

自然杂志 增刊

现代物理

第 一 辑



ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI

ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI ZIRAN ZAZHI



ZIRAN ZAZHI

自然科学 增刊

现代物理

第1辑

自然科学编辑部编

上海科学技术出版社

现代物理

第 1 辑

金惠康编辑部编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 8.25 字数 194,700

1980 年 9 月第 1 版 1980 年 8 月第 1 次印刷

印数 1-4,700

书号: 13119·869 定价: (科五) 0.97 元

自然科学增刊

现代物理

第1辑

目 录

(封面题字: 周培源)

共振波谱学对原子分子物理的贡献和展望·····	王天眷 (1)
表面电子能谱——表面研究的重要工具·····	谢希德 (28)
统计力学·····	杨振宁 (48)
强子结构浅谈·····	李炳安 (65)
关于存在引力辐射阻尼的定量证据·····	方励之 (79)
引力规范理论·····	郭汉英 (86)
爱因斯坦与宇宙论·····	刘 辽 肖兴华 (91)
爱因斯坦·实验·化学·····	陆 埏 周精玉 (95)
常曲率时空的相对性原理及其宇宙学意义·····	陆启铿 邹振隆 郭汉英 (97)
狭义相对论的普遍表述和相对论性时空观·····	朱保如 李伯臧 (114)
挠率在量子引力重正化中的作用·····	阎沐霖 赵保恒 郭汉英 (122)

NATURE journal Special Issue

MODERN PHYSICS 1

CONTENTS

(Cover Heading: *Zhou Pei-yuan*)

Prominent Achievements and Progressive Evolutions of the Resonance Spectroscopy in Regard to the Atomic and Molecular Physics	<i>Wang Tian-juan</i> (1)
Surface Electron Spectroscopy—An Important Tool for Surface Researches	<i>Xie Xi-de</i> (28)
Statistical Mechanics.....	<i>Yang Chen-ning</i> (48)
Introduction to Hadron Structures.....	<i>Li Bing-an</i> (65)
On the Quantitative Confirmation of the Existence of Gravitational Radiation Damping.....	<i>Fang Li-zhi</i> (79)
Gauge Theory of Gravity.....	<i>Guo Han-ying</i> (86)
Einstein and Cosmology	<i>Liu Liao Xiao Xin-hua</i> (91)
Einstein · Experiments · Chemistry.....	<i>Lu Tan Zhou Jing-yu</i> (95)
Relativistic Principle of Space-Time with Constant Curvature and Its Cosmological Significance.....	<i>Lu Qi-keng Zou Zhen-long Guo Han-ying</i> (97)
On the Generalized Formulation of Special Relativity and Relativistic Concepts of Space-Time	<i>Zhu Bao-ru Li Bo-zang</i> (114)
The Action of Torsion In Renormalization of Quantum Gravity	<i>Yan Mu-lin Zhao Bao-heng Guo Han-ying</i> (122)

共振波谱学对原子分子物理 的贡献和展望

王 天 眷

(中国科学院武汉物理研究所)

原子、分子物理是物理学进入微观境界的第一个层次。这个层次的研究,从二十世纪初期到三十年代,由开拓、发展到繁荣,解决了一系列的突出问题,建立了有划时代意义的量子力学,这是物理学上重大的突破。它打开了近代物理的门户,更继往开来,铺开近代物理向前发展的道路。这时期的实验基本上是光谱实验,而且主要是在可见光附近进行的。测量对象是波数 $\tilde{\nu}$ (波长 λ 的倒数),这波段的范围是:

紫 外: $\lambda = 2000 \sim 4000$ 埃,

可 见: $\lambda = 4000 \sim 7000$ 埃,

近红外: $\lambda = 0.7 \sim 20$ 微米(即 $7000 \sim 200000$ 埃)。

可见光的中心波长是 5500 埃,它的频率为 5.5×10^{14} 赫(即 5.5×10^6 兆赫),测量的准确度是 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 数量级,即准确频率极限相当于 5.5×10^9 赫或 5.5×10^8 赫。第二次世界大战后的三十余年,因电子学和微波技术的发展,以及实验技术的革新,原子分子的重要实验是在射频和微波波段内进行的。测量的对象是频率 f ,它的范围是: $3 \times 10^{11} \sim 0$ 赫,相当波长为 0.1 厘米 $\sim \infty$ 。测量的准确度为 10^{-12} 数量级,即准确频率极限可小至 0.1 赫,比可见光波段有一百万倍以上的提高,为深入探测,分析原子谱线的超精细结构,并为创立、验证量子电动力学理论,提供了实验基础,这是物理学上的重大发展。

射频或微波和原子分子的共振,主要是通过原子束、分子束和低压气体的共振实验而进行的,还发展为核磁共振、核电四极矩共振、电子自旋共振和光磁共振。这些机制,通过理论性的概括,通称共振波谱学。近年来利用激光研究原子分子的谱线,称激光光谱学,性质同射频和微波波段完全相似,惟频率提高到红外和可见光波段,但实验技术和仪器机理还是以射频和微波波段的方法为基础;实是共振波谱学的延伸和转变,亦可称激光共振波谱学,现非常活跃。原子分子物理学研究,除与共振波谱学根联蒂合开花结实外,近年亦与碰撞实验相关,已展开研究,发展也极迅速。

一、原子物理由光频进入射频和微波波段

1. 原子光谱和它的谱线结构 1911年,通过 α 粒子(氢核)冲击各种原子的实验,卢瑟福综合各方面结果,提出原子是由带正电结实的核和核外运动的带负电的电子组成,最简单的原子为氢①(氕,或用符号 H^1),由一个带正电的质子和一个带负电的电子组成,二者

① 类氢原子的物理机制和氢相似,惟核外还存在有闭壳的电子层屏蔽。

之间的相互作用为库仑力, 它的哈密顿算式为,

$$H_{en} = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho_e(\mathbf{r}_e) \rho_n(\mathbf{r}_n) d\tau_e d\tau_n}{r}, \quad (1)$$

ρ_e 及 ρ_n 为电子在 $\mathbf{r}_e$ 和核在 $\mathbf{r}_n$ 位置上的电荷密度, $d\tau_e$ 和 $d\tau_n$ 为电子及核的空间体积元。三十余年前考虑原子结构时, 是把核和电子的电荷都集中在一点来看待的, 所以氢原子的 $H_{en} = -e^2/r$, 其中 e 为电子或质子的电荷, 称基本电荷, 这结果就很简单。实验上氢原子的谱线, 是在光频和紫外、红外范围内进行的。谱线成为有序的系列, 其中巴耳末系列在可见光范围内, 发现于 1885 年, 是最早的。经分析, 谱线波数 $\tilde{\nu}$ 与整数平方倒数项的差成正比, 即

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{1}{\lambda_{nm}} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2)$$

式中 m, n 都是整数, 当 m 取固定值后, n 是可变的, 可以从 $m+1$ 到 ∞ 。实验首先发现 $m=2$ 的巴耳末系列, 和 $m=3$ 的帕邢系列。1913 年玻尔倡议用量子理论, 解释氢原子谱线, 和实验结果符合。他还预卜新系列的发现, 亦均经实验证实。现将各系列顺序排列如下:

$m=1$,	赖曼系列(紫外), 发现于 1914 年,
$m=2$,	巴耳末系列(可见光), 发现于 1885 年,
$m=3$,	帕邢系列(红外), 发现于 1908 年,
$m=4$,	布喇开系列(红外), 发现于 1922 年,
$m=5$,	逢德(Pfund)系列(红外), 发现于 1924 年,
$m=6$,	汉弗莱系列 ^[1] (远红外), 发现于 1953 年。

看了上列系列的发现的时间, 有一件值得注意的事: 即当 1924 年发现逢德系列后, 大家认为氢谱线的系列都找出来了, 不会有新的系列存在了。但是 1953 年汉弗莱^[1] 在远红外范围又找出了新的系列, 这是在高真空中和用较灵敏的远红外探测器观察到的。因为, 在高真空中, 原子-原子相互碰撞的几率少, 原子外层激态的电子受干扰也少, 才有汉弗莱系列的谱线出现。这表明两件事:

(1) 科学的发展是向前的, 无穷的。一时的穷尽只受观察者的理论设想、实验仪器和观察对象的环境条件所限制, 所以是暂时的。有时改变了一个关键因素, 就可以向前跨进一步。

(2) 人类要求前进, 就要开动脑筋详细分析情况, 想法克服各种困难, 突破薄弱环节, 进一步向前推进。对原子外层的高激态的存在, 近年来(1975 年以来)的实验又有新发展(将述于后)。

稍高分辨率的光谱仪, 将能分辨各条谱线是分裂的, 这是, 因为电子自旋及其绕核运动(进动)的相互作用而产生的, 自旋和进动平行和反平行时能量不同, 因之产生分裂, 称精细结构。

狄拉克于 1928 年发表新量子力学, 以相对论观点考虑氢原子内带有自旋的电子的运动方程, 处理方法精辟, 自然地得出能级精细分裂的结果, 但对核仍以点电荷处理。

使用更高分辨率的光谱仪, 还发现谱线有偏移和含有进一步的结构, 引导理论上考虑核的影响问题。

首先影响谱线的, 是核的质量。由于核的质量并非无穷大, 电子绕核运动轨道的质量中心将偏离核处, 因而计算电子能级时, 电子质量 m 将为约化质量 $mM/(m+M)$ 代替, 其中 M

为核质量, 这使谱线出现微向低频偏移^[2], 称约化质量效应。

如考虑原子核的电荷分布是非球形对称的, 而且核是旋转(有自旋)的, 则对谱线将产生电的和磁的超精细的分裂, 兹分别讨论于后。

2. 核电四极矩和有关原子谱线的超精细结构 假如考虑原子核是非点电荷, 电荷在核上有一定的分布, 核的半径约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 厘米, 较原子半径 10^{-8} 厘米, 小 10^4 倍有多。则前述式(1)中的 r_n 不是无穷小, 如图1。若将 $1/r$ 依 r_n/r_e 的级数展开:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{r_e^2 + r_n^2 - 2r_e r_n \cos \theta_{en}}} \\ = \frac{1}{r_e} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_n}{r_e} \right)^l P_l(\cos \theta_{en}), \quad r_n < r_e, \quad (3)$$

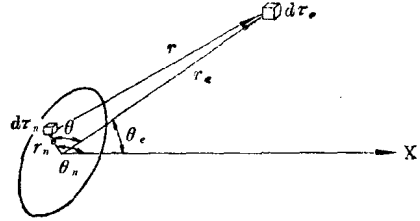


图1 非点电荷的核和周围电子的相互作用

其中,

$$\cos \theta_{en} = \cos \theta_e \cos \theta_n + \sin \theta_e \sin \theta_n \cos(\phi_e - \phi_n), \quad (4a)$$

θ_e, θ_n 系 $d\tau_e$ 和 $d\tau_n$ 与对称轴所成的角。 $P_l(\cos \theta_{en})$ 系勒让德多项式。例如

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \cos \theta_{en}, \\ P_2 &= \frac{1}{2}(\cos^2 \theta_{en} - 1), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

用球谐函数的附加定律, 将 $P_l(\cos \theta_{en})$ 按 θ_{en} 的田(Tesseral)谐函数^[3,4]展开(以下之数学推导, 一般读者可不必细读),

$$P_l(\cos \theta_{en}) = \sum_{m=-l}^l (-1)^m Z_l^{(m)}(e) Z(n)_l^{(-m)}, \quad (5)$$

式中

$$Z_l^{(m)} = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^{(m)} e^{im\phi} = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) e^{im\phi},$$

同时,

$$P_l^{(-m)} = (-1)^m P_l^{(m)},$$

因 $\cos \theta = \cos(-\theta)$, 故式(4b)的奇数项, 积分等于零, 则

$$H_{en} = -\frac{Ze^2}{r} + H_Q + H_{hex} + \dots, \quad (6)$$

Z 为核的正电荷量, H_Q 为电四极相互作用; H_{hex} 为电十六极相互作用, 将在以后讨论, 式(6)中的 H_Q 为:

$$H_Q = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} r_n^2 \rho_n(r_n) P_2(\cos \theta_{en}) \frac{\rho_e^i(r_e)}{r_e^3} d\tau_n d\tau_e, \quad r_e > r_n, \quad (7)$$

ρ_e^i 为核外的电子分布密度。考虑核自旋的量子数为 I , 电子运动的总角动量为 J , 经过较复杂的量子力学的计算^[5,6], 得:

$$H_Q = \frac{eQq}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left[3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - I^2 J^2 \right], \quad (8)$$

式中,

$$eQ = e(II|Q_{zz}|II) = \int_{\tau_n} \rho_n(r_n)_{I,I} (3z_n^2 - r_n^2) d\tau_n = e \int_{\tau_n} \psi_{I,m=I}^* (3z_n^2 - r_n^2) \psi_{I,m=I} d\tau_n. \quad (9)$$

Q 为以自旋 I 为轴的核四极矩, $\psi_{I,m=I}$ 为所属态的波函数, 长椭圆球形的核的 Q 为正, 扁椭圆球形的核的 Q 为负。

$$q = q_J = -\frac{\partial E_z}{\partial z} = \int_{d\tau_e} \rho_e(r_e)_{JJ} \frac{(3\cos^2\theta_e - 1)}{r_e^3} d\tau_e$$

$$= e \int_{d\tau_e} \psi_{J,m=J}^* \frac{(3\cos^2\theta_e - 1)}{r_e^3} \psi_{J,m=J} d\tau_e \quad (10)$$

若原子的总角动量 $F = I + J$ 为一定值, 它对照一固定轴的投影 $m_F = m_I + m_J$ 亦为一定, 则在 F , m_F 的矩阵表象中, 式(8)中的 I^2 、 J^2 和 $I \cdot J$ 为对角组元, I^2 和 J^2 的值为 $I(I+1)$ 、 $J(J+1)$, 因

$$F^2 = (I + J)^2 = I^2 + J^2 + 2I \cdot J,$$

则可得,

$$2I \cdot J = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1), \quad (11)$$

令 $I \cdot J$ 之值等于 $C/2$, 代入式(8), 则

$$H_Q = \frac{eQq}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{3C(C+1)}{4} - I(I+1)J(J+1) \right]. \quad (12)$$

因 I 和 J 的取向不同, 则 F 的值亦不同, 由式(12)可算出各种核同位素的电四极超精细结构, 在外加磁场下, 将有塞曼分裂。

关于核结构和它电荷的分布, 1931年雷卡^[7]发表了论文, 同时泡利^[8]在苏黎世会议上也提出有些原核可能失去球形对称。1935年舒勒和施密特^[9]发现, $\text{Eu}_{83}^{151,153}$ (铕, I 都等于 $5/2$) 的谱线不正常, 不符合磁超精细结构谱线间距法则。卡西密用核四极矩相互作用, 解释了铕的谱线。1936年^[10], 卡西密发表了更完密的超精细原子谱线的论文[类似式(12)的推导], 实验证明^[11~15]有许多原子核具有电四极矩, 如 Hg_{80}^{201} (汞, $I = \frac{3}{2}$)、 $\text{Cu}_{29}^{63,65}$ (铜, I 都是 $\frac{3}{2}$)、 As_{33}^{75} (砷, $I = \frac{3}{2}$)、 $\text{Ga}_{31}^{69,71}$ (镓, I 都是 $\frac{3}{2}$) 和 Lu_{71}^{175} (镥, $I = \frac{7}{2}$)。

以上实验均在光频范围内进行, 自原子束实验问世后, 因用频率测量方法, 测量的灵敏度和准确度(约提高一万倍以上)有很多提高, $\text{In}_{49}^{113,114,115}$ (铟, $I = \frac{9}{2}, 1, \frac{9}{2}$)^[16~18]、 $\text{Cl}_{17}^{35,37}$ (氯, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[17,18]、 Al_{13}^{27} (铝, $I = \frac{5}{2}$)^[19,20]、 $\text{Li}_3^{6,7}$ (锂, $I = 1, \frac{3}{2}$)^[20] 等一系列同位素的核电四极矩影响, 得到陆续发现, 而 $\text{Ga}_{31}^{69,71}$ (镓)^[17,21] 的核电四极矩影响, 亦得到更准确的测定。

3. 原子谱线的磁超精细结构 原子内核和电子的磁的相互作用, 它的哈密顿量和(1)相似, 唯以

$$-\nabla_e \cdot \mathbf{m}_e \text{ 代 } \rho_e,$$

$$-\nabla_n \cdot \mathbf{m}_n \text{ 代 } \rho_n,$$

m 为磁矢势^[22], 由电子或核内的电流(电荷的运动)所产生。则可将式(1)写成:

$$H_\mu = \int_{\tau_n} \int_{\tau_e} \frac{(-\nabla_n \cdot \mathbf{m}_n)(-\nabla_e \cdot \mathbf{m}_e) d\tau_n d\tau_e}{r}, \quad (13)$$

$\mathbf{m}$ 可从核的或电子的电流密度 $\mathbf{j}$ 求得,

$$\mathbf{j} = c\nabla \times \mathbf{m}, \quad (14)$$

式(13)中的 $-\nabla_n \cdot \mathbf{m}_n$ 为赝标量, 因坐标反演使 $-\nabla_n \cdot \mathbf{m}_n$ 变号, 而 ρ_n 则不然。式(13)中的 $1/r$ 可开展如式(3), 但结果与式(6)不同, 因 l 为偶数时, 其值为零, 而不等于零项的 l 必须为奇数(首项为偶极矩), 同时 l 还须小于或等于 $2I$, I 为核自旋。则由式(13)推得的磁相互作用的哈密顿量的首项, 即偶极矩项^[22]为:

$$H_{\mu} = - \int_{\tau} \mathbf{m}_n \cdot \mathbf{H}_e^e d\tau_n = - \boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{H}_e^e = - \mu_z H_z^e - \frac{1}{2} \mu_+ H_-^e - \frac{1}{2} \mu_- H_+^e, \quad (15)$$

式中 μ_I 为核磁矩,

$$\boldsymbol{\mu}_I = \int_{\tau_n} \mathbf{m}_n d\tau_n = \gamma_I \hbar \mathbf{I} = g_I \mu_{NM} \mathbf{I}. \quad (16)$$

$\mathbf{I}$ 为核自旋, γ_I 为核的回旋磁比, g_I 为它的 g 因子, $\mu_{NM} = e\hbar/2MC$, 为核磁矩的单位, 称核磁子, M 为质子的质量, $\hbar = h/2\pi$ 为角动量量子化的单位, 其中 h 为普朗克常数。式(15)中的

$$H_{\pm}^e = H_x^e \pm i H_y^e \quad (17)$$

为核外的磁场。在外加磁场 $\mathbf{H}_0$ 的作用下, 原子核和场的磁相互作用的哈密顿为:

$$H_{\mu} = - \boldsymbol{\mu}_I \cdot (\mathbf{H}_J + \mathbf{H}_0). \quad (18)$$

$\mathbf{H}_J$ 为在核处由原子的核外价电子角动量 $J\hbar$ 所产生的磁场^[22], $\boldsymbol{\mu}_I = (\mu_I/I) \mathbf{I}$, 若 $\mathbf{H}_0 = 0$, 则

$$H_{\mu} = - \left(\frac{\mu_I}{I} \right) \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_J = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}, \quad (19)$$

式中

$$a = - \left(\frac{\mu_I}{I} \right) \frac{\mathbf{H}_J \cdot \mathbf{J}}{\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}}, \quad (20)$$

参看式(12), $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = C/2$, 则

$$H_{\mu} = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{a}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]. \quad (21)$$

但 $\mathbf{H}_J = \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_S$, 这里 $\mathbf{H}_L$ 和 $\mathbf{H}_S$ 是电子的轨道运动和自旋在核处所产生的磁场, 若 $\mathbf{r}$ 为电子距核的距离, $\mathbf{v}$ 为它的轨道运动的速率, 则

$$\mathbf{H}_L = \frac{(-e)\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})}{cr^3} = \frac{-\mathbf{r} \times m\mathbf{v}}{r^3} \cdot \frac{e}{mc} = -2\mu_B \frac{\mathbf{L}}{r^3}. \quad (22)$$

$\mathbf{L}$ 为电子轨道运动的角动量, $\mathbf{L}\hbar = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$, $\mu_B = e\hbar/2mc$, 为电子磁矩的单位, 称玻尔磁子, 其中 m 为电子质量。从自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu} = -2\mu_B \mathbf{S}$ 所产生的磁场为,

$$\mathbf{H}_S = - \frac{1}{r^3} \left[\boldsymbol{\mu} - \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^2} \right] = \frac{2\mu_B}{r} \left[\mathbf{S} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^2} \right], \quad (23)$$

则

$$\mathbf{H}_J \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{H}_L + \mathbf{H}_S) \cdot \mathbf{J} = - \frac{2\mu_B}{r^3} \left[\mathbf{L} - \mathbf{S} + 3 \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^2} \right] \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}), \quad (24)$$

通过对电子运动的平均, 因 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{r}$ 为垂直, 故 $\langle \mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \rangle = 0$, $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{AV}$ 为 $\frac{1}{r^3}$ 的平均值, 则 $\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$ 的平均值为,

$$\mathbf{H}_J \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{H}_L + \mathbf{H}_S) \cdot \mathbf{J} = -2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV} \left[L(L+1) - S(S+1) + 3 \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right)^2 \right], \quad (25)$$

$\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}$ 是自旋在 $\mathbf{r}/r$ 方向的投影, 若自旋 S 为 $1/2$, 则它的投影将为 $\pm 1/2$, 它的平方将为 $1/4$; 依此从式(25)推得

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{J} = -2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV} L(L+1), \quad (26)$$

对于氢原子^[5,6],

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 (L+1) \left(L + \frac{1}{2} \right) L}, \quad (27)$$

$r_0 = \hbar^2/me^2$, 为氢原子的第一玻尔轨道半径, 故从式(20)、式(26)和式(27)得

$$a = \frac{2\mu_B \left(\frac{\mu_I}{I} \right) Z^3}{a_0^3 n^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) J(J+1)} = \frac{2\pi\hbar c R_y \alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \left(\frac{M}{m} \right)}, \quad (28)$$

式中 R_y 为里德伯常数, 等于 $me^4/4\pi\hbar^2c$; $\alpha = e^2/\hbar c$ 为精细结构常数, 如令 $L=0$ 则 $J = \frac{1}{2}$, 将此代入, 则得

$$a = \frac{8}{3} \frac{2\pi\hbar c R_y \alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 \left(\frac{M}{m} \right)} \quad (29)$$

$$= \frac{16\pi}{3} \mu_B \frac{\mu_I}{I} |\psi_{n0}(0)|^2, \quad (30)$$

$\psi_{n0}(0)$ 为氢原子的波函数^[23] $\psi_{n0}(r)$ 在 $r=0$ 之值, 如电子在氢原子的 $1S$ 轨道,

$$\psi_{n0}(0) = \psi_{100}(0),$$

故

$$a = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu}{S} \frac{\mu_I}{I} |\psi_{100}(0)|^2, \quad (30a)$$

$|\psi_{100}(0)|^2$ 为 $1S$ 轨道上的电子在核处的密度, $|\psi_{100}(0)|^2 = 1/\pi a_0^3$, 式(30a)中的 a 表示有磁矩 μ 的电子在 $1S$ 轨道上和核磁矩 μ_I 的相互作用的强度, 则氢原子基态的超精细结构的能量将为式 $H_\mu = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, 当 $\mathbf{I}$ 和 $\mathbf{S}$ 平衡和反平衡时的差值, 经计算得 1420 兆赫。

考虑磁八极矩^[24], 式(13)应有 $l=3$ 项出现, 经推导得

$$\frac{\Omega}{3} \frac{\partial^2 H(0)}{\partial z^2} \left[\frac{5}{2} \cos^3(\mathbf{I}, \mathbf{J}) - \frac{3}{2} \cos(\mathbf{I}, \mathbf{J}) \right], \quad (31)$$

Ω 为磁八极矩。

泡利^[25]于1924年首先认为, 原子谱线磁的超精细结构系由原子和电子的自旋的相互作用而产生, 他并预计将产生塞曼效应和帕邢-巴克效应。1927年巴克和古德史密斯^[26,27]通过实验找出 Bi_{83}^{209} (铋, $I = \frac{9}{2}$) 离子的谱线结构, 从观察帕邢-巴克效应, 认为完全符合磁的相互作用的理论推算。1929年测出^[28~30] Cd_{48}^{113} (镉, $I = \frac{1}{2}$)、 $\text{Tl}_{81}^{203,205}$ (铊, I 都为 $\frac{1}{2}$)、 $\text{Ir}_{77}^{191,193}$ (铱, I 都为 $\frac{3}{2}$)、 Pr_{59}^{141} (镨, $I = \frac{5}{2}$)、 Mn_{25}^{55} (锰, $I = \frac{5}{2}$)。1930年^[31~35]又测出 $\text{Li}_3^{6,7}$ (锂, $I = 1, \frac{3}{2}$) 和 $\text{Re}_{75}^{185,187}$ (铼, I 都为 $\frac{5}{2}$) 的磁矩和自旋。舒勒^[36]用液态空气冷却放电管空心阴极, 以降低谱线的多普勒效应, 并用法布里-珀罗干涉仪以提高谱仪的分辨率。继之有大量的实验, 测定原子核的自旋和磁矩, 自此以后, 陆续测定 $\text{Hg}_{80}^{199,201}$ (汞, $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$)^[37,38]、 $\text{Ba}_{56}^{135,137}$ (钡, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[39,40]、 Cs_{55}^{133} (铯, $I = \frac{7}{2}$)^[41,42]、 $\text{Br}_{35}^{79,81}$ (溴, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[43]、 As_{33}^{75} (砷, $I = \frac{3}{2}$)^[44,45]、 $\text{Sb}_{51}^{121,123}$ (锑, $I = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$)^[46]、 $\text{Ga}_{31}^{69,71}$ (镓, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[47,48]、 In_{49}^{115} (铟, $I = \frac{9}{2}$)^[47,48]、 Kr_{36}^{83} (氪, $I = \frac{9}{2}$)^[49]、 $\text{Cu}_{29}^{63,65}$ (铜, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[49]、

Ta_{73}^{181} (钽, $I = \frac{7}{2}$)^[50]、 Pb_{82}^{207} (铅, $I = \frac{1}{2}$)^[51]、 Co_{27}^{59} (钴, $I = \frac{7}{2}$)^[52]、 $\text{Xe}_{54}^{129,131}$ (氙, $I = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$)^[53,54]、 La_{57}^{139} (镧, $I = \frac{7}{2}$)^[55]、 Nb_{41}^{93} (铌, $I = \frac{9}{2}$)^[56]、 $\text{Sn}_{50}^{117,119}$ (锡, I 都是 $\frac{1}{2}$)^[57] 等核的自旋和磁矩。

自从雷比等^[58~60]在哥伦比亚大学的原子束实验成功后,测量的准确度提高了约一萬倍以上,自1934年起,在十余年中更准确地测定了下列元素同位素的磁超精细结构:如 $\text{Cs}_{55}^{133,135}$ (铯, I 都是 $\frac{7}{2}$)^[60~63]、 $\text{Rb}_{37}^{85,87}$ (铷, $I = \frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$)^[64]、 $\text{Li}_{3}^{6,7}$ (锂, $I = 1$, $\frac{3}{2}$)^[61,65~68]、 $\text{In}_{49}^{111,113,115}$ (铟, I 都是 $\frac{9}{2}$)^[69~72]、 n (中子, $I = \frac{1}{2}$)^[73]、 $\text{K}_{19}^{39,40,41}$ (钾, $I = \frac{3}{2}$, 4 , $\frac{3}{2}$)^[59,63,74,75]、 $\text{Ga}_{31}^{69,71}$ (镓, $I = \frac{3}{2}$)^[72,76]、 $\text{Na}_{11}^{22,23}$ (钠, $I = 3$, $\frac{3}{2}$)^[72,77]、 $\text{Cl}_{17}^{35,37}$ (氯, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[72,78]、 Al_{13}^{27} (铝, $I = \frac{5}{2}$)^[66,72,79] 和 $\text{Tl}_{81}^{203,205}$ (铊, I 都是 $\frac{1}{2}$)^[80]。

实验的准确度由于采用频率测量而提高,能测出磁八极矩的影响,1954年测定了 I_{53}^{127} (碘, $I = \frac{5}{2}$, 它的磁八极矩为 $0.3 \mu_{NM} \times 10^{-24}$ 厘米²)^[81]、 In_{49}^{115} (铟, $I = \frac{9}{2}$)^[82] 及 $\text{Ga}_{31}^{69,71}$ (镓, I 都是 $\frac{3}{2}$)^[83] 的磁八极矩,因为这些原子的价电子都在 $2P_{\frac{3}{2}}$ 态, $\frac{\partial^2 H(0)}{\partial z^2} \neq 0$, 核磁八极矩和它的相互作用,才能观察到。

4. 兰姆激发态能级位移 早在1928年格罗特兰^[84]指出,原子中总量子数同为 n 的能级间的跃迁,依照选择定则是允许的。根据狄拉克的理论,氢原子 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 和 $2p^2P_{\frac{3}{2}}$ 二能级间的间距为10950兆赫(等于波数 0.365 厘米⁻¹)。贝兹^[85]和海伊^[86]用火花放电振荡器,企图能探索此跃迁,但未成功。采用放电方法将氢原子激励到 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 或 $2p^2P_{\frac{3}{2}}$ 态,但 $2p^2P_{\frac{3}{2}}$ 态的自然寿命很短,约为 1.6×10^{-9} 秒。 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 态是亚稳态,如果积累较多聚集于此态的原子,可能因吸收微波能量,跃迁到 $2p^2P_{\frac{3}{2}}$ 态;同时如加上一个弱电场也可使 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 态由于斯塔克效应,使它寿命减短很多,跃迁回至基态,里塞^[87]于放电管中曾观察此等跃迁,但失败。

兰姆和勒瑟福^[88]用原子束方法,先将氢原子成束,再经电子碰撞激励至 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 的亚稳态,最后通过射频场达到钨带探测器。钨带探测器使亚稳态原子由于放弃激发态能量放出电子,而基态原子则无法探测到。射频场的频率须调到 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 态至 $2p^2P_{\frac{1}{2}}$ 态的跃迁频率。因难于在改变频率时保持射频功率不变,故采用改变塞曼磁场代替改变频率,再用外延法推算零场频率。测量结果^[89],得到氢的 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 态比 $2p^2P_{\frac{1}{2}}$ 态高 1057.777 ± 0.10 兆赫,这种能级位移,在理论上可用原子和辐射场的相互作用解释^[90,91],这就是量子电动力学。兰姆和斯金纳^[92~94]测量了氦离子 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 对 $2p^2P_{\frac{1}{2}}$ 态的位移为 14020 ± 100 兆赫。正电子素 (Positronium) 的 $2s^2S_{\frac{1}{2}}$ 对 $2p^2P_{\frac{1}{2}}$ 的位移^[95,96] 亦经杜奇 (Deutch) 等的实验测定为 203398 ± 11 兆赫。这些实验结果都和量子电动力学的理论计算符合。辐射场和原子内电子的相互作用,亦将产生电子的 g 因子和原子谱线精细结构常数 α 的变异^[94],通过实验,亦发

现辐射场对电子和 $\mu^\pm$ 子自旋的 g 因子 (应等于 2) 的变异。电子的 $g=2$ ($1.001159622 \pm 0.000000027$)。氢原子 $1s^2S_{\frac{1}{2}}$ 的 ($F=1 \rightarrow F=0$) 跃迁的精细结构常数 α 的倒数^[97] 为 137.0357 ± 0.0008 及 $2p^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 2p^2P_{\frac{1}{2}}$ 跃迁的 α^{-1} 为 137.0353 ± 0.0016 。

二、微波波段的分子物理学

1. 准确测量分子常数和结构中原子核同位素质量比 分子的吸收谱线, 传统上一般是在红外波段观察, 借测量分子的振动, 旋转或旋转-振动相互作用对辐射源的共振频率, 以推算分子的结构和运动。红外频率约为 1.5×10^{13} 赫。因探测的灵敏度低, 而谱线亦比较宽, 用波数 $\tilde{\nu}$ 测量的分辨率不高, 因之测量的准确度比较低, 对各种分子的超精细结构, 测量得不多。用高频测量氨 (NH_3) 的厘米波吸收谱, 始于克利顿和威廉斯^[98], 迨至 1946 年, 有高稳定的微波讯号源和高灵敏的电子学探测系统出现, 大量分子谱线实验, 能在微波波段进行, 因为观察仪器灵敏度的提高, 并改用频率测量后, 测量的分辨率和准确度亦如探测原子的情况, 约有 10000 至 1000000 倍或以上的提高。故能较准确地测定一些分子的结构常数 (这些分子的共振频率在微波波段) 和它组成的原子核所产生的超精细结构。这些常数的高准确测量, 加深了对分子结构和运动的了解和认识, 并可推动理论和实验向前发展。实验可从低压气体和分子束共振进行。如用 $\text{KCl}^{[99]}$ 的分子束实验, 可测出 $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ 同位素的质量比为 0.9459803 ± 0.0000015 。相似地用 $\text{CsCl}^{[100]}$ 微波共振法, 测定 $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ 的同位素质量比为 0.9459781 ± 0.0000030 ; 和用 $\text{FCl}^{[101]}$ 微波共振法, 测定 $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ 的同位素质量比为 0.9459775 ± 0.0000040 。测定分子结构常数^[102] 如:

	O—C 距离 (埃)	C—S 距离 (埃)
$\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{32}$	1.1647	1.5576
$\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{34}$	1.1625	1.5594

并从 OCS 分子测出 S^{33} 的质量准到 0.03 毫质量单位^[103], 假设 S^{32} 和 S^{34} 的质量为已知。

2. 分子中的核电四极矩超精细结构 一般原子的超精细结构源于核磁矩和同原子中价电子所产生磁场的相互作用。核电四极矩的影响较小, 仅对磁超精细间距产生微量偏离。但对分子的基态而言, 核外所有电子所产生的磁场几乎完全抵消, 故在所组成原子的核处的场甚微, 或几乎等于零。则核电四极矩的超精细影响成为主要矛盾。

对分子的基态 $^1\Sigma_0$ 而言, 电子间的自旋和轨道运动量都互相抵消。就分子中形成键的一对原子 A 和 B 而言, 电子运动的角动量也都几乎完全相消, 仅有少数分子如 NO 、 ClO_2 及 NO_2 有奇数的电子存在, 使场不能完全抵消。还有少数分子, 虽有偶数电子, 但它键的形成是不正常的, 电子自旋未能完全相消, 最突出的是 O_2 , 其中 $^3\Sigma_1$ 态, 两个电子自旋是平行的。故对大多数分子而言, 磁超精细结构是非常的小, 高分辨分子谱, 主要的是为探测核电四极超精细结构。故分子中的电四极超精细作用 $H_Q^{[104]}$ 和式 (12) 完全相同, 即

$$H_Q = \frac{eQq_J}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{3C(C+1)}{4} - I(I+1)J(J+1) \right], \quad (32)$$

式中的 J 为分子的旋转角动量, $q_J = \int \rho_{JJ} \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} d\tau$, 同时

$$q_J = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right)_{AV} = \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} \left\langle \frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2} \right\rangle, \quad (33)$$

如 z_m 为分子对称轴对照固定空间的方向, $\frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} = q_m$, 经推算, 可得,

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right\rangle_{AV} = -\frac{J}{2J+3}, \quad (34)$$

如 J 较大, 则 $\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right\rangle_{AV}$ 将趋于经典的期待值 $-1/2$, 线性分子的对称轴将与角动量正交, 故 $\cos \theta_{mJ} = 0$ 。将式(33)和(34)代入式(32), 得

$$H_Q = \frac{eQq_m}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \left[3 \frac{C(C+1)}{4} - I(I+1)J(J+1) \right]. \quad (35)$$

但对对称陀螺而言,

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right\rangle_{AV} &= \int \psi_{J,K,M=J}^* \left(\frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right) \psi_{J,K,M=J} d\tau \\ &= \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3}, \end{aligned} \quad (36)$$

式中 K 为分子角动量对分子对称轴的投影, $\psi_{J,K,M=J}$ 是对称陀螺波函数。故从式(33)、(36)和(32)推导得

$$H_Q = \frac{eQq \left[3 \frac{K^2}{J(J+1)} - 1 \right]}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \left[\frac{3C(C+1)}{4} - I(I+1)J(J+1) \right], \quad (37)$$

式中 $q = q_m = \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}$ 。如以氨 (NH_3) 分子为例, 因丰度较高 (丰度为 99.635) 的氮同位素为 N_7^{14} , $I=1$, 有核电四极矩。分子谱线分析有电四极矩超精细结构^[105,106], 与理论计算完全符合。

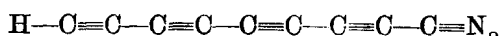
以前所考虑的是分子内核电四极相互作用的能量比分子的旋转能量小时, 求 $\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right\rangle_{AV}$ 的值, 可用式(34)和(36)计算, 用的是一级微扰理论, 这是因为核电四极矩作用对分子旋转函数影响很小。如果核四极耦合对分子旋转的波函数的影响不小时, 则一级微扰的计算将不准确。

强的核电四极作用将使核和分子旋转运动有影响, 故分子旋转态再不能以固定准确的角动量 J 表示。分子的波函数和核四极的相互作用将以二极微扰计算^[104~107]。

由 HD 和 D₂ 分子束实验观察, 测得 D (氘) 核 ($I=1$) 的电四极矩^[108] 为 $+0.002738 \times 10^{-24}$ 厘米²。

总之, 这些实验的测量准确度, 远非以前红外波段可比, 故能测出准确的核电四极矩。

3. 星际分子 1937 年于恒星的吸收光谱中^[109], 发现星际空间有 OH、CH⁺ 和 CN 等三个基团存在, 1951 年从射电望远镜探索太空^[110], 发现 1420 兆赫的氢原子(H¹)的基态超精细跃迁, $1s^2S_{1/2}(F=1, M_F=0 \longleftrightarrow F=0, M_F=0)$, 证实星云中有氢原子存在。自 1963 年发现^[111] OH 分子的 1667 兆赫的射频谱线, 1968 年又发现氨分子的 2200 兆赫和水分子的 2300 兆赫射频谱线后^[112], 引起天文工作者的极大兴趣, 直至近日, 陆续发现^[113~115] 有 H₂、H₂CO、CO、CS、SiO、OCS、HCN、CH₃CN、HNCO、HC₃N、HCOOH、CH₃OH、NH₂HCO 等四十七个分子和自由基存在于星际中。最大的分子为最近发现的



由于这些观察, 对于天体和星际空间的物理情况, 明确了许多问题。

(1) 太空中有暗密的冷云存在, 中有原子, 但有较多的分子, 温度可低至 100K, 并能高到 1000K 或以上, 密度为 0.1 个/厘米³ 数量级。

(2) 除氢原子外, 有密度低于氢原子百万分之一的氢分子在星际存在, 因原子的碰撞几率极低, 如何形成这种分子, 是一个极有意义的问题。

(3) 除无机分子外, 星际存在许多有机分子和自由基, 有些分子态的自由基如 N_2H^+ 、 C_2H 和 HCO^+ 等, 在地面实验室中从来没有发现过, 因之它的分子旋转谱线也是初次发现。

(4) 一些星际分子的谱线, 是激射线, 如 H 原子、OH 和 H_2O 等的天文射电谱线。

(5) 从分子谱线结构, 测出了许多稀有同位素如 C^{13}_6 、 O^{17}_8 、 O^{18}_8 、 N^{15}_7 、 Si^{30}_{14} 、 S^{33}_{16} 、 S^{34}_{16} 和 D^2_1 等在星际空间或星云中存在。在一些星云中, C^{13}_6 和 O^{17}_8 的丰度比太阳系高, 尤其 C^{13}_6 比太阳系几乎高一倍; N^{15}_7 和 D^2_1 则较低, 而 O^{18}_8 又可能较高。

(6) 各种不同同位素的丰度比, 在各大星云中变化较大, 同时依离星系中心的距离不同, 比值有变化。

星际是无限的空间, 存在着尘粒, 各种分子原子和各种辐射能量, 它们密度分布的情况, 随对恒星的距离和星系中的位置而不同, 自发现分子和许多有机分子和自由基后, 对天体演化、生命起源和基本粒子等问题, 理论上启发性很大, 引起天文、物理和化学界极大的注意。通过射电天文观察星际分子, 也成为天文界极为活跃的问题。

4. 微波受激发射 微波波段的谱线, 一般都是吸收线, 自氢的 3—3 线(它的频率为 23870 兆赫)的受激发射实验成功, 首次在实验室中观察到微波受激发射^[116,117] (MASER), 线宽比吸收线约窄十倍, 因之测量频率的准确度又提高很多。受激发射产生振荡后, 频谱极纯, 它为空前优良的超高频稳定的振荡器。频率稳定度达到 1×10^{-11} /秒, 可作为自激型的频率标准, 称“量子频率标准”, 简称“量子频标”或“原子频标”。如用它锁定谱仪的讯号源^[118], 用同一系统和双共振方法观察, 则可提高观察的灵敏度和分辨率。

除在实验室产生受激发射外, 氢(H^1_1)原子基态的超精细跃迁 $1s^2S^1_{\frac{1}{2}}$ ($F=1$, $M_F=0 \rightarrow F=0$, $M_F=0$) 的激射线, 于 1951 年在射电天文观察^[110] 太空的星体中, 亦曾发现, 已述于前节。

三、激光, 量子频标(或称“量子钟”或“原子钟”)和约瑟夫森效应

1. 激光 将受激发射机制提高频率由微波波段扩展到红外和可见光波段。汤斯和肖洛首先做了理论计算^[119], 梅曼^[120]首次制成红宝石激光, 杰冯^[121]等亦制成氦氖碰撞激光, 激光的频率稳定度、单色性、辐射单向性、偏振纯度及单位面积的能量密度, 都是空前的高, 这打开了光学上长期以来停滞不前的状态, 开辟了大量基础性和应用性研究的广阔道路。

2. 量子频标 由于钟表是取机械摆的周期性运动作为时间标准的, 一般它的稳定度只能达到 10^{-5} (传统表示, 以不稳定度作稳定度)。由优良的石英晶体控制的电振荡电路, 它的稳定度由石英晶体的品质决定, 二十年前只达 10^{-7} /秒。近年来达 10^{-9} /秒至 10^{-10} /秒数量级, 如用恒定的原子能级跃迁控制石英振荡器, 则其稳定度一般可以提高 100 倍至 1000 倍。这种频率跃迁由原子跃迁的绝对稳定度来确定, 称为“量子频标”。最早的量子频标由氢的吸收性 3—3 线来控制, 这是非自激型的频率标准, 它稳定度比良好的石英振荡器稍高。自氢受激发射开始振荡后, 自激型的“量子频标”才问世。一般说来自激型的量子频

标的短期稳定度远远超过非自激型的量子频标(因非自激型量子频标的短期稳定度由石英振荡器决定)。

氨 3—3 线的激射器,因一级多普勒效应影响,腔的频率失调的拖曳影响, N^{14} 核电四极矩影响,频率准确度不易调高,仅优于 10^{-10} 左右,氨的 3—2 线(频率为 22834185011.5 ± 2.1 赫),由于分子内部运动关系,本性消去 N^{14} 核电四极的影响,准确度可达较高,但不能超过 10^{-11} 。近年来因别的机制的量子频标,性能比较优越,氨受激发射振荡作为频率标准,在没有深入的研究之前,未能继续采用。

以铯 (Cs_{55}^{133} , $I = \frac{7}{2}$) 束的基态超精细跃迁 $6s^2S_{\frac{1}{2}}(F=4, M_F=0 \longleftrightarrow F=3, M_F=0)$, 用拉姆赛(Ramsey)共振腔(将高频腔分为两节,两节间有近 1 米或以上的间隔)制成原子束共振的非自激型标准,近年来经不断的改进,准确度可达到很高^[122],约为 $1 \sim 2 \times 10^{-13}$,平坦区稳定度达 10^{-14} 。已于 1967 年 10 月 13 日,在第 13 届国际权度会议通过,以铯束的上述基态跃迁的 9192631770 周期定为 1 秒,为国际时间的绝对标准,亦是频率标准。

氢 (H_1^1 , $I = \frac{1}{2}$) 的基态 $1s^2S_{\frac{1}{2}}(F=1, M_F=0 \longleftrightarrow F=0, M_F=0)$ 的受激发射振荡器^[123~126]是一种束型带有涂聚四氟乙烯膜(膜的性质是使激态原子与之碰撞后,不产生跃迁)的贮存泡和共振腔的装置,它的频率为 1420405751.767 ± 0.002 赫,频率稳定度可达 $2 \sim 5 \times 10^{-15}$ 数量级,惟激态原子和聚四氟乙烯膜碰撞后,跃迁频率产生微小的偏移,称壁移,使频率的绝对准确度仅为 1×10^{-12} 左右,这是自激型的标准,短期稳定度比较高。如经研究,减低或消除壁移,将有取代铯束作为频率标准的可能性。

其他的频率标准,有铷 ($Rb_{37}^{85,87}$, $I = \frac{5}{2}$, $I = \frac{3}{2}$) 吸收泡(主要用 Rb^{87} 低压汽体的吸收泡,因 Rb^{87} 的自旋为 $3/2$,谱线结构比较简单,较精致的系统还有 Rb^{85} 的滤光泡,以增强光源对 Rb^{87} 吸收泡的光抽运效率),用 Rb^{87} 的 $5s^2S_{\frac{1}{2}}(F=2, M_F=0 \longleftrightarrow F=1, M_F=0)$ 的基态超精细跃迁的吸收谱线,作为频率标准,它的频率为 6834682612.8 ± 0.5 赫,但铷泡经充以缓冲惰性气体后,频率有偏移,较轻的惰性缓冲气体如氢、氦、氖、氩等将产生正频偏(频率向高端偏移),较重的惰性缓冲气体如氙、氪、氙等将产生负频偏(频率向低端偏移),并与温度有关,故这种频率标准的绝对准确度,因充有缓冲气体的影响,仅可达 10^{-10} ,但整个系统比较轻便,不太长期的频率稳定度可高达 3×10^{-13} ,将能用作移动的比对标准。若铷泡系统用光抽运方法(光抽运亦将产生光频移,是铷泡不能作为绝对频率标准的又一原因。光频移产生的原因,后将谈及),使其超精细基态粒子数倒转(即激态原子的粒子数比基态的大),如加一反馈腔则可产生受激发射振荡,这亦是自激型的频率标准,秒以下的频率稳定度可达 10^{-14} ,惟准确度依谐振腔的调谐和泡的充气等情况而定。

这是几种比较优异的量子频率标准的主要特性的比较,其他一般性能^[122]则不详述。

总之,高准确、高稳定的时间频率标准为现今物理学上(扩大而言,可称科学实验上)高精密测量的基础。

3. 约瑟夫森效应 在液氮温度,一对低温超导金属结间(如 Nb-Nb₂O₅-Nb, 或 NbSe₂)^[127,128]的隧道穿透电子流量子化与外加电位差 V 成正比例,

$$2eV = hf,$$

f 为结间辐射的交流讯号的频率, e 为电子的基本电荷,如经准确的频率 f 的测量,对照

标准电压 V 的比值, 就可以借这新机制准确测定物理常数, $2e/h = 4.835934(11)$ 。这是约瑟夫森效应。

四、核磁共振

1. 核磁共振的创始和有关的物理问题 质子的自旋 I 为 $1/2$, 磁矩 μ 为 $\gamma_I \hbar I$, γ 为核回旋磁比。若将含有质子的样品安置于一恒定磁场 H_0 中, 样品中的质子将在磁场中排列成 $M_I = -1/2$ 的激发态, $E_2 = \frac{1}{2} \gamma_I \hbar H_0$; 和 $M_I = 1/2$ 的基态, $E_1 = -\frac{1}{2} \gamma_I \hbar H_0$ 。如激发态的粒子数为 n_2 , 基态的粒子数为 n_1 , 则根据玻耳兹曼效应, $\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$, 式中 k 为玻耳兹曼常数, T 为样品的绝对温度。基态的粒子数 n_1 将比激发态的粒子数 n_2 多 $\gamma_I \hbar H_0 / kT$, 因如 $\gamma_I \hbar H_0 / kT \ll 1$, 则 $\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\gamma_I \hbar H_0}{kT}\right) = 1 - \gamma_I \hbar H_0 / kT$ 。如加一共振频率 $f_0 = \gamma_I H_0 / 2\pi$ 的射频讯号, 则基态的质子将吸收辐射源的能量跃迁至激发态, 这是吸收性的核磁共振(NMR)。核磁共振的实验于 1946 年在哈佛大学^[129]和斯坦福大学^[130]同时成功, 这是运用射频共振方法测量核磁矩和核自旋的新的科学实验。描述实验的布洛赫方程为核磁共振的半经典的量子力学的运动方程。共振频率与被测量核处的有效磁场成正比, 即除外加磁场 H_0 外, 周围的核和电子将产生磁场(称局部磁场) H_i , 迭加于 H_0 之中, 这将产生共振频率偏离。如磁场 H_0 比较均匀稳定, 则可由测量共振频率的偏离以探测物质结构。1950 年奈特(Knight)等发现^[131]同一种铜(Cu^{63})核, 在纯金属中比在反铁磁化合物(CuCl)中的共振频率高 0.23%, 这是由于在纯金属中费密面上的传导电子密度产生的局部磁场 H_i 所导致的频率迁移, 称奈特频移。吸收线的线宽和弛豫时间成反比, 弛豫时间长时, 线宽窄, 弛豫时间短时, 线宽宽, 而弛豫时间是与核周围的结构有关, 故亦可以从观察线宽, 探测物质的结构。

2. 化学位移和核-核自旋相互作用 如提高外加磁场的均匀度, 则发现同种核在不同的化合物中, 共振频率有偏移, 称化学位移^[132]。如酒精分子($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)的质子共振讯号, 在磁场的均匀度为 10^{-7} 时, 则分裂为三条谱线, 如图 2(a)。三条谱线是由 OH、 CH_2 、 CH_3 三个基能团产生的, 位移以图右边为基准, 取作零点, 向左位移是负的, OH 的位移最大, CH_2 次之, CH_3 为最小, 谱线的强度和质子的个数成正比, OH、 CH_2 、 CH_3 三线强度的

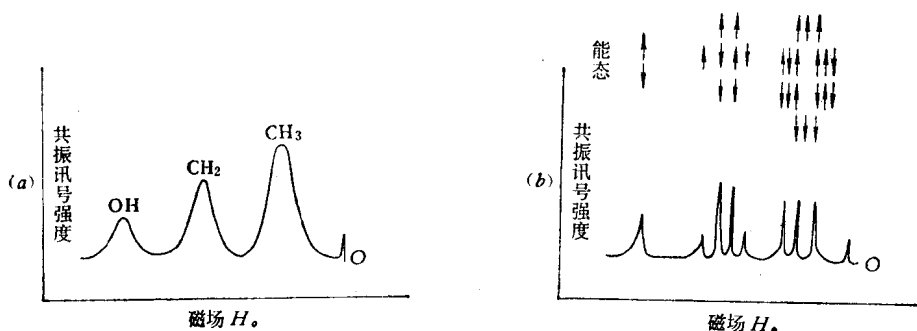


图 2 酒精($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)分子在均匀磁场中的质子谱线分裂。
(a) 当磁场的均匀度为 10^{-7} 时。(b) 当磁场的均匀度为 10^{-9} 时。