

分子束及其在激光光谱学中的应用

邱元武 何克祥 刘颂豪

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

原子束和分子束^[1]广泛地应用于研究气体中分子的速度分布,原子之间与分子之间的相互作用截面,原子与分子在固体表面的反射和衍射现象,以及与原子和分子的激发和电离有关的问题。

在光谱学中,分子束是一种借以避免碰撞和消除多普勒加宽,从而获得高分辨率的传统方法。但是由于常规光源的低强度和分子束的低密度,使分子束在光谱学中的应用受到了限制。六十年代产生了激光器,特别是后来发展了调频激光器,激光的高光谱亮度使分子束光谱学又获得了新的动力。本文就分子束及其在激光光谱学中的应用作一简短的评述。

一、分子束技术

虽然分子束技术根据各个具体实验的要求而有很大的不同,但是在原则上都是一样的,即在一个抽真空的容器中含有产生分子的源,使分子形成束的准直器和探测分子的探测器(图1)。本文只涉及其中最典型的基本技术。

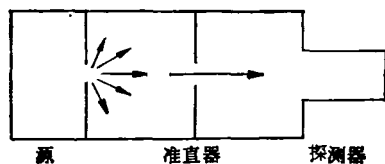


图1 分子束装置示意图

1. 源技术

分子束的源是一个充以气体或蒸汽的密封容器,容器上有一个狭缝,分子流就从这狭缝中逸出。设气体在基本上是绝热的空腔的炉中,空腔有一个面积为 A_s 的小孔,这孔是在无限薄

的壁上,其面积很小,以致气体从该孔的逸出,并不致影响炉内分子的麦克斯韦速度分布。在这样的理想逸散条件下,单位时间从炉内逸出到真空中的粒子数 N 是

$$N = \frac{N_A p A_s}{\sqrt{2\pi RGT}} = \frac{p A_s}{\sqrt{2\pi kTm}}, \quad (1)$$

式中 N_A 是阿伏伽德罗数, R 是摩尔气体常数, T 是源的温度, G 是分子重量, p 是气压。粒子按照余弦定律离开炉,在与孔的法线方向成 θ 角和在立体角 $d\Omega$ 内的粒子数 $N(\theta)d\Omega$ 是

$$N(\theta)d\Omega = \frac{N \cos\theta}{\pi} d\Omega. \quad (2)$$

式(1)和式(2)只能用于理想逸散的情形,即如果源是由固体汽化产生的,则产生汽化的表面面积应大于孔的面积;如果源是气体,则逸散速率必须小于气体与其容器达到热平衡的速率;这些条件在实际中一般是满足的。还有一个要求就是粒子在其容器中的平均自由程要大于狭缝宽度,如果不是这样,从狭缝沿着形成束的方向逸出的粒子将在狭缝邻近经受碰撞,从而会在容器外部形成粒子云,于是,束的宽度将增大,而不简单地由狭缝宽度确定,在习惯上是使平均自由程与狭缝宽度有相同的量级。

实际上,狭缝不可避免地具有有限的厚度。然而,只要这厚度小于源中粒子的平均自由程,就不会影响逸出的粒子数,但是粒子不再按照余弦定律离开炉,而有集中于前进方向的优势,所以可以获得方向性更好的束。

对于在室温下蒸汽压很低的固体物质的汽化,炉是最常用的分子束源(图2)。炉必须有一个井,用来存放被汽化的物质,井除了通道与狭缝相通外,是与周围的真空封离的。必须用

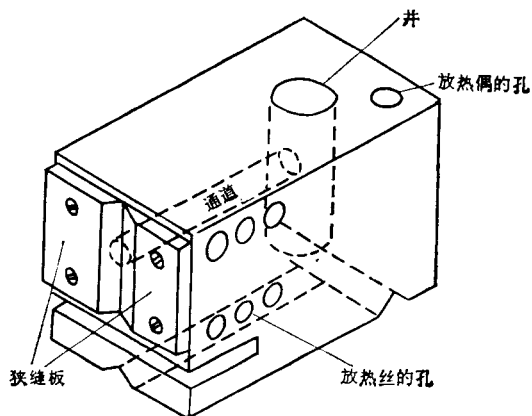


图2 典型的炉示意图

热丝使炉维持在适当的温度。热丝的配置要使狭缝处的温度稍高于物质的熔点，以防止物质凝聚在狭缝上。为方便起见，还要用热偶式其他器件来测量和控制温度。炉的材料必须是与其承受物不起反应的，一般可用铁和镍，在特殊情形中要用钼，石墨，银，黄铜和其他的材料。

为了获得耐熔物质的束要用特殊的炉，例如将物质放在置于薄壁石墨管内的坩埚中，由通过石墨管壁的轴向大电流加热，或用电子轰击炉^[2]等。

在上述理想扩散的源中，要求炉中的分子的平均自由程大于狭缝宽度，所以炉中气体的气压不能很大，这就限制了可获得的分子束的强度。为了获得高强度的分子束，可使气体从高压区域通过微型管嘴膨胀到接近真空的区域，而在喷出的气体流下游的一定位置放一个分离器(图3)，以提高分子束的方向性。由于在这种绝热膨胀中，通过分子间的两体碰撞，分子的绝大部分无规的平移能量和内能转化为定向的质量运动，所以不但分子束的强度增大，而且还导致分子的冷却。



图3 超声分子束源示意图

在这种自由的和等熵的膨胀中，由速度分

布确定的平移温度 T 减小，而质量流速度 u 增加。能量守恒的要求限制了质量流速度的增大，但是平移温度可以一直下降到两体碰撞速率变得太小，以致无法导致速度分布的显著变化为止。因为在膨胀期间，质量流速度稍微增大，而与 $T^{1/2}$ 成正比的局部声速 c 减小很多，所以马赫数 $M = u/c$ 很大，膨胀的效应常常是以马赫数来表示的。这种超声分子束技术不但已用于气态的和低熔点的物质，而且最近已成功用于象铜一类的耐熔物质^[3]。

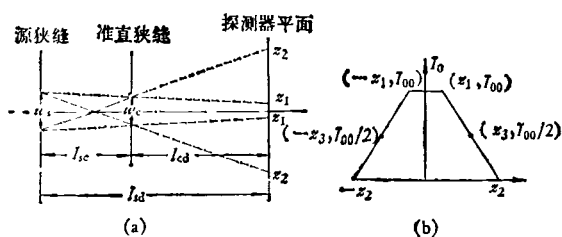


图4 (a)典型的准直装置；(b)分子束在探测器平面上的强度分布

2. 准直技术

图4(a)表示典型的准直装置，源狭缝(宽度 w_s)和准直狭缝(宽度 w_c)是窄的铅直狭缝，两者之间的距离分别为 l_{sc} 和 l_{cd} ； w_s 和 w_c 都大大地小于 l_{sc} 和 l_{cd} 。图4(b)表示分子束在探测器平面上的强度分布，探测器平面上的照明在 $\pm z_2$ 处减小为零。只要满足条件 $w_s/w_c < 1 + (l_{sc}/l_{cd})$ ，源狭缝的整个孔径将照明探测器平面的 $\pm z_1$ 之间。 $-z_1$ 和 $+z_1$ 间的间隔是像的本影， $-z_2$ 和 $-z_1$ 以及 $+z_1$ 和 $+z_2$ 间的间隔是像的半影。在 z_1 和 z_2 间强度按线性减小，所以像具有梯形的强度分布，其半峰半宽度 z_3 是

$$z_3 = \frac{w_c}{2} \left(1 + \frac{l_{cd}}{l_{sc}} \right), \quad (3)$$

如果 $w_s/w_c > 1 + (l_{sc}/l_{cd})$ ，在探测器平面中没有任何点被源狭缝的整个孔径所照明，这显然是没有好处的，所以，对于任何 w_c ，条件 $w_s/w_c \leq 1 + (l_{sc}/l_{cd})$ 给出 w_s 的上限。根据具体实验的要求，需要考虑狭缝宽度对谱线的可观察度，源的行为以及束物质的有效利用的影响。

3. 探测技术

任何探测器的基本要求是对束成分的灵敏度要显著地大于对背景气体和蒸汽的灵敏度。为了满足各个具体实验的要求，有许多探测方法。但是最常见的是表面电离探测和电子轰击电离探测。

电离势低的原子或含有这样的原子的分子，可以用表面电离探测方法。当原子打到金属表面上时，如果原子的电离势小于金属的功函数，则原子会以正离子状态重新被汽化，就可以用静电计线路或电子倍增管来测量正离子流。

在电子轰击电离探测方法中，由电子与中性原子相互作用产生的离子被适当的电位差从发生轰击的区域中拉出，然后由高电位差加速，以备在磁的质谱仪中分析，质谱仪的输出再导至电子倍增管。

近年来由于调频单模激光器的发展，使得有可能用共振荧光来探测束原子，同时，根据激发频率的多普勒移位，还可以测得束原子的速度分布^[4]。

二、分子束在激光光谱学中的应用

分子束在激光光谱学中的应用范围很广，本文只涉及其中前沿的几个方面的最新进展。

1. 高分辨率激光光谱学

在饱和吸收或双光子跃迁中，用反向传播的激光光束消除多普勒加宽，现在已是激光光谱学中的标准方法了。如果激光的线宽可以忽略，则用这种方法测得的线宽将受到飞越时间加宽的限制。如果使原子束与空间上分离的光场正交，则线宽不再由穿过每个光场时的飞越时间确定，而由原子穿过两个光场间的时间确定。光场间的距离越大，线宽越窄。当光场的间距足够大时，线宽将进而受到二阶多普勒加宽的限制。

最近，实验已用空间分离的光场的饱和吸收方法，分辨开了钠原子 $^1S_0-^3P_1$ (6573 埃) 谱线的光子反冲分裂。图 5 表示该实验的示意

图，用光学系统形成三个驻波区与钙原子束正交，驻波区的间距达 7 厘米，饱和吸收信号由光电倍增管接收。测得的线宽仅 6 千赫，分辨率接近 10^{-11} ^[5]，是迄今为止光谱学所达到的最高分辨率。

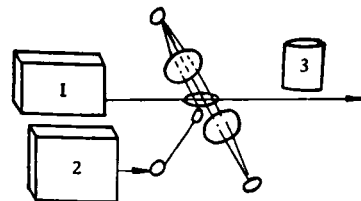


图 5 空间分离的激光场的饱和吸收实验的示意图
1. 钙原子束源； 2. 稳频单模染料激光器；
3. 光电倍增管

要进一步消除二阶多普勒加宽，显然必须限制原子的运动，目前已提出几种方法，其中之一是利用原子束在共振光场中，原子自发跃迁或感生跃迁时的反冲引起的力来同时冷却和俘获原子。用钠原子束的初步实验表明，为了实现原子的深度冷却，必须用更有效的原子与激光场多次周期地相互作用的方法^[6]。

2. 高受激态激光光谱学

近年来随着多通道量子亏损理论和高受激态激光光谱方法的发展，特别是用分别激发每一个电子的方法消除组态混合，可以激发特定的自电离能级，使得人们对自电离能级的兴趣更大了。

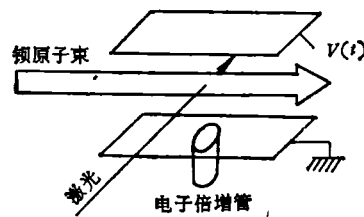


图 6 高受激态激光光谱方法的示意图

最近，用偏振技术选择激发钡原子的四个自电离能级 ($6p_j, 20s_{1/2}$)_j 的每一个能级，并测量了每一个能级的位置和线宽。图 6 表示其实验的示意图，原子被激光通过居间能级逐步激发到自电离能级后，自电离产生的离子被外加电场引至电子倍增管。实验观察到 ($6p_{3/2},$

20s_{1/2})、能级的反常线宽,初步分析表明这反常线宽是由于自电离到受激的 Ba⁺(6p_{1/2}) 引起的^[7]. 这种机制会导致离子的粒子数的辐射反转,所以可能用于产生真空紫外或软 X 射线激光.

用激光将原子逐步激发到高受激态或自电离态,再用离子计数方法探测场电离或自电离产生的离子,因为场电离和自电离的几率几乎为 1,所以只要激光足够强,可以使每个原子转化为离子,从而达到单个原子的探测.此外,原子的逐步激发类似于从多级单色仪或质谱仪提取信号,原子的能级宽度相当于狭缝,所以与原子束技术结合起来,还可以获得很高的选择性.实验已在原子束中实现了单个钠和钇原子的探测^[8].

3. 激光感生荧光光谱学

光离解是光与分子相互作用中最重要的基本过程之一,特别是多原子分子在强激光场中的多光子离解的发现,及其在同位素分离和化学的许多其他领域中应用的前景,更使人们努力去研究这种离解过程.

在离解碎片具有荧光态的情形中,激光感生荧光光谱技术与分子束技术结合起来是研究离解过程的方法之一.这种方法具有许多优点,例如不受母体分子或背景气体的干扰,这种干扰在质谱分析中是一个严重的问题.由于这种技术具有态选择性,所以可以直接获得碎片的内能分布.又由于激光的持续时间很短,所以具有高的时间分辨率.还有就是可以态选择地获得碎片间的能量分布,利用测量多普勒线宽的方法,可以直接获得碎片在质心系统中的速度分布等等.

图 7 是用激光感生荧光研究多光子离解的实验示意图,红外激光、探测激光和分子束互相正交于一处,由光电倍增管探测荧光.实验用脉冲 CO₂ 激光使 CH₃NH₂ 发生多光子离解,用脉冲染料激光来探测离解碎片,测得了 NH₂ 碎片的能量在各个态间的分布^[9].

由于多原子分子有许多转动能级和振动能级,所以用激光激发高温样品盒中的气相分子

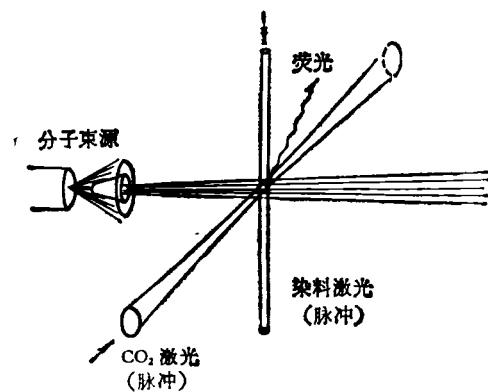


图 7 用激光感生荧光研究多光子离解的实验的示意图

时,其感生荧光光谱很复杂,以致难于分析.超声分子束可以产生强度很大的、速度分布很窄的分子源,这些分子不与其他粒子碰撞,特别是可以冷却到接近 0K,使分子都处于基态振转能级,所以大大地简化了激光感生的荧光光谱,使研究对象可以扩展到大量的多原子分子和范德瓦尔斯络合物^[10].

4. 相干喇曼光谱学

近年来发展了一种新的、喇曼散射的光谱学方法——相干喇曼光谱学,它是介于自发喇曼散射和受激喇曼散射间的一种方法,它将自发喇曼散射的、广泛的光谱应用性和受激喇曼散射的最重要优点——散射射线的高强度结合起来,在喇曼波长处的光子的产生是受控制的.目前已有多种相干喇曼光谱方法,相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)就是其中的一种.

在 CARS 实验中,用频率为 ω_1 的抽运激光束和第二个频率 ω_2 可调的激光束,以一定的匹配角来激发样品,当两者的频率之差 $\omega_1 - \omega_2$ 与样品的喇曼跃迁共振时,就产生频率 $\omega_3 = 2\omega_1$

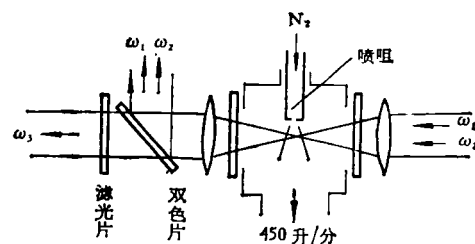


图 8 超声分子束 CARS 系统示意图

$-\omega_2$ 的 CARS 束, 其强度正比于 $(N_{v''j''} - N_{v'j'})^2$, 其中 $N_{v'j'}$ 和 $N_{v''j''}$ 分别为喇曼跃迁的上能级和下能级的粒子数. 在超声分子束中, 等熵膨胀降低了平移温度和转动温度, 在某些情形中还降低振动温度, 从而下能级的粒子数增加, CARS 信号也增强. 图 8 表示超声分子束 CARS 系统的示意图, 在只要求中等分辨率 ($0.1-0.3$ 厘米 $^{-1}$) 的情形中, 只要简单地使一个大气压的气体通过喷嘴膨胀到由机械泵抽空的容器中就可以了. 在该系统中由 CARS 光谱测得了氮分子的转动温度^[1].

显然, 超声分子束的特点同样适于其他的相干喇曼光谱方法.

参 考 文 献

- [1] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford: Clarendon Press, (1956).
- [2] D. V. Ehrenstein, *Ann. Physik*, **7** (1961), 342.
- [3] D. R. Preuss et al., *J. Chem. Phys.*, **71** (1979), 3553.
- [4] I. V. Hertel, et al., *J. Phys. E*, **8** (1975), 1023.
- [5] R. L. Barger, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979), 850.
- [6] В. И. Балыкин и др., *ЖЭТФ*, **78** (1980), 1376.
- [7] T. F. Gallagher, et al., *Phys. Rev. A*, **21** (1980), 148.
- [8] Г. И. Бекон и др., *ЖЭТФ*, **75** (1978), 2092.
- [9] R. Schmiedl et al., *Opt. Commun.*, **31** (1979), 329.
- [10] S. M. Beck et al., *J. Chem. Phys.*, **70** (1979), 232.
- [11] P. Huber-Wälchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **67** (1979), 233.

颜色物理和 CIE¹⁾ 标准色度系统

胡 维 生

(中国计量科学研究院)

一、引 言

颜色物理和色度学是研究颜色视觉规律、颜色测量理论与技术的科学. 它是以国际协议统一规定的色度学系统为基础而对颜色进行物理测量的. 国际上一致同意对色度学标准的确定属于国际照明委员会 (CIE) 的职能. 作为现代色度学的基础, CIE 标准色度观察者颜色匹配函数是在 1931 年由 CIE 制定推荐的, 至今已 50 年了. 50 年以来, CIE 对最初的推荐进行过必要的改动, 并在新的实验数据的基础上增补了新的推荐和规定, 根据科学和实践的发展而扩展了色度学的范围.

CIE 1931 标准色度观察者是由两套不同的颜色匹配函数规定的. 第二套是为了在色度学实践中应用方便而推荐的, 它可以由第一套颜色匹配函数通过一定的线性转换而导出. 其线性转换规则和解析关系式广泛应用于当代彩色

电视、电影、印刷、遥感红外彩色摄影的假色分析以及多光谱摄影彩色合成的图象识别等有关领域^[1,2].

二、颜色的心理物理性质

我们生活在一个五光十色、丰富多彩的世界之中. 我们的眼睛是认识世界的重要视觉和色觉器官. 正因为我们人类本身具有色觉系统, 所以才能有效地利用客观物体的物理色信息. 能刺激视觉器官而产生视觉的辐射称为可见光, 可见光的波长在 380nm 至 780nm 之间. 人眼的视觉不但能从物体各点出射光的强弱来辨别物体的形象, 而且还能对不同波长的光作出选择性的反应, 这就是色觉. 色觉是人眼的重要特性, 它大大地丰富了人们对客观世界的认识能力.

1) CIE 是国际照明委员会 (法文 Commission Internationale de l'Eclairage) 的简称.