

## 玻璃的烧孔光谱学

人造玻璃的历史要追溯到古埃及时期，世界上第一个玻璃容器诞生于公元前1500年左右，随后在古罗马就有各种精美的玻璃制品问世。从此，玻璃及由它制成的器皿被人类所喜爱。

玻璃有两个特性。第一，玻璃的化学性质具有大的宽容度。比如纯净砂粒的熔点，通过加进各种金属氧化物可由1400℃以上降到600—700℃。玻璃是物质的非平衡态，它是一种过冷液体。利用一些添加剂，这种过冷液体就固化成一种透明而美丽的我们称之为玻璃的物质。对它进行切割、打磨等工艺后，它就象石英晶体一样。第二，玻璃呈现出五彩缤纷的色彩，那是因为当它熔化时加进了不同的金属氧化物的缘故。例如，加氧化镍，它呈紫色；如氧化钴，呈蓝色；加氧化铁，呈蓝绿色或黄色。这决定于铁的氧化程度。事实上，由于铁的不纯净，普通玻璃都有绿的色泽。

如果玻璃对某些频率的光没有吸收的话，它表现出各向同性，不散射光，只透射光。然而在一个很精细的尺度上，比如几个纳米的原子、分子尺度，玻璃却表现出严重的各向异性。在晶体中，对任何一个原子或分子，在一定的距离，它都拥有数目一定的相邻原子或分子，而在玻璃中只能对邻近的原子作出统计分布，所以对玻璃体中的一个原子或分子只能大概地给出其近邻的位置。这种源于玻璃结构的任意性对了解玻璃性质所作的尝试带来了很大困难。

高分辨光谱对于固态透明物质的研究具有重大意义，被用来研究能级、分子间相互作用以及能量转移过程与温度、杂质浓度、压强和外场的关系。晶体的平移对称性使得描述它的理论简单易行并成为光谱分析的有力工具。晶体中

的每一点，在很大的近似程度上等价于晶体中的另一点，它的光谱只有很小的非均匀增宽。相比而言，玻璃中分子或离子的光谱则十分不同。玻璃不具有长程有序的性质。它仅在短程内有序。任一点，因而占有该点的分子或离子的光谱都是唯一的。由于缺乏各向同性，它的光谱是非均匀增宽的。

这里提及的是最近正在进行的玻璃中的光谱实验，着重阐述获得各点能量、偶极矩以及各向同性线型分布的方法。每种方法都涉及到双光子烧孔光谱，即第一个光子选择玻璃中那些吸收一定波长的分子或离子群，第二个光子探测这群分子或离子的性质，也可用另一种方式来利用这一前一后两个光子：第一个光子进行能量或波长的选择，形成一个等色亚系综，用一些外参量(诸如电场或流体静压等)对这个系综进行再一次挑选。比如把外部流体静压加到该亚系综上，分子间距变小，局部压缩系数离散，导致谱线加宽。这个简单的实验清楚地表明，玻璃中的局部环境由分子间依赖于位置和方位的相互作用力之和决定，不能由激发能唯一地决定。亚系综光谱的发散程度是对玻璃中如压缩系数等局域参数各向异性的唯一量度。这种双重选通技术只是通向二维光谱的第一步，这一前一后的光子可分别研究能量及局域参数和分布函数光化学烧孔。

烧孔一词来自早期 N. Bloembergen 等人的磁共振光谱技术，它有选择地使众多各向异性吸收带的等价自旋波包中的一个波包饱和。这个自旋态不参与净吸收，总的核磁共振吸收带便出现一个烧孔，孔宽是均匀增宽的量级(见图1)。它第一次指出光谱分辨率可通过使局部饱和的办法而提高，大大超出非均匀线

宽的限制。

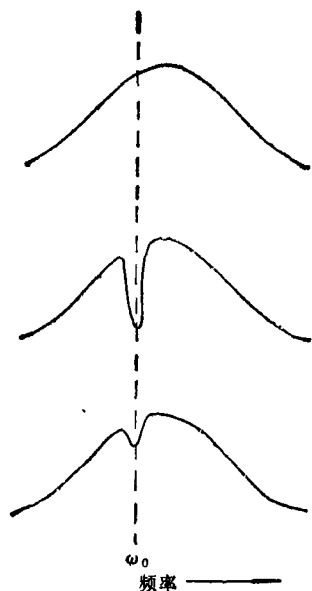


图1 核磁共振线型

很显然,一加上用于饱和的射频功率,吸收谱中的饱和烧孔就将出现,实验上却很难实现。当  $\omega_0$  的射频场一加上,任何在  $\omega_0$  附近进行的吸收实验就无法进行,原因是任何灵敏的探测仪器将被高功率的射频场损坏,必须关掉饱和源而利用第二个弱源来探测这个烧孔。在这种选通过程中,烧孔以  $T_1$  衰变,  $T_1$  可长达几秒。  $T_1$  是自旋态回到平衡态的量子度。

在光学区域模拟核磁共振烧孔就更加困难。因为此时  $T_1$  和分子态的寿命约  $10^{-8}$ s。A.Szabo 成功地做了第一例光学烧孔实验。他观察了能级寿命有毫秒量级的蓝宝石的  $R_1$  带。R. Personov 和 L. Rebane 使这个领域的工

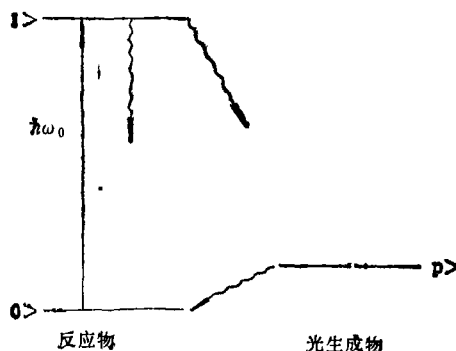


图2 光化学烧孔中的三能级系统

作取得突破性的进展。他们利用一个介于两个光学探测能级之间而寿命又较长的第三个能级。图2给出该光化学烧孔的图象。它不同于两能级的核磁共振烧孔。光化学烧孔至少有三个能级参与。烧孔成为光谱的一个永驻特征,孔的宽度不受其它过程的影响。

自从1974年提出光化学烧孔以来,许多研究人员利用它使低温下的光吸收分辨率提高了  $\gamma$  倍,复合因子

$$\gamma = \Gamma_{inh} / \Gamma_{hole}, \quad (1)$$

$\Gamma_{inh}$  是非均匀增宽,  $\Gamma_{hole}$  是烧孔宽度。一方面,孔的宽度依赖于温度,低温下可达  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ;另一方面,非均匀增宽几乎与温度无关,其值为  $10^2 \text{cm}^{-1}$ 。在典型的烧孔实验中,光谱分辨率定义为

$$R = \bar{\nu} / \Gamma_{hole}, \quad (2)$$

$\bar{\nu}$  是以波数表示的光子能量,一般为  $10^7 - 10^8$ 。

图3是一个4K温度下聚苯乙烯中酞菁染料的光化学烧孔光谱,孔宽  $10^{-2} \text{cm}^{-1}$ 。

### 1. 烧孔宽度

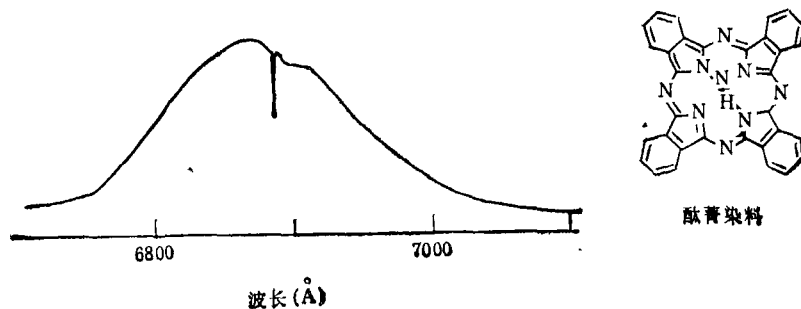


图3 4K时聚苯乙烯中酞菁染料的光化学烧孔光谱

烧孔技术是研究玻璃体中，分子非均匀增宽光跃迁中均匀线型的有力工具。令人惊讶的是在玻璃体和晶体中均匀线宽以及它的温度依赖关系大相径庭。通常定义均匀线宽为

$$\Gamma = (2\pi T_1)^{-1} + (\pi T_2)^{-1}, \quad (3)$$

$T_1$  是纵向弛豫时间， $T_2$  是纯散相时间，也叫横向弛豫时间。它由谱线的频率涨落决定并依赖于温度。 $T_1$  通常与温度无关，所以谱线的温度依赖关系仅包括在散相项  $T_2$  中。

低温下的晶体，光跃迁由晶格振动增宽。分子及其近邻的热运动导致分子间相互作用能的涨落，与光跃迁相关的两个能级差也跟着涨落，引起谱线增宽。在典型的双光子拉曼散射中， $\Gamma \propto T^\alpha$ ，低温时  $\alpha = 7$ ，源于态声子密度对频率的依赖关系，当  $T < T_D$  (德拜) 时，声子密度正比于频率的平方，高温时  $\alpha = 2$ 。

在玻璃中，同样的光跃迁，当  $T = 0.3-10$  K 时，线宽  $\Gamma \propto T^\alpha$ ， $\alpha = 1-2$ 。玻璃体和晶体在温度指数上的巨大差别可用物质的形态特征来解释。G. J. Small 认为，玻璃中的散相至少部分起因于探测分子与 TLS 之间的相互作用 (TLS 也称低频两能级隧道模)，隧道模被 W. A. Phillips 成功地用于解释玻璃热导及异常比热。当  $T < 1$  K 时，比热  $\propto T^\gamma$ ， $\gamma = 1-1.3$ 。假设 TLS 的态密度  $\rho_{\text{TLS}}(\omega)$  在  $\omega = 0$  时以  $\omega^\epsilon$  的方式变化  $\epsilon = 0-0.3$ ，比热的这种异常变化就可以理解了。

玻璃中的光学散相模型描述的是，光学中心与众多 TLS 相互作用，光跃迁频率依赖于各个 TLS 的量子态。声子与 TLS 相互作用造成光跃迁频率的涨落，导致散相。预期散相温度依赖于声子-TLS 相互作用以及 TLS-探测分子间的相互作用，并且它还是 TLS 能量分布的函数。几乎所有的理论模型都选择 TLS 态密度  $\rho$  在  $\omega$  较小和  $\epsilon = 0-0.3$  时以  $\omega^\epsilon$  变化。但 Small 等人另辟蹊径，用高斯分布函数作 TLS 的参数。由散相、比热以及热导率的数据就可得到  $\epsilon$ 。最近 C. Yu 和 A. Leggett 提出 TLS 之间具有很强的相互作用，因此应考虑多个能级，目前这个有趣且潜力很大的观点

还处于雏型。

在研究 TLS 模式的各种假设中，都预言 TLS 的弛豫速率以及能级分裂与温度密切相关，因而弛豫速率也有一个很宽的分布。因此，即使与光频相比，一些 TLS 弛豫很快，另一些则很慢，这样光谱发散也就不难理解了。实验上的证据来自对热循环以及光子回波的测量。在热循环实验中，孔的增宽几乎线性地依赖于温度的改变  $\Delta T$ ，这确证了光谱扩散对增宽的影响。用可变脉冲延时的光子回波测量结果，也可得出相同的结论。

## 2. 外部参量

光化学烧孔光谱的一个显著特征就是它的高分辨特性。利用它可研究由很小电场或很小张力场造成的位移。一阶 Stark 实验指出，可在玻璃载主中测出小到 0.1 德拜的分子偶极矩的变化。更有意思的是，即使具有反演中心的分子也有偶极矩的变化，从而具有线性 Stark 效应的特征。这种现象是玻璃类结构的又一典型特征。由于缺乏局部的反演对称性，因而产生一个很大的局域场，它感应出分子偶极矩。图 4 给出了丁酸聚乙烯中 Zn-TBP 的 Stark 光谱。Zn-TBP 是一种含有四重对称轴的锌卟啉。从这张光谱图中得到 0.2 德拜的平均感应偶极矩。

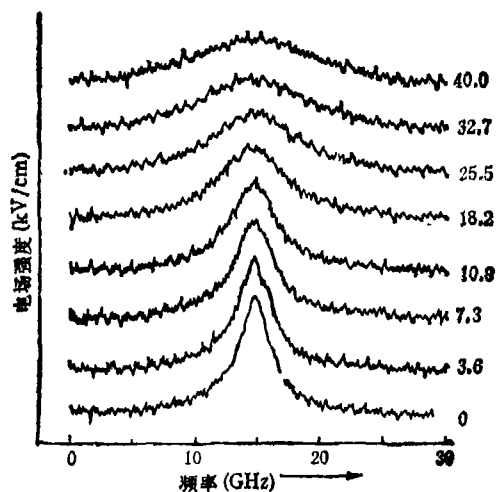


图 4 烧孔线宽与所加电场的关系

由外部张力场带来的位移同样微不足道，

但却更明显而且容易理解，烧孔方法是如此灵敏，以至小到一个大压强强的变化都足以造成明显的烧孔位移和展宽。图5给出了聚苯乙烯中酞菁的光化学烧孔频移，它揭示了一双光子实验的实质。

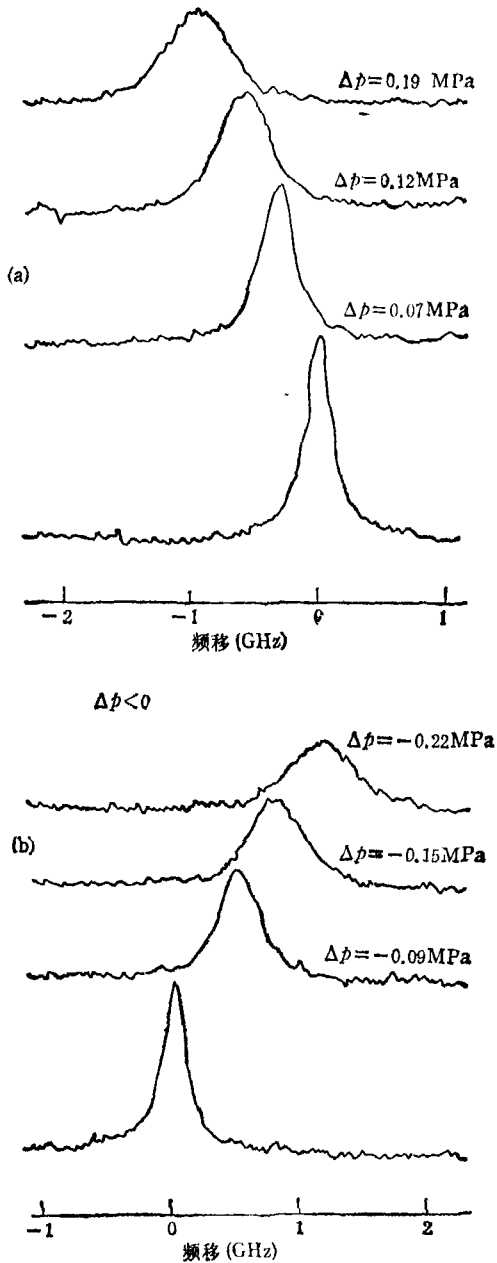


图 5

(a) 给系统加上压力后，聚苯乙烯中酞菁染料的烧孔线(谱线变宽并向紫端移)；(b) 去掉加给系统压力的结果(谱线变窄并红移)

令人吃惊的是，不用调整参数，只是简单地

物理

假设染料分子或载主分子之间的相互作用势是 Lennard-Jones 势，就可测得体积压缩系数  $\kappa$ 。为此需要知道两个实验参数：压强位移  $\Delta\bar{\nu}(p)$  和溶剂位移  $\Delta\bar{\nu}_s$ 。 $\Delta\bar{\nu}_s$  是相对于气相、零压力与环境相互作用产生的位移。压力位移和压缩系数的关系可表示为

$$\Delta\bar{\nu}(p) = \Delta\bar{\nu}_s + 2\Delta\bar{\nu}_s\kappa\Delta p. \quad (4)$$

值得注意的是由烧孔谱测得的压缩系数与由机械测量得到的值符合得很好，误差在 15% 以内。

B. Laird 和 J. Skinner 出色地完成了有关非均匀增宽谱线压力位移及烧孔谱线增宽的理论。Kador 等人将此推广到外电场的情形。如果非均匀增宽起因为玻璃中各个点相互作用势的变化，谱线形状可如下描述：

$$I(\omega) = V^N \int d\mathbf{R}^N \delta(\omega - \omega_0 - \sum_{i=1}^N \omega(\mathbf{R}_i)) \mathcal{P}(\mathbf{R}^N), \quad (5)$$

$\mathcal{P}(\mathbf{R}^N)$  是体积  $V$  中  $N$  个玻璃载主分子的位置几率分布函数， $\omega(\mathbf{R}_i)$  是  $\mathbf{R}_i$  处载主分子相对于  $\omega_0$  的位移。如果  $\mathcal{P}(\mathbf{R}^N)$  可分解为  $N$  个溶质-溶剂对的分布函数  $\mathcal{G}(\mathbf{R})$ ，则

$$I(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{i\omega x - \rho J(x)}. \quad (6)$$

$N \rightarrow \infty$   $\rho$  是玻璃密度。

$$J(x) = \int d\mathbf{R} \mathcal{G}(\mathbf{R}) (1 - e^{i\omega(\mathbf{R})x}). \quad (7)$$

要知道由外部参数变化引起的烧孔形状的改变，人们不禁要问如下两个问题：条件几率函数  $f(\omega, \omega', \mathbf{x})$  是怎样的？分子参数  $\mu$  的分布函数  $\rho(\omega, \mu)$  又是怎样的？B. Laird 等人提出的理论可回答上述问题。

Laird 和 Skinner 假设一个特殊而又简单的形式  $\partial\omega(\mathbf{R})/\partial p$ ，即由压强的微小变化造成的局域频移的变化，再用一个简单的高斯近似来代替积分，就可理解上面提到的压强实验。原则上，如果实验结果具有足够的精度， $\mathcal{G}(\mathbf{R})$  也已知，那么  $\omega(\mathbf{R})$ ， $\mathcal{G}(\mathbf{R})$  (它用来决定由于  $\mathbf{R}$  处溶剂分子的存在造成的分子参量  $\mu$  的变化) 就可以从实验数据得出。Kador 等人指出，利用 Laird 和 Skinner 使用的参量描述分子间相

互作用,则电场实验,特别是对应于整个非均匀增宽的感应偶极矩的分布都可用该模型解释。上述的实验指出,首先选择一个能量的亚系综,然后利用外场第二次选态,从而了解分子间的相互作用。如果这类精确的实验数据足够多的话,确定玻璃中分子间的势能将成为可能。

### 3. 应用

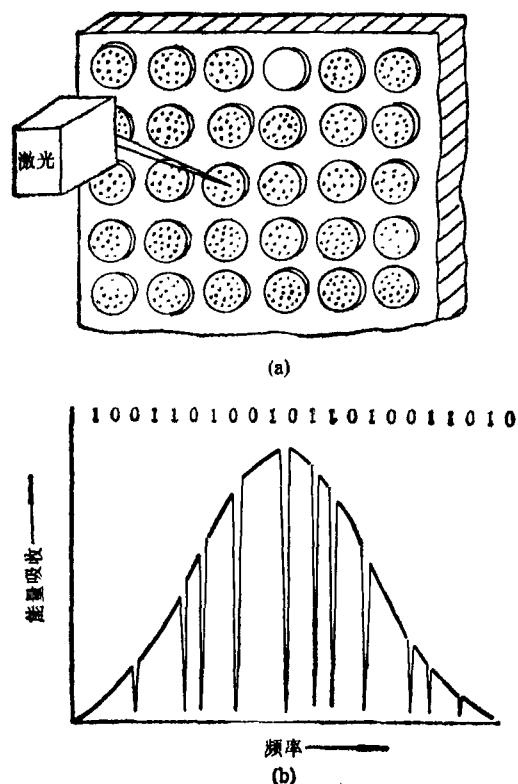


图 6

高分辨光化学烧孔可用来增大光学存贮设备的容量。由(1)式定义的复合因子  $\gamma$  可把光学记忆存贮密度由目前的  $10^8 \text{bits/cm}^2$  增大到  $\gamma \times 10^8 \text{bits/cm}^2$ , 低温下可达  $10^{11} - 10^{12} \text{bits/cm}^2$ 。图 6 表示了一个利用光化学烧孔的存贮过程。图 6(b) 为频域里的拍图形。由烧孔得到的频域图象叠加到空域中每一个光学存贮单元, 这个新的光存贮计划使存贮密度提高了几个量级。这对于存贮设备来说是至关重要的。但由于高温下光谱扩散, 新技术只限于低温下进行。Moerner 在他的文章中充分地讨论了新设备实现过程中的技术问题及如何利用一些新的光化学方法来增大光记忆的存贮能力。尤其重要的是, 将来有可能用玻璃介质在分子水平上存贮和再现资料。它依赖于在分子水平上对资料进行有效的读与写。光化学烧孔在改进存贮设备方面带来的复杂性远小于由分子识别造成的复杂性。

烧孔光谱还用于研究激发态的电子结构, 更重要的是研究作为光合作用场所的蛋白质-色素中的电子和能量转移。1988 年诺贝尔奖金化学奖正是为了表彰在阐明光合作用中心紫色细菌 *Rhodospseudomonas viridis* 的功能方面所做的工作, 那里光谱烧孔也只是用来揭示初级电子施主在反应中心的结构。

(张革根据 *Physics Today* 1990 年第 5 期第 58—65 页编译)

## 国际核天体物理学暑期讲习班在南开大学举行

由南开大学和美国德雷克塞大学 (Drexel University) 联合发起并得到王宽诚教育基金会支持和资助的国际核天体物理学暑期讲习班于 1991 年 6 月 17 日至 6 月 27 日在南开大学举行。参加会议的有五位美国学者和 40 多位国内代表。会议主要就宇宙演化、超新星爆炸、核合成过程以及中微子问题进行了广泛深入的讨论。用讲课形式和专题报告形式进行。

报告人及报告内容分别是: 1. F. K. Thielemann (The Center of Astrophysics of Harvard University), 报告核宇宙学, 星, 超新星, 星云和大爆炸; 2. Da Hsuan Feng (Drexel University), 报告核结构与天体物理学; 3. F. Weber (Lawrence Berkeley University), 报告中子星物质的相对论多体问题, 核态方

程、广义相对论转动中子星模型和稳定中子星转动问题; 4. B. Kayser (The United States National Science Foundation), 报告中微子物理; 5. M. Wiesher (Notre Dame University), 报告实验核天体物理学。

会议开始之前, 南京大学的彭秋和教授作了核天体物理学的背景报告。会议期间, 每个报告人系统地评述了核天体物理学的历史和现状, 而且报告了近年来世界上核天体物理学的新成果和新进展。对于有关模型的应用和必要的计算过程也给出了较为详细的说明。

核天体物理学暑期讲习班在我国尚属首次举办。

(孙伟力)