

原子光谱学发展的近期趋势

James J. Wynne*

在过去三十年中已看到原子光谱学的一种复兴趋势。经过几十年探索原子光谱学本身理论的重要进展之后,到50年代,由于来自工业、原子能规划、空间规划和国防部门对光谱数据的迫切需要,从而使这一领域有了较大的发展。今天,原子光谱学已成为一门新兴的、活跃的和基本的学科。原子光谱学家们研究碰撞、电磁场、光电离等效应以及原子与其周围原子之间的相互作用效应,这些研究就在几年前还是不可能或异常复杂的。他们通常使用像激光器、同步辐射光源、电子谱仪、离子收集器和快离子束这样一些实验工具,使用量子缺陷理论、多体扰动理论和群论这样一些理论方法来比以往更详细、更精确地研究孤立原子的结构。这个新的工作的重要性在于物理学各个领域及其有贡献的传统领域,即研究原子的电子结构方面,大大加深了原子光谱学的影响。

本文将评述原子光谱学的现状及其未来,包括该领域的形成和如何又将它应用到其它领域两方面的内容。

原子光谱学是通过原子与离子的相互作用所伴随的电磁辐射来研究它们的。尤其

是在这种相互作用中,随着原子中内部电子的重新排列,该辐射被吸收或被散射。原子光谱学家们非常重视这些相互作用过程与辐射频率(或等价于辐射波长)的关系。

原子光谱学的核心是分类学,它对所产生的数据的编制和解释是特别重要的。原子光谱学的妙处就在于量子力学不仅建立在库仑势中运动的单电子能级分类学上,而且为多电子原子的分类学研究提供了一个框架。这就是多电子原子不断引起科学家们对原子光谱学感兴趣的微妙奥秘之处。

原子光谱学在其它学科领域内的广泛应用

原子光谱学的发展对其它科学、现代技术以及社会的进步都做出了重要贡献。下面我将着重讨论原子光谱学广泛应用的几个重

*James J. Wynne是纽约州Yorktown Heights国际商业机器公司Thomas J. Watson研究中心量子物理和化学部的经理,他曾是元素和原子光谱学在线光谱国家研究顾问委员会的主席。

5. 我国使用的情况

我国在分子辐照和食品辐照上也开展了一些应用。高分子辐照主要在上海、四川和吉林进行,食品辐照主要在四川进行。高分子辐照大都为小批量生产,主要对电线、电缆和热收缩材料进行辐照。我国的辐照加工事业有着巨大的潜在市场。

6. 发展趋势

用于射线辐照加工的装置不断增加,单台装置的规模将不断加大。600万居里的⁶⁰Co辐照装置已在日本运行,4 MeV、150KW的电子加速器也已建成。辐照加工的产品在不断增多,并在开发新的应用领域。例如美国西屋电气公司开发的电子辐照半导体器件,用来代替常规的热扩散金工艺,生产大功率快开关器件,已引起人们的广泛注意。

点问题，并且想指出今后几年内将对其它许多领域必然产生的一些效果。将从考察在基础物理研究方面的应用开始讨论。

原子光谱学家们为粒子动力学的经典认识提供了第一个实验性论据，由此帮助人们迎来了今天的量子时代。有关原子精细结构逐步更精细的实验促进了相对论量子理论的发展、粒子自旋的发现、电子的反常磁矩和兰姆位移的发现，以及现代量子电动力学的发展。基本原子的实验与理论之间通常令人满意的符合很可能再次促进原子光谱传统测试基础的惊人发展，即两粒子原子和三粒子原子的影响。

为了实现其中许多的基本测量，就需要进一步改善仪器的分辨力。激光器理论限定的线宽是在兆赫兹范围内。有些实验室在稳定性、噪音处理和校准方面正取得迅速的发展，所观察到的线宽为几个赫兹，稳定性好于许多秒的信号。引起谱线加宽的主要原因是来自外场中碰撞的干扰、多普勒位移、迁移时间效应和由于光子动量引起的反冲作用。作为消除这些效应的一个成功例子是：现在有些实验已能在陷阱中分离单个离子，并使离子冷却辐射，在 $10^{-3}K^{\circ}$ 的动平衡温度下存贮几小时。

相干光的产生 如果没有原子、分子和固态谱中的能级，以及振子强度和其它一些基本参量方面的详细知识，最早激光的发现将是困难的。用一块红宝石晶体得到的第一个激光器就是一个最初的实例。因为，当Cr离子嵌入到固体矩阵中，例如蓝宝石(Al_2O_3)的时候，仍保持着它们的原子特性，这方面的知识对系统阐述激光模型是非常必要的。第一个气体激光器(He—Ne激光器)的发明，也是利用了有关的原子光谱数据才有可能研制成功。目前红外线、紫外线、真空紫外和甚至更短波长的相干光源的发展，从增加原子光谱数据的观点来看，可能是非常有益的。

表面科学和微电子学 研究者们正着手

利用原子光谱技术来研究表面科学和微电子学。关于表面科学新的和振奋人心的研究是接近表面状态的原子光谱的研究。同样，光谱研究显示着大量有关干处理技术广泛地用来设计微电子学电路。这种发展是非常合理的，因为对表面学研究的主要动机之一是微电子技术依赖于固体表面与气体之间的相互作用。微电子芯片就是用一系列干处理步骤，如：浸泡、氧化、掺杂质和沉积等制备的。所有这些过程都包含带有固体表面、等离子体或原子的离子束的相互作用。高灵敏态和选择激光光谱的方法，如诱导荧光、吸收和电离可得到有关这些过程很有价值的信息。

同位素浓集 在高于其它原子和分子的一个大气压下，伴随的多光子连续激发实验可以有选择的电离和探测单个原子。人们关于原子的多光电离截面方面的知识的增加，对同位素浓集和谐振电离质谱的测定，将会得到重要的改进。对U和Pu激光器同位素分离的重要性是十分明显的。

核物理 自从核物理最早产生的那些天以来，原子光谱学就是核结构研究的一个重要工具。例如，有关核自旋和核磁矩方面的数据就是从原子束磁共振实验得到的，而光学超精细结构的知识帮助人们建立了原子核的壳层模型。可调激光器已大大提高了原子光谱学用于核结构研究的能力。人们可以用激光器抽运适当的原子或离子确定寿命很短的核素，并且可以在原子核衰变辐射中用各向异性探测由此产生的方位。用激光器抽运适当的原子，也可产生很强的极化氘和氚源。为了提高托卡马克和其它一些磁约束装置中的聚变率，人们正在考虑这一技术。同样，用光学泵的方法产生极化核浓缩靶的技术也正在发展。核物理学家们在探索一些违反基本守恒定律的核内弱相互作用，如宇称、时间反演或电荷共轭等方面正是利用了某些光谱技术产生的自旋极化核。

天体物理学 根据射线辐射到地面的解释，以及人们关于星体和星际物质的基本组

成、电离态、温度和大气密度的大部分知识都是由原子光谱学数据的详细应用得到的。关于天体观察的灵敏度、分辨和波长方面的迅速发展需要更广泛、更精确的光谱数据。对太阳和除了最热的星体之外的所有星体的光谱分析还继续需要大量的跃迁频率和振子强度方面的资料。这种元素丰度的分析构成了人们了解宇宙发展的一个关键部分，而宇宙是由除常见的氢以外的其它元素组成的。把天体观察延伸到光谱的红外线、紫外线和X射线范围时，对原子光谱学家们就提出了新的要求。这种趋势随着空间望远镜和人造卫星的发射毫无疑问将会继续发展。

分类学

分类学已反复给出了自然界中一些有生命力的物理定律的新知识。原子光谱系列的里德伯公式，为物理学家们开辟了通向量子理论的道路，而且分类学的进一步研究导致了泡利不相容原理和电子自旋的发现，这就是两个众所周知的实例。此外，所有宏观物质确实存在的原子的独立粒子模型，是与原子的分类学紧密地联系在一起。然而，现代原子分类学的研究已反复证明了标准的独立粒子模型必须由一些新的概念来补充，根据适合于新光谱范围的再次公式化，或在许多情况下彻底修改该模型。在较宽的光谱范围内，通过不断提高拟合数据的精确度来寻找新的概念，但一般会引起来自原子光谱学的关键知识性的挑战，特别是原子分类学的挑战。这种探索极大地受到规律性研究的影响，或许更重要的是受到原子光谱公布的明显不规则性的影响。

借助于新的实验技术，现在人们可以选择原子种类和原子态控制不同的相互作用的相应强度，而焦点在于需要结合概念性的一些性质。核电荷、核的中子数和质子数的价壳层结构是一些在离子谱和原子谱很宽的范围内选择和变化的参量，当这些参量逐渐被

改进时，就呈现了光谱特性的发展。下面几个例子反映了分类学研究的情况。

我们通过制备和控制不同的弱束缚态，包括里德伯能级的负离子和原子，以及前所未有的能级精度，来研究电子与原子实的相互作用以及外场效应和碰撞效应。里德伯原子有一个外层电子，该电子到实心位置只是弱束缚态（该原子实是由原子核和内层电子组成的）。这里还可以把里德伯原子看为低能电子散射出中心的系统，从而得到一些有关该原子实很有价值的信息。

里德伯原子一种新的发展是将外层电子激发到越来越接近电离极限能，几乎能连续改变这些原子的大小。用激光和原子束技术，目前正在进行激发态是零点几微米（一个生物分子的大小），而其结合能是亚热的激发态的研究。

根据几种类型的光谱比较证明对分类学的研究是富有成果的。

从等电子序Xe、Cs⁺和Ba⁺⁺的基态光子吸收的比较揭示：激发电子与该原子实的相互作用沿序列是明显变化的，就像图1中所表示的“自电离”共振从Xe到Ba⁺⁺的变化情



图1 等电子序列。这些序列是在自电离连续区产生的光电吸收谱。在这种比较中，能级刻度已进行了归一化。当能谱从Xe向Ba移动时，主峰的变窄表明振子强度的重新分布。（引自文献5）

形一样。自电离伴随着两电子或更多电子的激发，每个电子都有一个低于电离能的激发能，但电子的总激发能大于电离极限能。图1所示的序列的研究依赖于由激光控制电离制备具体电离种类的能力，以及能处理观察能谱的理论方法的改进。

在等核子序Ba、Ba⁺和Ba⁺⁺中的激发一

个4d电子的光吸收的比较表明Ba和Ba⁺之间的光吸收相同,但对Ba⁺⁺却截然不同(图2)。

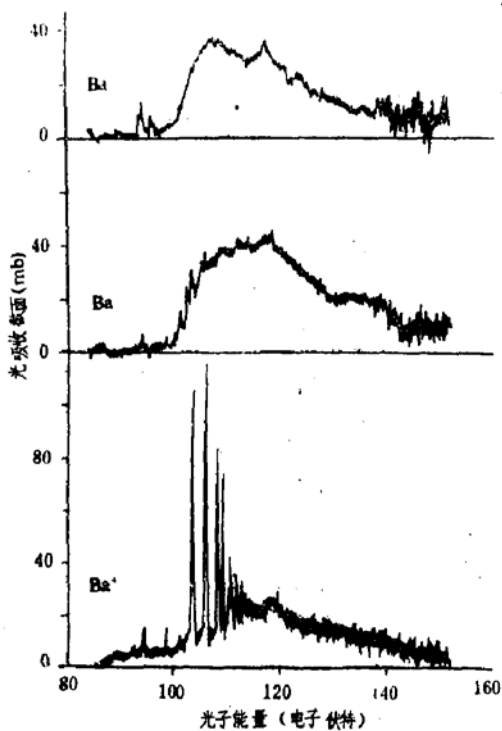


图2 等核子序列。图中标绘的是各种Ba的同位素类4d能级电子的光致激发截面。在Ba⁺⁺谱中,明显的不同表明在Ba的两个外层电子缺少时,4f轨道局部缩短。(引自文献6)

这种观测再次显示了用激光电离Ba选择离子的种类的可能性。我们可以利用剥掉Ba的外层电子之后未占据的4f轨道的突然收缩来了解观察到的谱线的重新分布。

理论方法

为了更准确的给出人们对光谱学所感兴趣的一些量的更精确的数据,标准理论方法的继续改进是原子光谱学不可缺少的组成部分。同样重要的是为解决原子结构以外的其它工作而建立的一些技术同样也应用到光谱学领域,就激发而言,无论它是杂质态及凝聚态物质物理中的两维系统,还是粒子物理中的“Charmonium”态和“Quarkonium”态。所有这些束缚态都用相同的语言来描述,其本征值和波函数都像在原子中的情形一样,可用同一种方法来计算。对原子系统的研究,其

基本的相互作用是不难理解,而认识动力学系统的一般性质往往由不可分离的方程组来描述。这样的系统目前在物理学的其它方面,如混乱(Chaos)研究中,也是很感兴趣的。

尽管人们知道了这些基本的相互作用,但远距离库仑相互作用仍会在理论计算中遇到许多困难。首先,涉及到大量的态,尤其是随激发能的增高,相互作用和相互关联延伸到很远的距离。其次在重原子中,常常缺乏对外层电子的描述。当人们要求详细叙述波函数时,例如原点附近的态,这一问题就特别明显。这些波函数的细节问题对激发能的贡献可能很小,但这方面的知识对核物理和粒子物理中的应用是非常重要的,这里人们想计算超精细结构效应和弱相互作用的宇称不守恒效应。因此,随着每一领域应用所需要的新的和特殊的理论技术的发展,理论工作仍然是十分重要的问题。下面的例子说明了,新的实验的发展所引起的寻址(address)问题如何产生原子光谱学中新的理论方法。

随着多电子原子中较高激发态的增加,电子之间的关联,即一个电子的运动对其余电子的影响,必须加强对增加的能级的论述。原子光谱学中理论工作的一般发展是以违背原子电子的基本独立的粒子图像为特征,这样就便于把偶电子或大量电子作为基本实体来描述。

激发能接近电离阈时,我们就可用散射或碰撞理论解决这一问题,这里没有论述单独的能级态,只是对其作以整体的论述。用这样一种途径,就可用表示非库仑相互作用特性的少数参量对给出的低于或高于电离阈的极端丰富的谱进行理论描述。在电子-离子碰撞理论的框架内,这种处理是多通道量子亏损理论的基础。

另一种是以单电子原子He⁺和H激发态的群论描述来处理多电子原子态的方法。这样的激发态表现出四维转动坐标系O(4)的对称性。这种对称性揭示了许多“隐藏”在其

它方面的一些规律性。最重要的是促进了角动量和能级群的延伸,而这种能级群很类似于线性三原子分子的转动和振动。于是O(4)对称性的思想在分子中的原子耦合态之间产生了一种新的联系,这是一方面,另一方面,与原子中的电子态也是紧紧地相互关联的。

实验技术

原子光谱学来源于谱线性质的测量,而这种基本测量现在仍然是该领域非常需要而且也是十分活跃的部分。但是,这个领域已随着新的实验技术,即新光源的可能制备、原子外围的精确控制、光源制备的新方法、电子学和计算机技术的状况而发展。这些实验技术使得科学家们在谱线位置测定方面达到更高的精度,在动力学性质测量中达到更高的时间分辨,以及对少量原子或光子测量方面达到更高的灵敏度。而且,这些新技术的应用不断导致着一些定性的新的物理过程的发现。

染料激光器已革新了光谱学,在从近红外线到近紫外线的整个范围内,提供了一个可调的、前所未有的亮度狭窄的光辐射光源。过去十年有许多关于新光谱学研究方面的论文就是有了染料激光器才专著而成。频率加倍法通常提供的相干光的波数为 $46,000\text{ cm}^{-1}$ 。然而,缺乏晶体适合于频率加倍到真空紫外线,因此使得科学家们去探索其它一些新技术。一种方法是在相匹配的原子蒸气中染料激光器辐射的相干非线性混合。这种方法所达到的波数范围为约从 $50,000\text{ cm}^{-1}$ 到 $100,000\text{ cm}^{-1}$ 。利用这种光得到的谱线可作为吸收或电离研究的一种强源。

同步储存环和激光产生等离子体的使用,作为真空紫外线光源,已开创了在有激发中心电子的原子系统和多激发系统跃迁方面的研究。除了给我们一些关于原子能级位

置方面的新的信息之外,结合真空紫外线激发和电子能量分析,还允许我们区别各种不同的激发途径。最近引入的技术——在原子束或其蒸气中进行有选择的激光激发,而伴随着短波长辐射的吸收——已允许进行价电子与中心电子之间的相互作用的激发研究。

能够在非常高的电离态下产生原子离子的光源,使得在该实验室里观察到了以前似乎是不可能观察到的电离程度。低电感火花、束箔激发和收缩放电就是这种光源的例子。这些光源一个特别合乎需要的特性,就是对除了低电离以外的高电离原子的优先激发是它们的本领,这样从而简化了这种光谱的解释。

傅立叶变换光谱学的出现改革了低电离的观察,该电离通过用传统的光栅光谱仪实现。用这一技术,人们通过来自稳定源的辐射,再通过迈克耳孙干涉仪,并在目标之间改变路程的长度差时,测量发射光。傅立叶变换光谱学可记录在 200 cm^{-1} 与 $40,000\text{ cm}^{-1}$ 之间的光谱。

虽然我们知道了大量的谱线状态,但这只是对几个简单的原子而言,我们有了跃迁率(寿命和强度)方面的精确数据。相对强度测量用的技术包括对中性原子和单个电离原子的吸收和散射的误差为百分之几到50%或在少数情况下误差甚至更大。测量原子寿命的一种精确方法是原子荧光时间分辨,这种原子的能级足以有选择地被填充。最近对Li和Na共振跃迁衰变时间的测量就是用一束快原子穿过激光束被激发进行的,其精度精确到0.2%。这些结果表明实验精度比过去的方法至少提高了一个数量级。在陷阱中储存离子,为单个和多带电离子的亚稳态及禁戒态寿命的直接精确测量的一种新的和多用途技术打下了基础。

(景成祥摘译自《Physics Today》1983.

Vol.36 No.11 王有德校)