

# 扫描力显微术在高聚物薄膜玻璃化转变研究中的应用\*

王晓平<sup>1,2,†</sup> 胡海龙<sup>2</sup>

( 1 中国科学技术大学物理系 合肥 230026 )

( 2 中国科学技术大学理化中心 合肥 230026 )

**摘要** 简述了高聚物薄膜玻璃化转变的复杂性,并结合文章作者的的一些研究结果介绍了扫描力显微术(SFM)在研究高聚物玻璃化转变中的一些方法,包括观察高聚物薄膜形貌的变化,测量其摩擦力、粘附力和弹性模量等物理量的变化,最后指出 SFM 是研究高聚物薄膜玻璃化转变的有力工具。

**关键词** 扫描力显微术,玻璃化转变,高聚物

## Glass-to-rubber transition of polymer film analyzed by scanning force microscopy

WANG Xiao-Ping<sup>1,2,†</sup> HU Hai-Long<sup>2</sup>

( 1 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China )

( 2 Structural Research Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China )

**Abstract** The complexity of the glass-to-rubber transition of polymer film is briefly discussed. It is shown that the friction, adhesion, modulus and topography of the polymer film can be observed and measured readily by scanning force microscopy ( SFM ). The results indicate that SFM is a powerful tool in this area.

**Key words** scanning force microscopy, glass transition, polymer

### 1 引言

高聚物薄膜在许多领域都有广泛的应用,如作为表面覆盖层、材料间的粘接剂和润滑剂等<sup>[1]</sup>。高聚物材料在不同的温度下可分别处在玻璃态(呈现塑料特性)或橡胶态(呈现橡胶特性)。高聚物的玻璃化转变是指高聚物在某一温度发生从玻璃态到橡胶态的转变,相应的温度称为玻璃化转变温度,记为 $T_g$ 。由于高聚物薄膜中的界面效应(空气/高聚物、高聚物/衬底)及同分子量相关的限制效应(特别是当薄膜厚度和高聚物分子的回转半径相近时),使其玻璃化转变呈现出不同于体材料的特征。

迄今为止,实验中观察到高聚物薄膜的 $T_g$ 随膜

厚的变化是多样化的。例如,Keddie等利用椭偏谱方法研究了高聚物 PS 薄膜的 $T_g$ 随膜厚的变化<sup>[2]</sup>,发现当硅衬底上 PS 的膜厚 $h$ 小于40nm时,其 $T_g$ 比体材料的 $T_g(\text{bulk})$ 低,可表示为: $T_g(h) = T_g(\text{bulk}) [1 - (\alpha/h)^\delta]$ 。该表达式对分子量相差高达25倍的不同 PS 薄膜均成立,因此 $T_g$ 的降低既不能简单归因于分子量的限制效应,也不可能是衬底的作用,而是认为在高聚物/空气的界面附近存在一类液态的(liquid-like)迁移层(mobile layer),导致了高聚物薄膜的 $T_g$ 明显降低。基于热膨胀数据,该迁移层的特征长度估计约为8—13nm<sup>[2]</sup>。此外,衬底对

\* 国家自然科学基金(批准号:10274076)资助项目

2002-08-19 收到初稿 2002-11-18 修回

† 通讯联系人, E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

薄膜  $T_g$  也有重要影响,例如将高聚物薄膜 PMMA 分别沉积到有自然氧化层和覆盖了金膜的硅衬底上,前者的  $T_g$  随膜厚(15—120nm)的减小而增加,后者则呈现相反的特性.他们将上述现象归结为氧对 PMMA 有较强的吸引作用,而金对 PMMA 的作用很弱<sup>[3]</sup>{PMMA 全称为 Poly(methyl methacrylate),化学组成为  $[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n$ }.

在此报道之后,许多研究人员利用不同的实验方法陆续开展了这一方面的研究工作.有的结果支持 Keddie 的迁移层假设<sup>[4-6]</sup>,有的则持不同观点<sup>[7]</sup>,但衬底作用对  $T_g$  随膜厚的影响得到了确认<sup>[8]</sup>.

为了减少界面效应与限制效应共同作用引起的复杂性,加拿大的 Forrest 小组制备了一系列无衬底自由支撑的 PS 薄膜,并用布里渊散射方法测量了薄膜  $T_g$  随厚度的变化.结果发现:当膜厚大于 70nm 时,薄膜  $T_g$  与体材料一样;当膜厚小于 70nm 时, $T_g$  随膜厚的增加单调减小,甚至可以比体材料低 60K,从而说明了限制效应的重要性<sup>[9]</sup>.此外,他们还比较了薄膜和体材料的力学性质及松弛过程的动力学行为,发现尽管不同厚度薄膜的  $T_g$  可以相差高达 65K,但薄膜中高分子松弛的动力学行为与体材料是相似的<sup>[10]</sup>.

以上结果表明,高聚物薄膜的动力学弛豫行为是很复杂的.如果表面迁移层模型对高聚物薄膜是普遍正确的(当表面是类橡胶态时,内部还处于玻璃态)则可以推断薄膜的动力学松弛行为是随距表面的深度而逐渐变化的.上述研究中所用测量方法的共同特点是非接触性的,而得到的有关薄膜中高分子的信息是基于大约几百微米(探测束斑尺寸)尺度上的平均效应.扫描力显微术(SFM)的出现使人们可以采用另一类测量模式<sup>[11]</sup>,即用很尖的探针直接接触高聚物薄膜,并在接近纳米尺度的范围内研究它的动力学行为.

随着 SFM 技术的不断完善和成熟,利用它来研究高聚物薄膜玻璃化转变的工作日渐增多<sup>[12-19]</sup>.这主要基于以下两个原因:(1)SFM 可以探测与高聚物薄膜玻璃化转变对应的薄膜物理特性的变化;(2)通过加在 SFM 探针上的外加压力控制探针深入薄膜表面的深度(从几埃到几十纳米)<sup>[20]</sup>,可得到薄膜物性随外加压力的变化特征.这样得到的高聚物薄膜的特性既可反映薄膜表面的动力学特征,又可做类似深度分析的工作.

本文简单介绍一些利用 SFM 进行高聚物薄膜

玻璃化转变研究的方法,主要包括观察薄膜物理特性的变化,如粘附力、摩擦力和弹性模量,此外还介绍了玻璃化转变对薄膜表面形貌的影响.

## 2 高聚物薄膜玻璃化转变的 SFM 研究

### 2.1 SFM 的工作原理<sup>[11]</sup>

如图 1 所示,SFM 主要是利用集成了一针尖的微悬臂来检测样品表面的形貌与性质.一束激光照射到微悬臂背面,并被反射至四象限探测器中,当扫描器扫描时,电子反馈系统可快速不断地调整扫描器 Z 方向的电压,保证探测器四象限的(A+B-C-D)信号大小不变(即针尖同样品的作用力保持恒定),扫描器在 Z 方向对应的伸缩量即表示了样品形貌的变化,这是本文 2.5 节中探测薄膜形貌时 SFM 的工作模式.此外,针尖同样品接触时,还会受到横向摩擦力的作用,导致微悬臂发生扭曲,造成探测器(A+C-B-D)信号发生变化,本文 2.3 节中就是利用该信号表征摩擦力的相对大小.

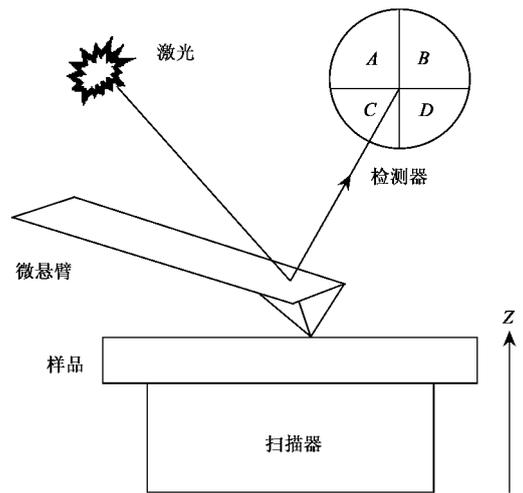


图 1 SFM 的工作原理示意图

SFM 的力-位移曲线(简称为力曲线)可以提供样品同针尖相互作用的必要信息,它是这样获得的:让针尖同样品从未接触处相互接近,并压入样品表面,最后脱离样品.在这一过程中,同时记录微悬臂的形变(即作用力)大小同微悬臂与样品间的相对移动距离的关系,即得到力曲线,典型的结果见图 2.

### 2.2 高聚物薄膜粘附力的测量

粘附力直接反映了高聚物材料的粘弹性.有关理论指出<sup>[20]</sup>,在力曲线测量中,粘附力随温度的变化主要源于材料表面能的变化.由于处在玻璃态高聚物薄膜的粘弹性与处在橡胶态的明显不同,所以

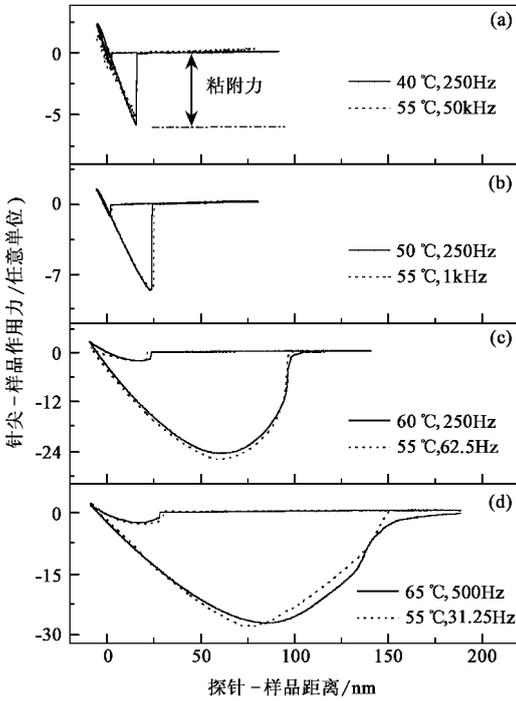


图2 不同温度和不同的探针作用频率下 40nm 厚度 PtBuA 薄膜的力曲线

通过对薄膜粘附力的测量,可以对薄膜中发生的玻璃化转变进行有效的观测。

图2是厚度为40nm的高聚物PtBuA薄膜在不同温度下的力曲线{PtBuA全称为Poly(tert-butyl acrylate),化学组成为 $[-CH_2-CH(COOC(CH_3)_3)]_n$ }.从图2可见,粘附力随温度的升高而逐渐增大,且力曲线的形状也有明显的变化.当温度较低时[图2(a)和2(b)],探针从样品表面的脱离是突变的(在作用力从最大负值变为零的过程中,探针位移变化小于1nm),而当温度较高时,探针则从样品表面逐渐脱离,作用力从最大负值变为零的过程中,探针位移变化分别达到35nm[图2(c)]和70nm[图2(d)].从高聚物的断裂模式区分,前者属于脆性断裂,多出现在玻璃态;后者则为韧性断裂,多出现在橡胶态.考虑到高聚物PtBuA体材料的玻璃化转变温度约为50°C(由DSC方法测得<sup>[21]</sup>),则可认为图2(a)、2(b)大约对应玻璃态高聚物,图2(d)为类橡胶态,图2(c)则对应于玻璃态-橡胶态转变.因此从高聚物的粘附力变化及力曲线的形状变化均可研究高聚物薄膜的玻璃化转变特性。

从图2还可看出,粘附力的大小不仅依赖于测量时的温度(比较图2中的实线),还依赖于测量时探针的作用频率(定义为微悬臂同样品间相对位置变化一固定间隔所需的时间).如图2中的虚线所

示,当测量温度固定为55°C时,随作用频率的不断减小[从图2(a)的50kHz到图2(d)的31.25Hz],粘附力不断增加,即频率的降低等效于温度的升高[比较图2(a)—2(d)中的实线和虚线],这正是高聚物粘弹性所具有的时温等效性的具体体现<sup>[22]</sup>.

根据高聚物粘弹性的时温等效原理,还可以得到不同厚度PtBuA薄膜的归一化粘附力随探针作用频率变化的主曲线<sup>[21]</sup>,如图3所示.由图3可见,当薄膜厚度超过15nm后,其粘附力都会随探针作用频率的减小呈现不变、逐渐增大和最后饱和等特征,分别对应于高聚物薄膜的玻璃态、玻璃-橡胶态转变和橡胶态等阶段。

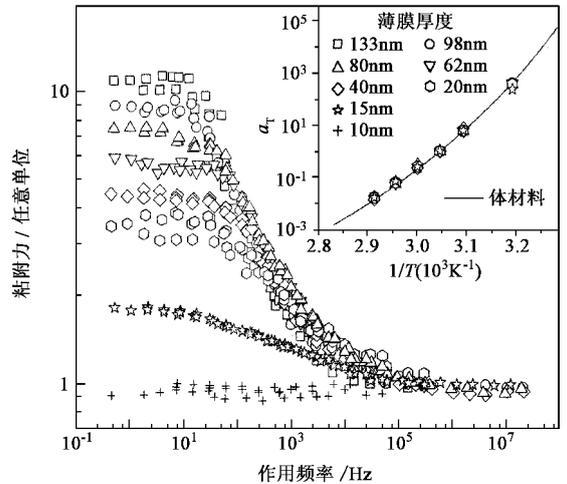


图3 不同厚度PtBuA薄膜的粘附力随作用频率变化的主曲线及移动因子曲线(插图)

从图3还可看出,饱和的归一化粘附力大小随薄膜厚度的增加而增大,但粘附力开始增加时对应的频率几乎不随厚度发生改变,因此如果取粘附力的中间值对应的频率为玻璃化转变的频率,则薄膜越厚,对应的玻璃化转变频率略有降低,即较厚的薄膜有较高的 $T_g$ (根据时温等效性),这符合高聚物薄膜表面迁移层假说的推论.图3的插图显示了不同厚度薄膜的粘附力主曲线的移动因子 $a_T$ ,实线则是相应体材料的移动因子曲线<sup>[21]</sup>,比较两者可见:PtBuA高聚物薄膜的动力学特征没有厚度依赖性,并在误差范围内与体材料的相同,这与针对PS薄膜的研究结果一致<sup>[10,19]</sup>.

由上可见,利用SFM测量高聚物薄膜粘附力的温度和频率依赖性,既可以确定薄膜是否发生了玻璃化转变,还可以进一步研究薄膜的动力学行为。

### 2.3 高聚物薄膜摩擦力的测量

利用SFM研究高聚物薄膜玻璃化转变时的摩

摩擦力响应时,一般是观测摩擦力随扫描速率(或频率)的变化<sup>[12,17]</sup>.由于摩擦力源于高聚物内的能量耗散,所以它正比于高聚物的损耗模量.理论和实验均表明,在玻璃态-橡胶态转变过程中,损耗模量将出现一个峰<sup>[22]</sup>,对应的摩擦力-扫描速率曲线也会出现一个摩擦力峰,由此可推断并研究高聚物薄膜的玻璃化转变特性.

通常 SFM 提供的扫描频率变化范围可达 3—4 个量级,但这仍不够用来研究高聚物摩擦力在玻璃化转变时的变化特征.常用的方法是将扫描范围和扫描频率结合起来,即扫描速率 = 扫描范围 × 扫描频率<sup>[12,16]</sup>.对高聚物而言,摩擦力可能还依赖于扫描范围,因此较好的办法是固定扫描范围,通过改变测量温度并按照高聚物粘弹性的时温等效原理来构造摩擦力的主曲线<sup>[23]</sup>.

图 4 显示了厚度为 62nm 的 PtBuA 薄膜的摩擦力随扫描速率变化的主曲线,其中扫描范围固定为 100nm,参考温度为 55°C.由图 4 可见,不同的外加压力下,摩擦力-扫描速率曲线上均出现一个峰,它表明在 55°C 时,峰右边的高扫描速率区域对应于薄膜处于类玻璃态,而峰左边的低扫描速率区域对应于类橡胶态.由图 4 还可发现:随着外加压力的增加,该摩擦力峰向高扫描速率方向移动(如图中的箭头所示).这一现象既不能用迁移层模型也不能用压力效应解释(两者均使摩擦力峰随压力的增大向低扫描速率方向移动),而应归结为热效应,即 SFM 探针在薄膜表面扫描时摩擦力做功导致薄膜表面局部升温<sup>[23]</sup>.因此上述摩擦力峰位随压力的变化还提供了一种研究纳米摩擦热效应的新途径.通过比较不同压力下摩擦力主曲线对应的移动因子同体材料的差异,可进一步研究薄膜玻璃化转变的动力学特征.

利用摩擦力研究高聚物薄膜的玻璃化转变行为已得到了广泛的应用.例如 Kajiyama 等研究了薄膜表面的高分子链端密度对薄膜玻璃化转变的影响,发现小分子量 PS 膜的分子链端易在薄膜表面富积,导致该薄膜表面在室温下就已处于类橡胶态<sup>[12]</sup>;而亲水性的链端不在表面富积,相应的摩擦力测量结果证实了表面分子运动相对体材料并无增强<sup>[13]</sup>.利用摩擦力还可以研究薄膜表面高分子松弛过程的热激活能,通过与体材料比较就可得到薄膜表面分子松弛是否增强的结论<sup>[14]</sup>.SFM 可以工作在不同的环境中,因此还可以研究湿度对高聚物薄膜玻璃化转变的影响,例如,有报道称高湿度会使薄膜的  $T_g$  下

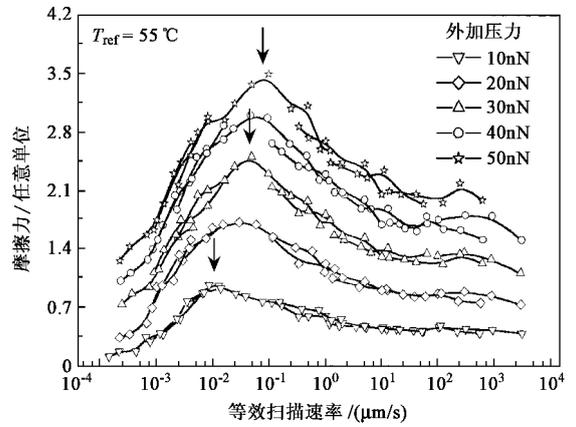


图 4 PtBuA 薄膜的摩擦力在不同外加压力下随扫描速率的变化

降<sup>[16]</sup>.SFM 中曲率半径很小(约 50nm)的探针可在高聚物薄膜表面形成很高的压强,因此还可利用摩擦力研究高聚物薄膜  $T_g$  的压强效应<sup>[18]</sup>.

#### 2.4 高聚物薄膜弹性模量的测量

高聚物在玻璃态的弹性模量比橡胶态至少大 4—5 个量级<sup>[22]</sup>,因此,根据高聚物弹性模量的变化也可以研究高聚物薄膜的玻璃化转变特性.利用 SFM 获得高聚物薄膜弹性模量的方法主要有以下几种:

利用力调制的 SFM(以 1—10kHz 的频率驱动样品振动),通过测量样品形变对驱动力的位相变化关系,可获得高聚物薄膜的存储模量  $E'$  和损耗模量  $E''$ ,并同时得到损耗角正切  $\tan\delta = E''/E'$ <sup>[24]</sup>.Kajiyama 等利用上述方法详细测量了不同分子量的 PS 薄膜的表面动态损耗模量和损耗角正切,发现当 PS 的分子量小于 30k 时,尽管相同分子量体材料 PS 的  $T_g$  值远高于室温,但 PS 薄膜的表面在室温时已处在玻璃态向橡胶态的转变状态<sup>[12]</sup>.

利用力曲线是获取高聚物薄膜弹性模量的另一种方法.当探针接近并接触到样品后,探针和样品间存在的排斥力将使微悬臂发生弯曲,同时样品也发生形变,形变的程度依赖于样品弹性模量的大小.原则上根据连续弹性介质理论可以计算出样品模量的大小,但 SFM 探针的力常数、针尖的形状、压电陶瓷的回滞性能等参数的不确定性可给定量计算造成困难<sup>[11]</sup>,因此常用定性比较的办法,即通过观察探针接触样品时排斥力区域力曲线斜率随温度的变化来研究玻璃化转变的特征.例如,Gracias 等就是利用这一方法研究了高聚物 PP 薄膜的弹性模量随温度的变化,结果发现薄膜的  $T_g$  和体材料的完全相

同<sup>[25]</sup>。

通过摩擦力对外加压力的响应,也可以得到有关弹性模量的信息。摩擦力随外力的变化可表示为<sup>[23]</sup>: $F = \alpha(L + L_a) + \tau(\sqrt{L + L_a} + \sqrt{L_a})^{4/3}$ ,其中 $L$ 、 $L_a$ 分别为外加压力、粘附力, $\alpha$ 和 $\tau$ 为依赖于探针和样品的常数。对于高聚物薄膜, $\alpha$ 随温度基本无明显变化,而 $\tau \propto E^{-2/3}$ (其中 $E$ 为高聚物薄膜的弹性模量)。当高聚物处于玻璃态时,很大的 $E$ 使 $\tau$ 很小,导致摩擦力随外力主要呈现线性特征;当高聚物处于橡胶态时, $E$ 的明显减小使 $\tau$ 增大,摩擦力随外力呈现非线性。我们通过对 PtBuA 薄膜摩擦力曲线的拟合,发现 $E$ 从 45℃ 到 60℃ 下降了约 4 个量级,因此摩擦力-外力依赖关系也可以给出玻璃化转变时高聚物薄膜弹性模量的变化<sup>[23]</sup>。

### 2.5 高聚物薄膜表面形貌的观察

有文献报道,当利用 SFM 对高聚物薄膜进行扫描时,表面可出现随机的或较规则的高聚物表面突起结构<sup>[26]</sup>。显然,这类突起结构的形成及其分布依赖于探针与高聚物薄膜的相互作用强弱及薄膜本身的物理特性,如弹性模量及高分子弛豫时间等。由于上述特性在玻璃化转变前后有明显的不同<sup>[22]</sup>,这就提供了通过观察高聚物薄膜表面形貌随温度的变化研究其玻璃化转变的可能性。

我们利用 SFM 研究了不同温度(20—58℃)及扫描速率(1μm/s—20μm/s)对厚度为 133nm 的 Pt-BuA 薄膜表面上形成的突起结构的影响。图 5 是典型的薄膜形貌随温度的变化。由图 5 可见,当扫描速率为 1μm/s 时,室温下一次扫描后(高聚物处在玻璃态)表面主要呈现随机的突起结构[图 5(a)];40℃[图 5(b)]和 50℃[图 5(c)]下一次扫描后,表面出现了明显的周期状突起结构,对应的平均周期宽度分别为 110nm 和 125nm;55℃下一次扫描后,薄膜表面除了一个很大的突起外,整个区域显得相当平整,并不形成周期结构[图 5(d)]。此外,实验中还发现,不同于较低温度的情况,高温(>55℃)扫描时高聚物薄膜表面易发生磨损,导致整个薄膜表面出现很严重的扭曲。

系统研究表明,较快的扫描速率容易产生随机的团状突起,较慢的扫描速率易形成周期状突起结构,周期宽度约为 100nm。温度和扫描速率对突起结构的形成定性满足高聚物的时温等效原理,因此可以进一步研究高聚物应力松弛的动力学行为。通过测量高聚物薄膜的表面粗糙度或突起结构的高度、宽度等信息,可以得到它们和高聚物薄膜玻璃化

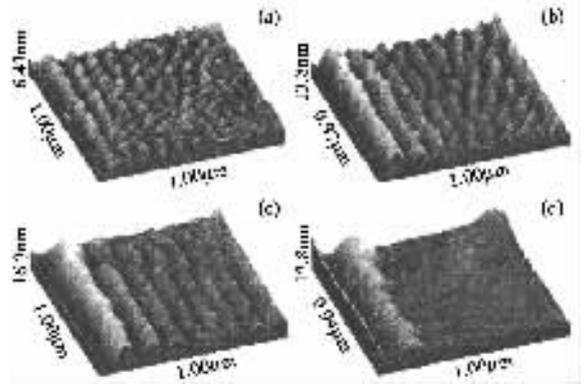


图 5 外力为 10nN 时,不同温度一次扫描后 PtBuA 薄膜的表面形貌变化

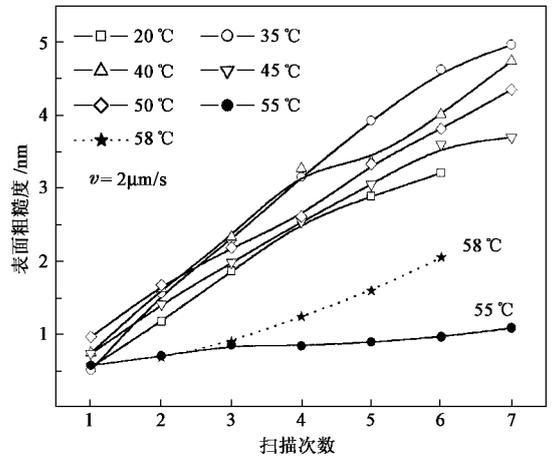


图 6 不同温度下 PtBuA 薄膜的表面粗糙度随扫描次数的变化

转变温度之间的相关性<sup>[26]</sup>。例如,图 6 表明,低于  $T_g$  温度时,表面粗糙度随扫描次数的增加而增加;高于  $T_g$  时,表面粗糙度基本不变,对应于突起结构的消失。

### 3 小结

由于高聚物薄膜中界面和限制效应的影响,其玻璃化转变具有很大的复杂性。本文通过介绍利用 SFM 测量高聚物薄膜的粘附力、摩擦力、弹性模量以及高聚物薄膜形貌在玻璃化转变前后的变化,说明了 SFM 是研究高聚物薄膜玻璃化转变的有力工具,在高聚物薄膜的玻璃化转变研究中具有广泛的应用前景。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Garbassi F. Polymer Surface from Physics to Technology. New York: Jone Wiley & Sons, 1994  
 [ 2 ] Keddie J L, Jones R A L, Lory R A. Eurphys. Lett., 1994, 27:59

- [ 3 ] Keddie J L , Jones R A L , Lory R A . Faraday Discuss . , 1994 , 98 : 219
- [ 4 ] van Zanten J H , Wallace W E , Wu W L . Phys. Rev. E , 1996 , 53 : R2053
- [ 5 ] Frank B , Gast A P , Russell T P *et al.* Macromolecules , 1996 , 29 : 6531
- [ 6 ] Lin E K , Kolb R , Satija S K *et al.* Macromolecules , 1999 , 32 : 3753
- [ 7 ] Wallace W E , van Zanten J H , Wu W L . Phys. Rev. E , 1995 , 52 : R3329
- [ 8 ] Zheng X , Sauer B B , Alsten J G V *et al.* Phys. Rev. Lett . , 1995 , 74 : 407
- [ 9 ] Forrest J A , Dalnoki-Veress K , Stevens J R *et al.* Phys. Rev. Lett . , 1996 , 77 : 2002
- [ 10 ] Forrest J A , Dalnoki - Veress K , Dutcher J R . Phys. Rev. E , 1998 , 58 : 6109
- [ 11 ] 白春礼 ,田芳 ,罗克. 扫描力显微术. 北京 :科学出版社 , 2000 [ Bai C L , Tian F , Luo K . Scanning Force Microscopy . Beijing : Academic Press , 2000 ( in Chinese ) ]
- [ 12 ] Kajiyama T , Tanaka K , Takahara A . Macromolecules , 1997 , 30 : 280
- [ 13 ] Tanaka K , Jiang X Q , Nakamura K *et al.* Macromolecules , 1998 , 31 : 5148
- [ 14 ] Kajiyama T , Tanaka K , Satomi N *et al.* Macromolecules , 1998 , 31 : 5150
- [ 15 ] Satomi N , Takahara A , Kajiyama T . Macromolecules , 1999 , 32 : 4474
- [ 16 ] Hammerschmidt J A , Moasser B , Gladfelter W L *et al.* Macromolecules , 1996 , 29 : 8996
- [ 17 ] Hammerschmidt J A , Moasser B , Gladfelter W L *et al.* Macromolecules , 1999 , 32 : 3360
- [ 18 ] Schmidt R H , Haugstad G , Gladfelter W L . Langmuir , 1999 , 15 : 317
- [ 19 ] Ge S , Pu Y , Zhang W *et al.* Phys. Rev. Lett . , 2000 , 85 : 2340
- [ 20 ] Johnson K L , Kendall K , Roberts A D . Proc. Roy. Soc. A . , 1971 , 324 : 301
- [ 21 ] Tsui O K C , Wang X P , Ho J Y *et al.* Macromolecules , 2000 , 33 : 4198
- [ 22 ] Ferry J D . Viscoelastic Properties of Polymers . New York : Wiley & Sons , 1980
- [ 23 ] Wang X P , Tsui O K C , Xiao X D . Langmuir , 2002 , 18 : 7066
- [ 24 ] Radmacher M , Tillmann R W , Gaub E . Biophys. J . 1993 , 64 : 735
- [ 25 ] Gracias D H , Zhang D , Lianos L *et al.* Chemical Physics , 1999 , 245 : 277
- [ 26 ] Wang X P , Loy M M T , Xiao X D . Nanotechnology , 2002 , 13 : 478

## · 物理新闻与动态 ·

### 中国计量科学研究院实现 74cm 高的冷原子喷泉

用磁光阱和光学粘胶方法制备超冷原子样品,把原子冷却到绝对零度附近( $\sim 10^{-6}$  K),随后赋予其一定的向上运动速度(例如几米/秒),让原子只在重力场作用下作弹道运动飞行,便形成冷原子喷泉——原子上升到一最高点然后散落下来.这种原子喷泉首先在改进原子钟性能上获得重要应用.在原子弹道飞行的路径上设置微波谐振腔,应用冷原子与微波辐射场相互作用产生的谐振信号,将使原子钟的准确度至少提高一个数量级.1995年以来,法国、美国 and 德国相继研制成功铯原子喷泉钟,现在达到的频率不确定度约为 $2 \times 10^{-15}$ ,相当于走时两千万年不差一秒.如果让相似的冷原子钟在微重力环境下工作(例如空间站),频率不确定度还可减少一个数量级,成为新一代空间频率基准.欧洲航天局和美国航空航天局都在组织研制这种空间钟,预期于2005年左右送入国际空间站(ISS)试验.众所周知,原子钟在导航和通讯中扮演十分重要的角色,是不可或缺的支柱,其性能改进和提高具有重大的意义,应用也推进到新的水平.此外,冷原子喷泉还可做成绝对重力仪,使重力加速度的测量不确定度改善一个数量级以上,达到 $10^{-10}$ 量级水平.

中国计量科学研究院先后在国家自然科学基金委员会和国家科学技术部的支持下研制铯原子喷泉,经过数年努力,2002年取得了重要进展,终于获得可供实际使用的冷原子喷泉:原子样品冷却温度 $T < 5 \mu\text{K}$ ,最大抛射高度达74cm.在此基础上实现了冷原子与微波场的相互作用——观测到不同抛射高度的 Ramsey 谐振,其中最窄的 Ramsey 线宽只有0.95Hz.同传统铯原子钟相比,原子谱线 $Q$ 值提高上百倍甚至上千倍,也位居各类实用原子钟(氢、铷、铯)之冠( $Q_1 \sim 1 \times 10^{10}$ ).

(中国计量科学研究院 管 斌)