

波谱学及其在我国三十年

王义道

叶朝晖

(北京大学)

(中国科学院武汉物理研究所)

波谱学是研究辐射和物质共振相互作用的科学。通过观测和研究这种相互作用的各种现象及其机理,人们可以得到物质的内部结构及其运动规律的知识。波谱学所涉及的辐射主要处在射频、微波、毫米波直至远红外波段,大体上是频率在 10^{14} Hz 以下(波长在 $30 \mu\text{m}$ 以上)的区域;它所处理的主要的是能级之间的受激跃迁。波谱学可以看成是光谱学的延长和发展,历史上,它由物理学的三个领域汇聚融合而来,这就是:远红外,毫米波,微波的分子光谱;原子束分子束共振及其对原子分子基本常数的测定;物质磁性,尤其是弛豫的研究(这和绝热去磁有关)。因此,波谱学的内容远超过了传统光谱学,并且对物理学及其在各领域的应用和技术的发展作出过重要的贡献。

现代波谱学包括以下几个分支:

1. 气体波谱学。主要是研究气体转动谱、振动相互作用、 J 双重分裂、分子反演谱。

2. 原子与分子束波谱,主要研究原子分子基态超精细结构,测定核矩、分子磁矩、四极矩等。

3. 核磁共振和核四极共振。这是目前波谱学中研究和应用最广泛的领域,尤其是前者。

4. 电子顺磁共振,这是目前波谱学中研究和应用的广泛性占第二位的领域。

以上这两领域占了波谱学的大部分,因此有些国家把这两分支独立出来,称为磁共振物理学。

5. 光抽运、光磁共振、光学微波共振。

6. 激光光谱学。它虽是光谱,但由于使用了强的相干辐射源,无论在理论处理和实验方法上,更多的使用了波谱学的概念和方法,所以这一领域可看作波谱学的向高频延伸的一部分。

在更高频段,无反冲的 γ 射线吸收谱——穆斯堡尔谱往往也看作波谱学的领域。

相反,铁磁共振、回旋共振等磁学和半导体研究中常用的方法、尽管在对象和方法上都和波谱学的相同,但在传统上却分别属于有关的分支学科。

在近五十年的发展,波谱学已经建立了自己独特的理论概念和实验方法,成为物理学的一个独立分支。1977年我国制定自然科学基础学科规划时,波谱学作为物理学的十大分支之一,制定了自己的规划,波谱学在发展中,对物理学作出了重大贡献,大大拓宽了它的应用范围。从1901年至今的82次诺贝尔物理奖中,属于波谱学领域的就有八次。

一、波谱学对物理学及其邻近学科的贡献

1. 从原子束分子束到粒子囚禁技术的发展,对精确测定原子常数作出了重大贡献

1937年 Rabi 在原子束中引入了共振方法测量了一系列原子核的参数,如磁矩与四极矩(Rabi 因此获 1944 年诺贝尔奖)等。其中最重要的是 Lamb 测定了氢原子 $2^2S_{1/2}$ — $2^2P_{1/2}$ 能级间的位移, Kusch 测定了电子的反常 g 值。目前得到的数值为 $g = 2 \times [1.0011596567(35)]$ 。此后,测定了氢原子基态超精细结构的分裂值,从这个数值可确定精细结构常数 α 。精确测定原子常数的最理想的条件是使原子处于孤立和静止的状态,即处于干扰最小的状态。为了实现这种状态,继原子束技术以后,近十年来在电磁势阱中囚禁离子的离子贮存技术发展很快,

已经利用这类技术测定了 Ba^+ 等的基态超精细结构常数,有效数字均在十二位以上.离子贮存技术与激光致冷相结合已经实现了单个离子的囚禁.这几年激光减速中性原子束的实验有了很大的成功,并且已经实现了减速钠原子的磁囚禁;而利用激光场实现中性原子囚禁的实验,也有了可能性.这些技术的发展将大大提高对原子常数测定的精确度.

2. 对物理基本理论起了推进与验证的作用

物理测量的精确度每提高一个数量级,总会带来一些新的效应,从而给物理理论以一个新的突破.如上述 Lamb 位移的发现和 Kusch 的电子反常磁矩的测定,为量子电动力学的发展奠定了基础(他们俩分享了 1955 年诺贝尔奖).相对论的一些细微效应已经为利用原子频标的精确实验所验证.例如,狭义相对论的时间膨胀效应已经由东西两方向飞行的飞机上携带的原子钟的频率比对所检验;而广义相对论的引力红移也为地面和高空上两台钟的频率比对所证明.利用激光波谱技术 Cs 原子上已经验证了在原子尺度内的宇称不守恒,用中子束和核磁共振,已经验证了费米子的旋量性.由于波谱方法灵敏,可观察单个原子,单个光子的行为,它已成为检验量子力学基本概念的重要手段.目前正在重新探讨一些早期的假说,如量子跃迁概念、光的粒子性和波动性观念等.此外,现在正在努力探索接受引力波的实验,波谱方法也是一个重要的方面.

为了解释波谱学中的精密数据和实验现象,一些物理中常用的近似方法还嫌不足.为此,理论工作者提出了一些精确解薛定谔方程的方法,如指数算符,超算符等概念和方法.此外,还发现了辐射场和原子相互作用中各种细微的、容易被忽略的效应如 Bloch-Sigert 效应、光频移、光子反冲等等.在解决光抽运问题中提出来的衣冠原子(dressed atom)方法,是一种把原子和辐射场做为整体来处理的量子化方法,它在处理激光与原子相互作用中十分直观有效,在处理弛豫问题中广泛应用和发展了密度算符,使量子统计方法获得了很大的成功.对

顺磁弛豫理论的贡献是 VanVleck 在 1977 年获得诺贝尔奖的重要组成部分.波谱学所处理的粒子系统,相对说来比较简单,例如多数是自旋 $\frac{1}{2}$ 的系统,因此几乎所有基本实验现象都能在

理论上得到满意的解释.理论和实验的密切结合是波谱学的一个特色.

3. 极窄而稳定的谱线推动了量子计量的发展

如前所述,在一些特殊情况下,例如在原子束分子束中,在充有缓冲气体的气泡中,和在离子和原子贮存室中,波谱共振谱线极为狭窄和稳定,用这种谱线来控制稳定和稳定电磁振荡器或辐射源,就构成了一台量子频率标准.目前量子频标的频率准确度已进入 10^{-14} 数量级,稳定度达到了 10^{-17} 数量级,使频率测量成为所有物理量测量中准确度、精密度最高的一种.现在已经用 ^{133}Cs 基态超精细结构分裂值 9192631770 Hz 来作为秒长的定义值.随着激光稳频技术的发展,光频标的稳定性和频率不确定度已高于 1×10^{-10} ,远好于原有的长度基准 ^{86}Kr 的光谱线.因此,1983 年国际计量大会通过了以确定的光速值来定义米长的决定:即一米等于光在 299792458 分之一秒内在真空中走过的路程,这个新的米定义把米长建立在秒长基础上,使长度成为由秒长通过光速而导出的导出量.这一变革将对物理学和工程技术带来深远的影响.现在把其它物理量转换成频率来进行测量已成为一种趋向.这将提高各种测量的精确度.例如,电压可通过约瑟夫森效应的频率来测量($v = \left| \frac{2e}{h} \right| \Phi$).现在为了进一步提高量子

频标的准确度,力求排除各种对原子能级的干扰,应用新原理的频标方案层出不穷.不久可望出现准确到 10^{-14} — 10^{-15} 的频标,这意味着频率测量的有效数字可达 14—15 位.在这样高的精确度下必将出现许多前所不知的新效应,大大加深人们对物理世界的认识.

4. 应用双共振技术发展了量子电子学

对受激发射的研究和原子束技术相结合,导致了 Townes 和 Басов 和 Дроков 两组各自

独立提出了激射振荡概念,并完成了分子振荡器,从而产生了量子电子学新学科,对无线电技术带来了重大影响(他们于1964年共同获得诺贝尔奖)。此后,应用双共振技术又使顺磁量子放大器获得发展,扩展了受激辐射放大与振荡的概念。顺磁量子放大器至今仍是噪声最低的无线电放大器。1978年获得诺贝尔奖的3K微波辐射背景的发现,就是利用了一台这种量子放大器。双共振的含义是:当两个互相耦合的能级系统中的一个系统受辐射场作用时,另一系统的粒子分布就会显著偏离热平衡分布。这种非平衡状态可以表现为这一系统的共振信号的显著增长,从而大大提高其检测灵敏度。光学射频、电子核双共振就是以此发挥其作用的。在特殊情况下,它可表现为能级粒子数反转,这为量子放大和振荡提供条件。利用强的光辐射使基态能级粒子数处于显著非平衡状态的方法称为光抽运(Kastler因发明此方法而得到1966年诺贝尔奖)。光抽运是1960年发明红宝石激光器的先导。电子核双共振还是制定角关联实验用的极化靶的手段。双共振还可用来大大削弱两个系统之间的耦合,一般说来这种耦合使谱线结构复杂化。所以,双共振技术可以使谱线分析大为简化,提高了分辨力。目前在核磁共振中广泛使用的*j-j*去耦技术就利用了这一点。

5. 气体波谱学的研究开辟了分子天文新领域

对气体分子的微波谱的研究,在五十年代达到了顶峰,对分子转动谱,转动与振动的耦合,各种斯塔克效应和塞曼效应,四极矩效应,多原子分子的*l*双重分裂, NH_3 的反演谱的研究十分透彻,并且在后者基础上实现了分子振荡器。此后,气体微波谱也应用于分析化学,并且在证认反应产物上也有助于化学动力学的研究。六十年代发现了星际分子的射电信号,一部分波谱工作者转入射电天文,从而出现了分子天文学的新领域。迄今为止,已发现了近七十种星际分子的射电或远红外光谱线,其中约一半是有机分子,不少是分子离子和自由基。有一些星际分子在地面条件下是不稳定的,不

可能存在的。比较天空与地面上分子的不同,在地面上模拟太空条件进行试验是一个有意思的课题,还发现,有些谱线属于激射线。太空中如何实现激射条件?这些都是人们十分感兴趣的问题。在已发现的三十多种有机分子中,有一些是氨基酸的“碎片”。人们正期待着氨基酸谱线的发现。有人甚至推测,生命可能首先起源于宇宙空间中。在这方面工作启发下,目前正在开展对自由基,分子离子等不稳定分子的波谱研究,波段已扩至远红外。而且,由于各种双共振和快速傅里叶变换的应用,测量灵敏度和分辨力大为提高。

6. 磁共振成为研究物质结构的有力手段

脉冲傅里叶变换技术不仅在核磁共振已经取代了常规的连续波波谱技术,成为主要的取得波谱信号的手段,而且在顺磁共振中也开始得到了应用。由于应用了计算机和信息技术,脉冲傅里叶波谱方法在提高谱仪的灵敏度、分辨力和简化波谱分析方面具有显著的优势。由于这些脉冲方法的引入,产生了二维谱多量子共振,固体多脉冲高分辨谱、零场核磁共振等新方法,这使核磁共振的应用范围大大扩大。现在,用核磁共振方法已可不费力地探测生物体中 ^{13}C 、 ^{31}P 等核的磁共振谱线,这对研究生命运动具有很大的意义。总之,核磁共振以及顺磁共振已广泛应用于物理、化学、生物、医药、天文、地质勘探、石油化工、农业、计量甚至外贸等部门。现在发达国家对进口的医药和食品化工产品,都要求有核磁共振的检验。值得一提的是,核磁共振层析扫描成象的方法现在发展很快。这种利用核磁共振信号的强度、弛豫时间、化学位移等参数对人体进行三维微区扫描以获得立体图象的技术,对于确诊人体癌症,心血管和脑部疾病具有重大价值。

从上可见,波谱学在发展中对物理学作出了重要贡献。物理学通过它广泛渗透到许多相邻学科中去。作为独立的物理学分支,波谱学具有以下显著的特点:

1. 它的测量较精确。波谱谱线的频率测量的精确度已可达到 10^{-13} 以下,为各领域之冠。

2. 理论与实验的密切结合。几乎每一个基本波谱学现象都可得到理论解释, 并与理论计算结果基本符合。

3. 它的应用很广。

二、波谱学在我国发展的三十年

五十年代虞福春和丁渝先生回国后, 先后在北京大学建立和领导了一个波谱学小组, 开始建立实验设备。在1957年首先观察到了核磁共振和核四极共振信号。1960年王天眷先生回国。中国科学院武汉物理所成为全国波谱学的一个中心。六十年代初, 我国波谱学教学和研究已经有了几个基地。除上述两单位外, 还有华东师范大学、吉林大学、中山大学、中国科学院长春应用化学研究所、电子研究所、福州物质结构研究所等。另外, 由于国防建设需要, 量子放大器和原子频标的工作也有了一定进展。

1963年在北京召开的全国物理学年会上, 波谱学作为一个独立小组进行了学术交流。

1965年在上海召开的全国光谱学与波谱学学术会议上, 波谱学方面有论文20篇。这一阶段, 一部分波谱工作者转向了新问世的激光事业, 他们对我国量子电子学——激光事业的奠基作出了贡献。

1977年以来商品仪器大量进口, 波谱学走向以利用商品仪器工作为主的局面, 应用工作非常活跃, 到目前为止, 全国大约有各种核磁共振和顺磁共振仪器二百台, 从事研究和应用工作的队伍(包括研究生)已近千人。基础性研究, 理论和方法研究不断开展。气体波谱学、毫米波和远红外谱、激光射频双共振、星际分子谱等研究也已开始进行。从1980年开始隔年举行一次全国性的学术会议。

目前已出版了全国性学术刊物《波谱学杂志》三卷。以中国科学院武汉物理研究所为基地的全国开放实验室已经建成。

这几年波谱迅速发展的主要方面, 体现在

核磁共振和顺磁共振在化学、生物、医药、农学, 石油化工等领域作为分子结构研究的工具而应用。无疑, 进一步普及和推广磁共振方法, 仍是波谱学在我国的迫切任务。

我们在物理上也进行了大量工作, 首先是结合应用开展了波谱学理论和实验方法的研究, 包括解析曲线的各种计算方法, 计算机模拟和拟合方法, 二维谱, 各种双共振和多重共振, 多量子跃迁, 固体高分辨谱, 以及核磁共振成像方法等等。

其次, 我们也开展了一些基础研究, 如核电十六极矩的探测已获得了重要的进展, 对辐射作用下波函数相位变化的特性作了深入研究等。

量子频标研究在我国取得了重要成果。铷激光射器频标的应用达到了世界先进水平, 氢激光射器、光抽运铷汽泡频标和铯束频标都取得了成果。与频标研究相结合, 我们在辐射场和原子相互作用的某些细节上, 也取得了一些有影响的成果, 例如铯束管中的 Majorana 跃迁的研究。光抽运中的微波射频多量子跃迁与拍频放大现象等。新频标的探索如光抽运铯束和离子贮存工作已经起步。

波谱学在物理各领域的应用正在逐步深入, 例如核磁共振对晶体结构、固体相变和固体内运动的研究, 对一些特殊材料和表面的研究等; 顺磁共振在研究顺磁离子晶体, 激光材料, 半导体杂质缺陷及深能级光解反应、光合作用等也取得了可喜的成果。

近年来在毫米波和远红外波谱上取得了一些成绩。并且为我国光频链的建立作出了贡献。气体微波谱亦已起步。分子天文学虽然无实验工作, 但对分子谱的计算方面也已经作出了一些成绩。

在引进技术的支持下, 我国先进谱仪的研制和生产工作也有了进展。两种型号的核磁共振谱仪正在生产。大型核磁共振成像的诊断装置也正在研制。