

显现超流体最初端倪的分子——氦团簇*

唐 健[†]

(加拿大国家研究院 Steacie 分子科学研究所 加拿大安大略省渥太华市)

摘 要 最近,文章作者所在的研究小组发表了数篇关于氦原子数多达二十的气相分子团簇的振动转动光谱的实验观测. 研究表明 N_2O 分子和 CO_2 分子的氦团簇在氦原子数为 7 个和 6 个时就分别显示出分子超流体现象的开端. 文章简要地介绍了这些实验光谱观测的最新进展及其背景和物理意义.

关键词 氦团簇, 分子的转动和振动, 红外光谱, 超流体

Molecular-helium clusters showing onset of superfluidity

TANG Jian[†]

(Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, 100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A0R6, Canada)

Abstract Recently, we published several papers on the gas-phase high resolution spectroscopy of He_N -OCS, $-N_2O$, $-CO$, and $-CO_2$ clusters with N up to 20. The results showed that molecular clusters with less than ten helium atoms (seven for He_N - N_2O and six for He_N - CO_2) display the onset of molecular superfluidity. A summary is presented here on our latest experimental progress, as well as background and essential physical meaning of these spectroscopic observations.

Key words helium clusters, molecular rotation and vibration, high resolution spectroscopy, superfluidity

众所周知,当液氦被冷却到接近绝对零度的附近时,其流动将不再呈现任何阻力. 这种超流体性质使得液体能永不减速地沿着环形管流动. 近期的《物理评论快报》登载了加拿大的两个研究小组合作做出的最新发现^[1]:只有 7 个氦原子的 N_2O ——氦团簇就足以显示超流现象的端倪. 这一发现还被美国物理学会作为物理焦点新闻发布在 Physical Review Focus 上(<http://focus.aps.org/story/v12/st14><http://focus.aps.org/>). 这是自去年加拿大国家科学院 Steacie 分子科学研究所和阿尔伯塔大学的这两个研究小组合作在《科学》杂志上发表引人注目的结果^[2]之后的又一突破,文章中的 OCS-氦团簇的分子结构示意图曾出现在那一期《科学》杂志的封面特写上.

在绝对温度 2.17K 以下的液氦(这里指同位素氦 4)的超流性,是 1938 年由苏联学者卡皮察(Kapitsa P L, 1978 年诺贝尔物理学奖)等人从实验

中发现的. 之后,苏联学者郎道(Landau L D)提出了著名的二流体模型,成为液氦超流性的公认理论,并因此获得了 1962 年的诺贝尔物理学奖. 20 世纪 70 年代,液氦同位素 3 在极低的温度下(3mK 以下)的超流体性质被美国 Cornell 大学的研究生 Osheroff D D 和导师 Lee D M 及 Richardson R 在实验上发现,三人因此荣获 1996 年的诺贝尔物理学奖. 美国依利诺斯州立大学的 Anthony Leggett 也因为理论上成功地解释了液氦同位素 3 的超流体性质而分享了刚刚颁布的 2003 年度诺贝尔物理学奖. 1938 年, London F 提出:低温下液氦的超流现象可能是氦原子玻色-爱因斯坦凝聚(BEC)的体现. 这一猜测在 20 世纪 50 年代被进一步具体理论化,使得玻色-爱因斯坦凝聚真正引起了物理学界的重视. 美国学者 Cornell E A 和 Wieman C E 及德裔学者 Ketterle W 因为在

* 2003-11-11 收到

[†] E-mail: jian.tang@nrc.ca, tangjiang@hotmail.com

1995 年用激光将铷原子和钠原子蒸气冷却到 20nK, 成功地获得了玻色 - 爱因斯坦凝聚, 而共享了 2001 年的诺贝尔物理学奖。

宏观的超流现象可以由超流体中物体的无阻力运动来显示。1946 年, 苏联学者 E. Levter Andronikashvili 在液氮中加入大量分层的薄金属盘, 并使其环绕轴的前后扭摆, 以此直观地演示无阻力的流动性质。处于正常态的液氮中的原子会在距离非常接近的多层薄金属盘之间产生粘滞力, 从而增加了扭摆的惯量。但是当超低温下的液氮转变成了超流体时, 氦原子在薄金属盘之间变为无阻力地流动, 观察到的扭摆惯量就突然降低了。

近年来, 学者们应用 Andronikashvili 的经典实验原理来观察更小量的氦原子纳米液滴的超流现象。取代多层薄盘的扭动, 研究者们利用嵌在微小液滴中的一个分子的转动, 通过观察氦液滴中这些分子在红外激光辐射下的转动吸收, 来研究成千上万个氦原子组成的液滴的超流体性质^[3]。1998 年, 德国麦克斯普朗克研究所 Toennies 领导的小组, 成功地观测到硫化羰基 (OCS) 分子镶嵌在氦液滴中的红外高分辨振动转动光谱^[4]。当氦液滴为氦-3 的时候, 观察到的 OCS 分子光谱为一宽带; 当氦-4 逐渐掺入至 35 个原子的时候, OCS 分子谱带的中心转为尖锐的谱线; 当掺入的氦-4 原子数达到 60 个时, 分子转动光谱结构开始显现; 而当氦-4 原子数达到 100 时, 分子转动光谱结构完全呈现; 而氦-4 原子数进一步地增加, 不会再对 OCS 分子转动光谱的整体有重要的改变。这一实验观察表明, OCS 分子在氦液滴中呈现出的尖锐的分子转动谱线, 正是超流体微观特征的体现。这种单个分子在氦液滴中的近乎自由的转动, 被 Toennies 等人称作“分子超流性 (molecular superfluidity)”。

2002 年, 本文作者所在的加拿大 NRC 研究小组成功地观察到一个氦原子到 20 个左右的氦原子与 OCS 分子形成的分子团簇的红外激光吸收光谱^[5]。我们将微量的 OCS 分子 (小于千分之一的浓度) 稀释在高至 30atm 的氦气中, 使高压气体预冷至 -60℃ 左右, 以脉冲分子束技术将气相的分子团簇形成在低温的超声喷流中 (绝对温度 0.3K 左右)。使用高灵敏的快扫描红外激光吸收光谱手段, 我们探测到极微量的多个氦原子组成的分子团簇的振动转动光谱。这一观察马上受到阿尔伯塔大学的研究小组在微波谱段的观察结果的支持^[6], 从而确立了直到 8 个氦原子的 OCS 分子团簇的光谱认定^[2]。微

波谱段的纯转动光谱的观察对谱线的归属具有决定性的作用, 因为它的高灵敏度使更多的同位素种类的分子光谱得以观察, 再结合精巧的微波 - 微波双重共振技术, 使光谱跃迁的归属不容置疑。

红外和微波光谱的结果显示, 氦原子数从 1 至 5 个时, 氦原子是绕着 OCS 线型分子轴均匀地分布在和分子轴垂直的同一平面上的; 第 6 个和第 7 个氦原子远离那个平面位于氧原子一端, 而第 8 个氦原子则远离那个平面位于硫原子一端 (图 1)。OCS - 氦团簇拥有这一结构的证据之一是: 红外光谱观测到的氦团簇中 OCS 分子 O—C 伸缩振动频率的变化, 在前 5 个氦原子逐一增加时呈线性频移, 而在增加到第 6 个氦原子时突然调折频移的方向 (图 2)。此分子团簇结构的更多证据, 则来自微波光谱的 OCS 同位素分子的详尽光谱分析。对于前面提到的和超流性密切相关的分子转动惯量, 当氦原子数从 1 增至 5 个时, 分子团簇的转动惯量增至液氮滴中单个 OCS 分子的转动惯量值; 当氦原子数继续增加到 8 个时, 观察到的分子团簇的转动惯量继续增加, 并超出液氮滴中的转动惯量值, 虽然增长的速度开始减缓 (图 3)。随着氦原子数的持续增加, 转动惯量必须掉头减小才能最终回到液氮滴中单个 OCS 分子的转动惯量值, 这只有在氦原子显示微观超流性质后, 分子团簇中的所有氦原子不再紧密跟随 OCS 分子的转动, 才有可能实现。这一结果第一次实验显示了分子团簇的转动惯量可能用来探测微观超流现象的临界点。最近的量子蒙特卡罗理论计算预言^[7,8] 这个临界点在 OCS 分子的氦团簇中就发生在氦原子数为 8 个的附近。实验因此需要进一步扩大到更大一些的氦团簇的观测中进行验证。虽然我们观察到更大的 OCS 分子 - 氦团簇的振动转动红外光谱^[5], 但没能做出转动常数的分析。而其纯转动光谱已经超出了微波谱仪的观察范围, 所以只有转向研究其他的分子 - 氦团簇。

N_2O 分子比 OCS 分子轻, 转动惯量更小, 因此可能更灵敏地探查周围氦团簇的超流临界点。用和上面相似的实验, 我们得到了 N_2O - 氦团簇的红外光谱 (图 4) 和微波光谱。光谱分析的结果显示, 和 OCS 分子的氦团簇一样, 前 6 个氦原子的数目递增使其转动惯量增大, 但第 7 个氦原子的增加却使得 N_2O - 氦团簇转动惯量减小, 其后的增加使分子团簇的转动惯量值呈振荡形式的变化^[1] (图 5)。这表明从第 7 个氦原子的增加开始, 氦团簇不再完全跟随 N_2O 分子的转动。这一特征是“分子超流性”出现



图1 实验确定的 $He_8 - OCS$ 团簇的结构示意图
(中间轴上的是直线形 OCS 分子,上面为氧原子,下面为硫原子^[21])

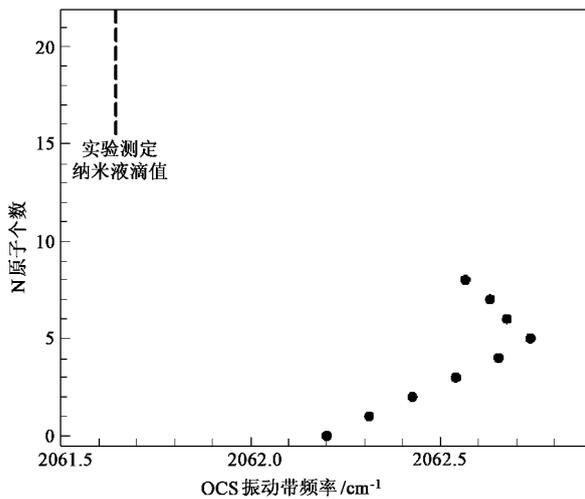


图2 由红外光谱分析得到的 $He_N - OCS$ 团簇的振动带频率
[从单 OCS 分子到增加至 5 个氦原子的分子团簇的振动频率呈非常线性的蓝移(频率增高),第 6 个氦原子的增加使振动频率转向红移(频率减小),显示分子团簇中第 6 个以后的氦原子的位置非常不同于前 5 个氦原子的位置^[21]]

的必要条件,标志着分子超流临界点的开始.这是第一次在实验上观察到如此小的分子团簇就开始显示微观的分子超流性质.

除了观测到 N_2O 和 OCS 分子的氦团簇的气相光谱以外,我们还观测到了一氧化碳和二氧化碳的氦团簇的气相振转红外光谱.虽然我们观测到了包含直到 20 个氦原子的 CO - 氦团簇的光谱,但因为并没有足够的分子转动信息,转动惯量的变化还未能得以分析^[9].非常令人兴奋的是,最近刚刚观测到的包含直到 20 个氦原子的 $CO_2 -$ 氦团簇的光谱显示,分子团簇的转动惯量在氦原子数增加到 5 时就

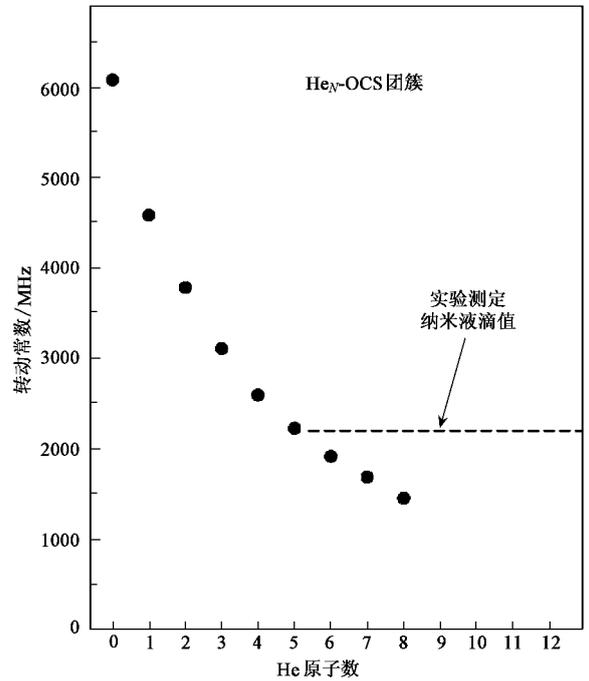


图3 实验光谱分析得到的 $He_N - OCS$ 团簇的转动常数(与转动惯量成反比 J^{-2})

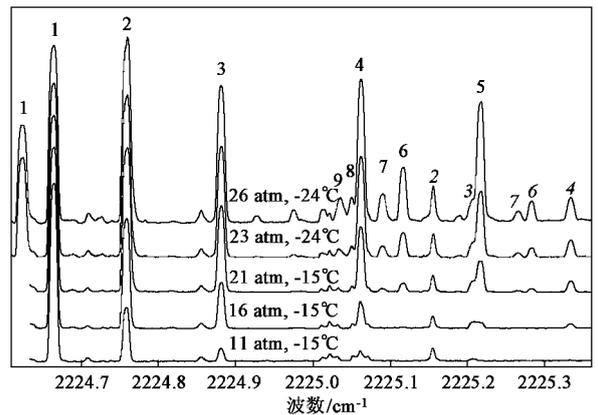


图4 实验观测到的 $He_N - N_2O$ 团簇的红外振动转动光谱
[谱线上方的数字代表氦原子数 N 的值,正体数字的是 $R(0)$ 跃迁线 ($J = 1 \leftarrow 0$) 斜体数字的是 $R(1)$ 跃迁线 ($J = 2 \leftarrow 1$).由下至上的 5 个光谱纪录显示了不同的超声喷气压力和喷嘴温度条件下的结果. N 值大的氦团簇只在较高压和较低温的光谱中出现^[11]]

达到最大值,从第 6 个氦原子开始转动惯量值就急剧减小^[10].这意味着二氧化碳的氦团簇将成为出现微观分子超流体端貌的又一更小的分子团簇.

普林斯顿大学的 Kevin Lehmann 是氦纳米液滴实验的最早开发者之一,关于这些新进展和既有实验的关系他简洁明了地说道:“以前,人们能做一个或两个氦原子的分子团簇的实验,也能做上万个氦原子的分子团簇的实验,但没人能做介于之间的.他

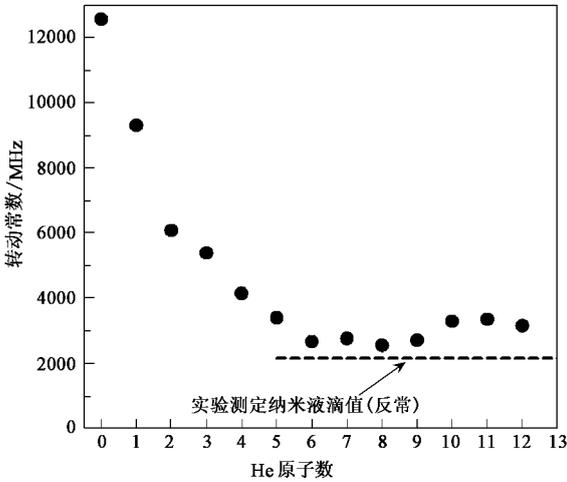


图5 实验光谱分析得到的 $He_N - N_2O$ 团簇的转动常数(与转动惯量成反比)^[1]

们却能做三个、四个、五个、……十个的实验,还能认出每个分子团簇的光谱!”

和宏观量子超流现象的广泛的实验和理论研究的历史相比,微观分子超流的研究才刚刚取得了突破性的进展。最后能达到对分子水平的超流现象的怎样的理解,是否能实际利用这种小分子团簇形成

的微观超流体,其意义可能是非常深远的。分子-氦团簇转动惯量值的回转是量子理论计算上也预料到的,但实验观测的发现是非常关键和令人振奋的。特别是实验观测到的不同分子团簇表现出的不同转折点和不同变化方式,需要理论对每一种分子团簇内的多体相互作用进行详尽的考察,这对现有的量子理论计算也是一个挑战。

参 考 文 献

[1] Xu Y, Jaeger W, Tang J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91 : 163401
 [2] Tang J, Xu Y, McKellar A R W *et al.* Science, 2002, 297 : 2030
 [3] Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B. Physics Today, 2001, 54(2) 31
 [4] Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F. Science, 1998, 279 : 2083
 [5] Tang J, McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2003, 119 5467
 [6] Xu Y, Jaeger W. J. Chem. Phys., 2003, 119 5457
 [7] Paesani F, Viel A, Gianturco F A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 073401
 [8] Moroni S, Sarsa A, Fantoni S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 143401
 [9] Tang J, McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2003, 119 754
 [10] Tang J, McKellar A R W, Mezzacapo F *et al.* To appear in Phys. Rev. Lett.



· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类图书精品推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
医用加速器	顾本广	¥ 110.00	2003年10月	R-1192
非均匀材料力学	王保林 韩杰才等	¥ 39.00	2003年10月	
软 X 射线射线与极紫外辐射的原理和应用	张 杰	¥ 59.00	2003年9月	O-1682
磁性液体理论及应用	李德才	¥ 45.00	2003年8月	O-1711
超导理论	章立源	¥ 40.00	2003年9月	O-1640
滞后非线性系统的分岔与奇异性	杨绍普	¥ 39.00	2003年6月	O-1757
非线性随机动力学与控制	朱位秋	¥ 48.00	2003年5月	O-1725
应用力学对偶体系	钟万勰	¥ 42.00	2002年3月	O-1542
广义相对论和引力场理论	胡 宁	¥ 15.00	1999年3月	O-1157
激光的衍射及热作用计算	李俊昌	¥ 34.00	2002年3月	O-1553
高激发原子	詹明生	¥ 35.00	2003年2月	O-1683
微米纳米尺度传热学	刘 静	¥ 23.00	2002年3月	O-1289
半导体光谱和光学性质	沈学础	¥ 88.00	2003年4月	O-0507
电介质物理学(第二版)	殷之文	¥ 58.00	2003年4月	O-1655
粉末衍射法测定晶体结构	梁敬魁	¥ 68.00	2003年4月	O-1697

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书。凡购书者均免邮费,请按以下方式和我们联系,同时欢迎访问科学出版社网址:
<http://www.sciencep.com>

电 话 :010-64017957 64033515 电子邮件 :mlhukai@yahoo.com 或 cndpyan@cspg.net.
 通讯地址 :北京东黄城根北街 16 号 科学出版社 邮政编码 :100717 联系人 :胡凯 鄢德平