别为 15 厘米和 30 厘米的实验装置^[12],曼斯菲尔特(Mansfield)提出了快速成像的新方法^[13],人们预期在不久将来有可能取得突破,达到实际应用水平。

(3) 固体高分辨核磁共振方法^[14,15]

固体中由于各原子核之间相距很近而发生强烈的偶极-偶极相互作用,使核磁共振谱线变得很宽,一般在 5×10^4 赫左右,从而淹没了化学移位,自旋-自旋分裂等许多有用信息,使利用核磁共振研究固体内部细致结构遇到很大困难。因此曾经用很大努力来寻求固体高分辨方法,已经发展的基本方法有旋转样品法,多脉冲旋转磁矩法以及弱自旋系统核磁共振观测的质子增强双共振方法。最近几年,组合这些方法布置了许多新的实验,得到良好效果。对氟化钙单晶(Ca^{19}F_2)获得最好的线宽约 10 赫,还观察到固体样品中 ^{13}C 或固体表面吸附物等弱自旋系统的高分辨谱。虽然与液体核磁共振高分辨率相比还差很远,但它的迅速发展却为核磁共振在固体中的应用开辟了可喜的前景。

(4) “二维”及“多维”波谱学^[16]

经典形式波谱学适于研究线性或近似线性系统,但非线性效应几乎在所有情况中都存在,完全避免非线性效应是不可能的,况且系统的某些性质只有通过非线性效应才能显示和探测,如弛豫时间的测量,双共振实验等等,因而要求有适于处理非线性效应的波谱理论和实验方法。为了描述波谱的非线性效应,只考虑讯号幅度(或相位)与频率的函数关系是不够的,必须包括其他一些参数,如射频(或微波)场强度、作用时间、第二个或第三个射频(或微波)频率等,用这样一套共振参数作图,自然得到“二维”或“三维”波谱图象,而相应的理论处理和实验方法,就构成“二维”或“三维”波谱学。

奥埃 (Aue) 等人对“二维”波谱学有专门论述^[16], 指出对于核磁共振, 至少有四种可能途径获得“二维”波谱图象, 并对付里叶变换“二维”波谱理论和实验方法作了详细介绍, 认为基本原理有普遍意义, 同样适用于电子自旋共振、核电四极共振、分子微波波谱以至红外激光波谱学等领域。

2. 波谱测量准确度不断提高

七十年代, 最重要的发展是对单个电子磁矩的准确测量。按照狄喇克 (Dirac) 理论, 电子的自旋磁矩为

$$\mu_e = \frac{g}{2} \cdot \frac{eh}{4\pi m_e c}$$

其中 e 为电子电荷, m_e 为电子的静止质量, c 为光速, h 为普朗克常数, g 称为电子的自旋 g 因子, 按狄喇克理论, $g = 2$, 因此电子自旋磁矩应等于一个玻耳磁子 $\left(\frac{eh}{4\pi m_e c}\right)$ 。但精确测量表明, 电子自旋磁矩并不准确地等于玻耳磁子, 这是由于电子与辐射场相互作用使磁矩产生微小的变化, 也可以说是 g 因子的异常, 并定义

$$a_e = \frac{(g-2)}{2}$$

近三十多年来, 对 a_e 的实验测定和理论计算工作不断发展, 测量准确度和计算精确度有六个数量级的提高^[17]。最新的实验测定是德梅尔特 (Dehmelt) 等人在 1976 年完成的^[18]。它的基本原理是: 用超冷 ($\sim 4\text{K}$) 离析技术将一个电子囚禁在特殊的电磁场陷阱中, 然后用共振探测方法, 同时准确地测量电子的迴旋共振频率 ν_e 和自旋共振与迴旋共振拍频讯号的频率 ($\nu_e - \nu_c$), 根据 $a_e = \frac{\nu_e - \nu_c}{\nu_c}$, 就能准确地定出 a_e 。由于陷阱的特殊结构使共振线宽变得很窄, 保证测量有高的分辨率, 又由于陷阱置于液氦低温, 噪声很小, 保证测量有高的灵敏度。用这种方法测得 $a_e = (1159652410 \pm 200) \times 10^{-12}$, 精度比原来提高约 20 倍, 这一成就在物理学中有重要意义。新的测量值与量子电动力学新计算得的理论值比较, 相对误差在十亿分之一 (10^{-9})

以下, 这说明量子电动力学在这样精确的范围内仍然是成功的, 这是量子电动力学的一大成就, 而波谱技术从亿万个电子中实现对单个电子的捕捉、囚禁和自旋反转探测, 可以说是人们控制和认识微观客体的一个飞跃, 预计今后很可能将这一技术用于测量单个质子、氘核和别的基本粒子的磁矩。

从四十年代到七十年代, 波谱的测量准确度有 5—7 个数量级的提高。

3. 波谱理论

五十年代以前, 波谱学大部分理论工作, 对于辐射场都是用经典的电磁波理论处理, 六十年代, 有人用量子电动力学处理辐射场, 研究光磁共振问题。七十年代, 哈罗兹 (Haroche) 等人^[19]引入“衣冠原子 (Dressed Atoms)” [即被光子包裹着的原子] 的概念, 辐射场按光子描述, 物理系统看成是〈原子+辐射场〉的复合态, 并按照光子的吸收和发射这一基本过程, 把所有波谱现象统一建立在完整的量子力学理论上加以解释, 这不但使问题变得简单明确, 而且预言在辐射场作用下许多新的物理效应, 如原子磁矩的修正, g 因子的异常等, 都在光磁共振实验中得到证实。“衣冠原子”的理论在阐明波谱的非线性效应方面特别有效, 因此用它来描述具有强辐射场作用的双共振是很合适的, 而经典方法则遇到较大困难。

4. 波谱仪器和实验条件的迅速发展

波谱仪的发展, 与电子学技术密切相关, 电子学有什么新技术, 波谱仪很快就加以应用。波谱仪的发展, 主要围绕提高灵敏度、分辨率、多功能、自动化等中心问题。

下面分别介绍主要波谱仪的发展近况:

(1) 核磁共振波谱仪

近年最重要的发展是使用计算机实现快速付里叶变换波谱新技术, 灵敏度提高一个多数量级, 加上其他一些技术 (见表 2)^[20], 灵敏度提高几个数量级, 解决了 ^{13}C 谱的探测问题, 打开了有机结构分析的新天地。同时用计算机存

表2 增强核磁共振灵敏度的实验方法

方法	理论增益	实验条件	实际增益	备注
强磁场	B_0	1.4 万高斯	1	B_0 为直流磁场强度 有些文章给出理论增益为 B_0^2 J. Magn. Resonance, 24 (1976) 71 给出理论增益为 $B_0^{3/2}$
		2.3 万高斯	3	
		7.0 万高斯	6	
大样品管	R^2	$\Phi 5\text{ mm}$	1	R 为样品管半径
		$\Phi 10\text{ mm}$	4	
		$\Phi 12\text{ mm}$	6	
时间平均	$t^{1/2}$	1 分钟	1	t 为实验时间
		1 小时	7.7	
		1 天	37	
付里叶变换	$(\frac{\text{全谱宽}}{\text{单线宽}})^{1/2}$	^1H /单位时间	10	
		^{13}C /单位时间	25	
双共振分裂的多重线变为单线	按多重性而定	双线	2	γ_B 为辐照核的旋磁比, γ_A 为观察核的旋磁比
		三重线	2	
		四重线	2.6	
		$^1\text{H}-\{^1\text{H}\}$	1.5	
核奥佛好塞效应	$1 + \frac{\gamma_B}{2\gamma_A}$	$^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$	2.9	

贮,检索谱图,进行谱的模拟和解释. 为适应生物大分子研究的需要,用超导强磁场进一步提高共振频率和灵敏度,增大化学移位,是当前的另一趋势,目前商品超导核磁共振波谱仪最高工作频率(指质子)为360兆赫,实验室正在做更高频率的超导波谱仪.

(2) 电子自旋共振波谱仪

一般都在微波范围. 五十年代中期到六十年代中期,曾一度发展射频频谱仪^[21,22]. 七十年代后,转向亚毫米波发展,1975年超导脉冲场强做到高达 10^6 高斯^[23],用氰化氢(HCN)的0.337毫米波长的激光器作讯号源,铟化钢(InSb)晶体作检测器,第一次在氯化铜晶体 $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 样品中观察到亚毫米波电子自旋共振讯号^[24],预料在这样高的场强下,可能引出新的现象和效应.

(3) 核电四极共振波谱仪

由于物质内部电场梯度太大($10^{16}-10^{18}$ 伏/厘米²),至今用人为改变外电场方法无法显著改变核电四极共振频率,而各种物质的核电四极共振频率从几十千赫到一千兆赫,很难做出一种覆盖这样宽的频率范围的通用波谱仪,因

此虽有少量一定频宽的商品仪器生产,但目前多数还限于实验室设备. 同时由于纯核电四极共振灵敏度低,近年大多数核电四极共振都是用双共振方法探测.

随着仪器的发展,实验条件也在不断发展,初期的波谱实验,都是在普通环境进行,后来逐步开展在强磁场、强电场、交变电场、交变磁场、低温、高压等特殊条件下的波谱工作,为研究特殊条件下物质的性质,微观结构和变化过程提供了重要信息. 另外,初期波谱研究都是静态样品,后来发展到研究反应动力学的过程,近代又发展到对生物活体组织的研究.

5. 波谱学对其他学科的渗透

从目前情况看,除物理学本身外,与波谱学关系最密切的是化学,其次是生物学. 当前最活跃的表面科学^[25](表面物理和表面化学)、遗传工程、材料科学、分子生物学等研究工作,波谱方法都是重要手段之一. 此外波谱学对医学、药物学的渗透也很广,而矿物波谱分析被认为是继X光和物理化学分析之后矿物分析的第三次革命. 通过射电波谱观察,发现宇宙空间存在40多种分子,获得了星际空间许多宝贵知

识,形成所谓星际分子波谱学。作为强有力的研究手段,预计波谱学今后还将进一步向各门学科渗透,其中最重要的趋势似乎是用波谱研究生物化学和生物物理的问题。

王天眷、张承修教授以及叶朝辉同志对本文提供了一些宝贵材料,深表感谢。

参 考 文 献

- [1] David J. E. Ingram, *Radio and Microwave Spectroscopy*, Butterworths, (1976).
- [2] Becker, *Applied Spectroscopy*, **26**(1972), 421.
- [3] Derek Shaw, *FT NMR Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, (1976).
- [4] D. T. Edmonds, *Physics Report*, **29c**(1977), 235.
- [5] R. Blinc et al., *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 5087.
- [6] Alan Corney, *Atomic & Laser Spectroscopy*, (1977), 535.
- [7] William Happer, *Rev. Mod. Phys.*, **44**(1972), 169.
- [8] J. P. Marchal and D. Canet, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 2566.
- [9] K. P. Dinse, R. Biehl and K. Möbius, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 4335.
- [10] J. K. Srivastava and R. Nagarajan, *Sixth International Symposium on Magnetic Resonance*, (1977), 45.
- [11] P. Mansfield, *Contemporary Physics*, **17**(1976), 555.
- [12] Paul. C. Lauterbur, *Sixth International Symposium on Magnetic Resonance*, (1977), 312.
- [13] P. Mansfield, *Sixth International Symposium on Magnetic Resonance*, (1977), 283.
- [14] R. G. Griffin, *Anal. Chem.*, **49**(1977), 951 A.
- [15] 孟庆安,《物理》, **6**, (1977),341.
- [16] W. P. Auc, E. Bartholdi and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 2229.
- [17] Arthur Rich, John C. Wesley, *Rev. Mod. Phys.*, **44**(1972), 250.
- [18] R. S. Van Dyck, Jr. P. B. Schwinberg and H. G. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 310.
- [19] Haroche, *Annales de Physique*, **6-4-5** (1971), 189, **6-6** (1971), 327.
- [20] Derek Shaw, *Scientific Instruments*, **7**(1974), 689.
- [21] W. Duncou and E. E. Schneider, *J. Sci. Instrum.*, (GB), **42**(1965), 395.
- [22] M. Keut and P. R. Mallard, *J. Sci. Instrum.*, (GB), **42**(1965), 505.
- [23] Muneyuki Date, *J. Phys. Soc. Jpn* (Japan), **39**(1975), 892.
- [24] Muneyuki Date et al., *J. Phys. Soc. Jpn* (Japan), **39**(1975), 898.
- [25] Harry Pfeifer, *Physics Reports*, **26c**(1976), 295.

陶瓷半导体的原理及应用

技术陶瓷教研室

(天津大学化工系)

引 言

随着热敏电阻、压敏电阻、CdS 太阳能电池、半导体瓷介电容器以及敏感元件等的研制和应用,陶瓷半导体这个名称渐渐被人们采用。

陶瓷是微细晶体的烧结体,它与单晶材料不同,是由晶粒及晶界构成的。正是由于陶瓷内部晶界的存在和利用,使得陶瓷半导体具有一些优于单晶半导体的特性。再者,陶瓷半导体的制造不要求象单晶半导体那样的高纯原料,而且便于大量生产,成本低,这些都是单晶

物理

半导体所不能相比的。

近年来,陶瓷半导体已成为陶瓷领域内极为活跃的分支,它已和非晶态半导体、有机半导体构成了一个新的半导体家族。

现在,概括地介绍陶瓷半导体有关的理论基础和应用。

一、陶瓷半导体基础

根据导电性质,物体区分为导体、绝缘体和半导体。陶瓷为绝缘体。如何使陶瓷转变为半导体,又如何利用晶界的特性来制造各种半