

在原子尺度上的记忆

孙 驹 亨 Erwin L. Hahn¹⁾

(北京大学物理系) (美国加利福尼亚大学伯克利分校)

三十五年前,本文作者之一(E. L. Hahn)在一个有趣的实验中发现了“自旋回波”,它就是我们要向读者们介绍的在磁共振(NMR)中最早发现的一种瞬态相干现象,即一种“原子记忆”现象,它是原子集合所呈现出来的对它以前状态的记忆。

原子记忆和我们通常所说的光学记忆(全息摄影、光盘记录等)和计算机中的记忆功能完全是两回事,它是一种在原子尺度上的记忆现象,即一个原子集合的有序状态随着时间的推移逐渐衰变成无序状态后,可以通过其组成原子的运动(或别的什么自由度)的反转得到复原。从这个意义上来说,原子记忆并不限于原子集合,我们可以在电学、磁学、光学、力学、化学、生物学以及我们日常生活中找到这种现象。由于任何一个系统从有序态向无序态衰变总是与各种随机过程(如碰撞、扰动等)紧密联系在一起,因而科学家们通过对一个系统复序的仔细研究,就可以搞清这些随机过程的发生及其对系统的影响。人们深知,搞清这些随机过程对人类揭开微观世界的奥秘具有何等重要的意义!另一方面,原子记忆是客观世界中存在的一种普遍现象,有着鲜明的哲学涵义,因此它也引起了哲学家的浓厚兴趣。此外,它的实用价值也随着技术的进步正日益增长,它在工业检测,医学诊断中的重要用途,吸引了科技人员的关注。

一、自旋回波和光子回波

到过北京天坛的游客都知道回音壁,住在山区的村民都知道面对大山吆喝会听到清晰的回声,阳光正入射一面镜子就会被反射回

来,……,所有这些,我们都可以称之为“回波”(echo),只是它们的性质和尺度有所不同罢了。回波的共同点是:发出信号到达反射体所需的时间与它返回的时间相等,即回波是某种意义上的一种“时间反转”。然而,自旋回波、光子回波这类原子尺度上的回波尽管也具有“时间反转”这一共同点,但其机制远比上述各种回波复杂得多。

E. L. Hahn 在首次发现自旋回波的实验中,把一个甘油样品放在磁场中,用两个射频(rf)脉冲照射它,两个脉冲的间隔时间为 t 秒,

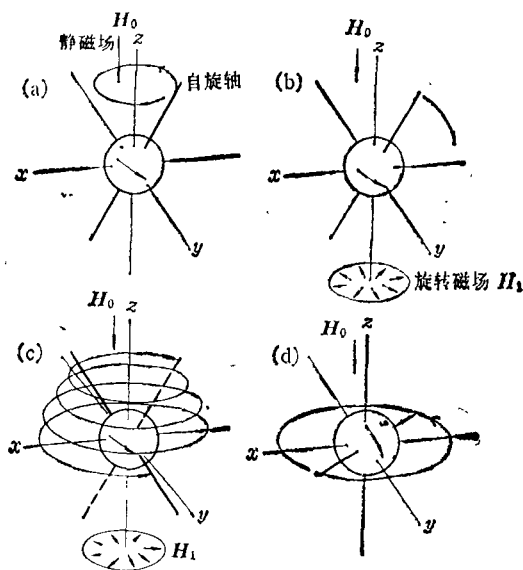


图1 核自旋轴受到静磁场 H_0 和脉冲射频场 H_1 作用时所作之进动

(a) 在静磁场作用下进动; (b) 受到 H_0 和 H_1 的作用开始作两个方向的进动; (c) 正在作复杂进动; (d) 自旋轴偏到水平位置, H_1 取消,开始在水平面内进动

1) 现任美国加利福尼亚大学物理系教授兼劳伦斯实验室研究员,是“自旋回波”的发现者,同时还发现了自由感应衰减(FID)效应、自感应透明现象和自旋-转动耦合效应,并创立了 Raman 拍频光谱学。

在第二个脉冲过后 t 秒, 样品本身发出第三个脉冲, 这就是自旋回波^[1]。

自旋回波是样品中核自旋的磁矩引起的。质子有自旋, 又带有电荷, 所以有磁矩, 这和陀螺仪的角动量很相似。如果把样品置于静磁场 H_0 中, 自旋轴与静磁场夹角不为零, 那么它就会象一个在引力场中倾斜的陀螺仪那样绕力场方向进动。用一个有圆偏振分量的射频脉冲磁场 H_1 (一个旋转磁场) 加到样品上, 当旋转磁场的转速与自旋轴绕 H_0 进动的转速相同时, 从自旋轴坐标上来看, 自旋轴受到的是一个恒定水平磁场的作用, 因此系统呈现出复杂的进动图象, 是既绕 H_0 , 又绕 H_1 的合成进动(见图 1)。自旋轴的倾斜角大小取决于 H_1 的大小和持续时间。假定取 H_1 使倾角正好为 90° , 然后立即

终止, 那么所有质子的自旋轴就会在这一新的平面内绕 H_0 进动, 同时发出一束振荡电磁脉冲, 这就是“自由感应”信号。由于样品中的非均匀性(磁场不同), 导至某些自旋轴转得快, 而另一些转得慢, 宏观上看各自旋轴的取向趋于分散, 发出的电磁脉冲将随之衰减, 以至消失。因此, 这种信号总是叫做“自由感应衰变”信号, 简称 FID, 也是 E. L. Hahn 发现的^[2], 是近年来人们颇感兴趣的一种超辐射。此时样品本身表现上处于混沌状态。如果在第一个脉冲过后 t 秒再施加第二个脉冲, 脉冲持续时间增加一倍, 因而可以将自旋轴再转动 180° , 这相当于把自旋轴所在的平面翻了一个个, 于是进动快慢不一的各自旋轴的相对位置正好颠倒过来了, 在第二个脉冲过后 t 秒, 所有自旋轴将再次

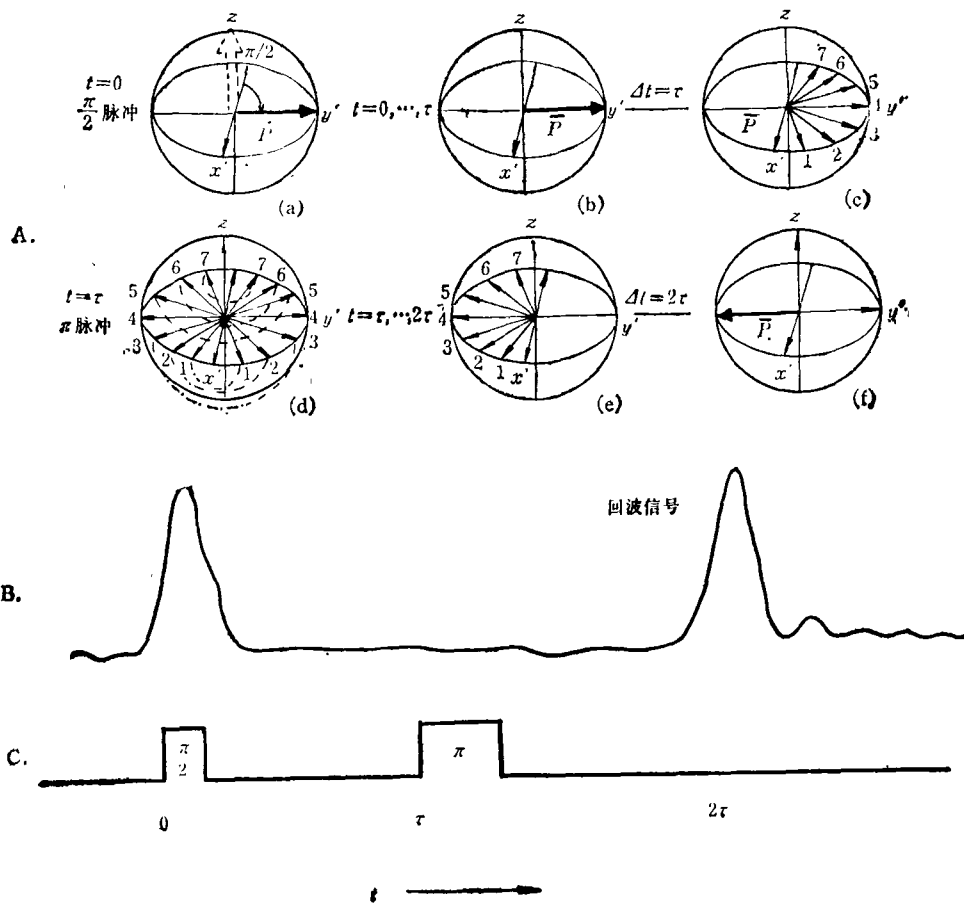


图 2 光子回波形成的示意图

(A) 电偶极矩 P 在激光场激励下所作之进动; (B) 信号波形; (C) 激光脉冲序列

走到同一个方向上来，再次发出一束强振荡电磁脉冲，这就是“自旋回波”。不难看出，自旋回波是“自由感应衰变”的再现，一个典型的时间反转现象。

激光问世以后，磁共振中的这类回波现象很快就在光频区相继被发现。实际上，磁共振和光学共振的相似性早为人们所知，磁共振的奠基人之一 Feynman 早就指出，任何一个二能级系统都可以处理为 $1/2$ 自旋系统，因此，只要用时间足够短（小于样品中的各种弛豫时间）的强相干脉冲去激励样品，与样品中的某个二能级系统发生共振，不论样品是气体、液体还是固体，都可以产生这类回波。1964 年 A. Kurnit 等人首次红宝石中观测到了与自旋回波完全相似的现象^[3]，只不过他用的激励源是波长为 6943 \AA 的激光束，是在光频区的回波，故定名为“光子回波”。两者的物理原理相同，但涉及的物理机制却并不一样，自旋回波是由原子核的磁矩在射频场激励下产生的，而光子回波则是由原子中电子的偶极矩在激光场作用下所产生的。图 2 示出了电偶极矩（或核自旋轴）在激光脉冲场（或射频场）激励下形成光子回波（或自旋回波）的物理图象。

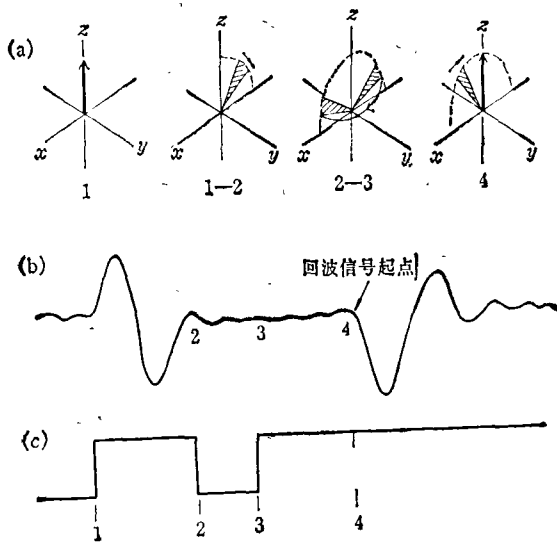


图 3 光学旋转回波形成的示意图
(a) 在激光场激励下电偶极矩进动；(b) 探测器接收到的信号；(c) 激光脉冲序列

自旋回波和光子回波是在不同波段的两个典型的例子，科学家们已经发现的各种各样的回波现象甚多，比较著名的有：受激回波、多脉冲回波、旋转回波、幻三明治回波和双光子回波等。它们的具体表现形式不同，但物理原理相同，例如与光子回波相对应的旋转回波，它的表现形式为一个巨脉冲的吸收信号，与光子回波表现为一个巨脉冲的发射信号正好相反，这是 G. Brewer 和本文作者之一（孙驹亨）分别在可见区和红外区首次观测到的（见图 3）^[4]。

二、隐序和复序的概念

不少人常常把回波视作一种特定的物理现象，即一种在强相干脉冲场激励下的瞬态相干效应，而往往忽略了它们的更普遍的涵义，本文则打算从更广义的角度来讨论回波这个概念。

我们用一个比喻来加以说明。设想在一个两端钉有挡板的桌面上有五辆玩具小汽车，各以每秒 10cm 、 20cm 、 30cm 、 40cm 和 50cm 的速度向前运动，碰到挡板会自动折回按原速度反向运动，假定桌面长为 100cm ，试问五辆车在同一起始线上出发以后需多长时间可以再次走到一条直线上来（恢复起始状态）？这个问题不难回答，答案为 60s 。可是，如果我们把这个“五车小系统”换成上万辆小车组成系统，而且由于种种原因车与车之间还会发生碰撞等现象，假定开始它们也是从同一起始线上出发，试问这时要多长时间才能再次走到一条线上来？这个问题也许谁也算不出来，也许它们根本不可能再恢复初始的状态了。换句话说，就是开始时的有序状态，已经衰变成了无序状态，要它们自然恢复有序，显然是不可能的。这种情况和大量粒子组成的原子集合非常相似，尽管我们可以用某种方式使它们（例如原子核的自旋轴）处在有序态（取向一致），一旦粒子运动起来，由于种种弛豫机制的作用，它们的有序状态将被破坏，而且变得越来越“无序”。这就是热力学第二定律所表明的“系统总是趋向最大熵（即趋向无序）”。

但是,情况也并不总是这样,早在1872年物理学家 J. Loschmidt 就说过,支配一切粒子运动的法则对时间而言都是对称的.因此,只要使每个粒子的动量反向,就可以使任何有序状态衰变成无序态的系统重新变成有序而不影响系统的总动能.当然,这里有一个条件,即各种弛豫作用尚未起主要作用.这个论点曾经遭到近代热力学的创始人玻耳兹曼的反对和耻笑,因为他认为要粒子的动量反向是根本不可能的.

然而,各种回波的发现证明了 Loschmidt 的论点是有说服力的,即支配大团粒子行为的定律对时间而言应该是对称的.其实, Loschmidt 论点的佯谬性在于,许多所谓从有序态变为无序态(没有碰撞等破坏作用),并非绝对,而仅仅是一种表面现象,只是有序态被表面上的无序状态所掩盖,即系统处于隐序状态,给与适当的处理,这种有序态会再次表现出来,实现复序.我们仍然用前面提到的比喻来说明:假定五辆小车都装有信号接收系统,接到外来的指令信号就会调头反方向行驶,速度不变.小车在起始线上开始运动后,由于各自速度不同,有的已往返两次,有的却还未走完第一个来回,表观上看,五辆小车毫无次序,连方向都各不相同,似乎处于无序状态.然而,一旦外界发出指令信号,所有小车都反向行驶,如果指令是在起动后 t 秒发出,那么在起动后 $2t$ 秒,五辆小车会再次在起跑线上走在一起,从而恢复了起始状态.这个比喻说明了貌似无序的系统内的隐序,经过适当处理是可以被揭示出来,并恢复其表观上的有序状态.

除了前面提到的各种回波是这类隐序被揭示的例子外,在磁共振和光学共振中还发现了许许多多这类隐序和复序的现象,其中著名的现象有:自由感应衰变(FID)、光学章动(Optical Nutation),绝热反转(ARP)、喇曼拍频(CRB)和自感应透明(SIT)等,因为这些现象都是在强相干场作用下产生的瞬态现象,一般称为“瞬态相干现象”(coherent transient effect).图4是本文作者之一(孙驹亨)用斯塔克开关技术和

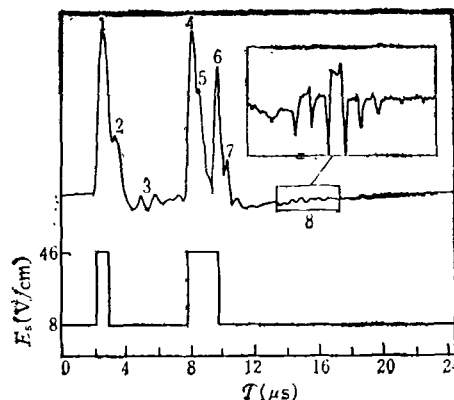


图4 记录下来的瞬态相干信号(上)和激光脉冲序列(下)
1,2和4是光学章动;5和7是FID;8是光子回波;3是CRB

CO₂激光激励¹³CH₃F分子样品所获得的同时出现的几种瞬态相干效应实验结果.实际上,隐序和复序现象在自然界是普遍存在的,人们已经用机械的方法观察到了这种现象,同样也可以用电学的、声学的以及其它的方法来揭示这种现象.显然,这种能恢复以前状态的功能呈现出的是一种对以前状态的记忆,故又称为“原子记忆”.

三、原子记忆及其应用

已经发现的种种原子记忆现象在物理学的进展中起了相当重要的作用.自旋回波的发现导致了核磁共振波谱学的蓬勃发展^[5],至今不衰.光子回波发现后随即发展起来的一门新兴学科——瞬态相干光谱学^[6],是现代物理学中研究物质微观结构和内部动力学的重要方法.

原子记忆之所以能用于研究物质微观结构和各种相互作用,是因为任何一种有序态的破坏,都与组成该系统的粒子之间及其与外界的相互作用有关,其中包括粒子本身的微观结构,弹性和非弹性碰撞,电的和磁的相互作用以及外界的扰动等等.凡是对有序态起破坏作用的形形色色的随机过程最终都将导致系统记忆的衰退,从而使瞬态相干信号减弱,以至消失.科学家们可以准确地测定这些信号衰减的程度和

速率,从中提取有关相互作用的信息,搞清微观世界中的这些随机过程.用原子记忆来研究原子、分子及固体中的弛豫机制已经取得了重大的成功,对热骚动的研究,对局部涨落的研究,对能级微小分裂及各种超精细结构的研究以及对某些重要参量的测量等都取得了令人鼓舞的成果.

利用光子回波和多脉冲回波来研究原子或分子的速度改变碰撞(VC碰撞)是一个典型的例子^[7].碰撞是谱线增宽的主要因素,它导致分子或原子内能、相位以及速度(大小和方向)的改变.长期以来人们还找不到合适的方法来搞清引起谱线增宽的细节.然而,由于不同的回波效应对不同的碰撞机制有各自的响应,只要精确测定各自的弛豫速率,就可以得出VC碰撞的参数,还可以搞清速度大小和方向对谱线增宽的影响,换句话说,利用原子记忆,我们可以把隐藏在谱线线型背后的各种相互作用细节分割出来,并加以研究,这是一般光谱学方法无法做到的.

自由感应衰变(FID)是一种最简单不过的

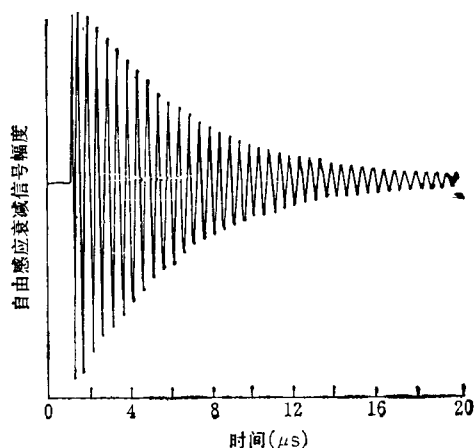
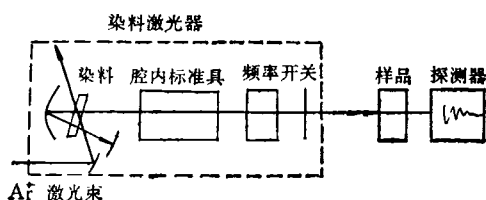


图5 Brewer所用的频率开关装置及所测到的氟化镧晶体的FID信号(下)

原子记忆,它可以被看作是一种无需时间反转的回波.这相当于上述比喻中所有小车都以同一速度向行驶的情形,自始至终一直保持着起始的顺序,如果在行驶中发生任何内部的或外部的扰动(如碰撞),都将在小车到达终点时被检验出来.G. Brewer等人用频率开关技术检测了FID信号,仔细研究了含镧离子的氟化镧晶体(见图5),搞清了氟核在晶体中的自旋翻转现象^[8].

G. Brewer和E. L. Hahn利用FID的相干性,在三能级系统中创立了一种双光子超辐射相干拍测量方法,又称之为“拉曼拍频光谱学”.用这种方法研究了许多微小的能级结构,是一种无多普勒限制的光谱技术.本文作者共同完成了一项高分辨率光谱研究,采用了斯塔克开关技术,发现了 CH_3F 分子中氟核和碳核与分子转动之间的弱相互作用,简称为SRC (spin-rotation coupling)效应,由此引起的超精细结构只有几十千赫兹^[9].

还有一种颇为有趣的原子记忆现象.如前所述,各种扰动是造成原子记忆衰退的主要根源,而这类(如碰撞等)随机过程从来就被认为是不可逆的.但是,这种直观的看法往往会使人误入歧途.Call和Purcell在实验中用多个密集的脉冲去激励样品,他们发现,本来在 τ 秒内就要衰减掉的回波信号,在施加多个脉冲后,信号的寿命会成倍地增长^[10],最初连他们本人都难以置信.其实,原因很简单,也很有趣,用前述的比喻来说明不难理解.我们假定,小车在短时间内多次接收到反向行驶的指令,并不断掉转方向.又假定在这时间内由于偶然因素(如碰撞)的扰动使速度发生变化,原来的顺序被破坏,但是由于多次掉转方向,小车在偏离原来顺序时,先是在一个方向,而后又在另一方向,平均的结果偏离原来顺序几乎为零.从宏观上看似乎它们没有发生过偏离,因而保持了原有的顺序,这就是多脉冲激发可以延长记忆时间的原因.多脉冲回波能延长样品中的有序态的存在时间,因而是衡量样品中非弹性碰撞强度和扩散速度的尺度.

原子记忆现象还可以被用来测定某些重要的物理参量,这是因为某些记忆现象与这些参量有直接的关系。例如,光学章动和旋转回波信号的弛豫振荡频率就是所谓的 Rabi 频率,而 Rabi 频率是与能级的偶极跃迁矩阵元成正比的,只要精确测定这两种信号的振荡频率,就可以得到偶极跃迁矩阵元的精确值,而偶极跃迁矩阵元这个参量在物理学,尤其是在光谱学中的重要性是众所周知的。本文作者之一(孙驹亨)和 Shoemaker 等人首次用光学旋转回波和光学章动得到结果,其精度达到和超过了传统方法测得的结果^[11]。

目前,利用核自旋的记忆现象来测定物质中的化学组成已成为一种重要的手段^[12],因为样品中任何共振频率都对应着特定的核环境中某一独特的核自旋。自旋回波法是最有用途的核磁共振成像技术(NMR 成像)之一,脉冲化射频辐射技术用于人体的 NMR 成像,是医学中无害检查的一大成就,这种方法对人体不宜用 X 射线检查的部位以及各种肿瘤的早期诊断是极其有用的,而且随着激光器的日益完善,这

类方法已经推广到了光学领域。我们深信,随着现代科学技术的日新月异的进步,原子记忆在实际应用中将会发挥越来越大的作用,有关技术也会越来越成熟。

参 考 文 献

- [1] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80** (1950), 580.
- [2] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **77**(1950), 297.
- [3] N. A. Kurnit, L. D. Abella and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.*, **13**(1964), 567.
- [4] N. C. Wong, Satoru S. Kano and R. G. Brewer, *Phys. Rev. A*, **21** (1980), 260;
孙驹亨, J. A. Kash and E. L. Hahn, *物理学报*, **34**(1985), 359.
- [5] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, Oxford, (1961).
- [6] 孙驹亨, *光谱学与光谱分析*, **5-5**(1985), 1.
- [7] R. G. Brewer, A. Z. Genack, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 999.
- [8] R. G. DeVoe and R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 862.
- [9] J. A. Kash, 孙驹亨, E. L. Hahn, *Phys. Rev. A*, **26** (1982), 2682.
- [10] H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94** (1954), 630.
- [11] 孙驹亨, *中国科学(A 辑)*, No.4 (1986), 430.
- [12] R. G. Brewer and E. L. Hahn, *Scientific American*, **252-12** (1984), 42—49.



(上接第 460 页)

还应当注意到,条件(12),(17),(27)以及(32)式等,都是用物理常数来表达的,它们涉及 c , m_e , m_p , G 和 \hbar 等几乎所有的基本物理常数。所以,只要有某一个物理常数稍有变化,就可能导导致下限大于上限。那时,生物,至少象人这样的生物,就不可能存在了。可见,生物之所以能存在,是与物理常数的巧妙的、甚至“脆弱”的配合分不开的,也是与天体环境的巧妙的、甚至“脆弱”的构成分不开的。

在这种意义下,我们的确可以不带任何神学色彩地宣称:

人,真是天之骄(娇)子啊!

附录: 简并电子能量

由测不准关系 $\Delta x \Delta p \sim \hbar$, 一个被限制在 Δx 范围

中的电子,具有动量不确定值 $\Delta p \sim \hbar / \Delta x$, 所以它具有零点能:

$$E \sim \frac{1}{2m_e} (\Delta p)^2 \sim \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{(\Delta x)^2}. \quad (36)$$

对于多电子体系,若电子的数密度为 n , 则平均每个电子所占有的体积 $v \sim 1/n$. 显然,

$$v \sim (\Delta x)^3, \quad (37)$$

故

$$\Delta x \sim n^{-1/3}. \quad (38)$$

将(38)式,代入(36)式,就有

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2m_e} n^{2/3}.$$

这就是表 2 中用的表达式。

参 考 文 献

- [1] R. H. Dicke, *Nature*, **192** (1961), 440.
- [2] B. J. Carr, M. J. Rees, *Nature*, **278** (1979), 605.
- [3] G. Wald, *International Journal of Quantum Biology Symposium*, **11** (1984), 1.
- [4] 方励之、李淑娴, *宇宙的创生*, 科学出版社,(1986).