

激光磁共振光谱方法的进展

陈扬 裴

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

本文介绍了激光磁共振光谱方法近年来的新发展, 其中包括实验系统的改进, 以及采用磁旋转方法、双调制方法、双共振方法和时间分辨方法的激光磁共振新技术。用这些方法对许多自由基分子、离子分子和激发态分子作了测量, 同时也介绍了它们的一些应用。

自1968年第一个激光磁共振 (laser magnetic resonance, 简称 LMR) 实验问世以来^[1], 激光磁共振光谱方法已被用来对大量瞬态自由基分子作了测量, 给出这类分子的参数和结构常数, 同时也被应用于化学反应动力学过程、污染测量、燃烧物理、大气物理和化学等多方面的应用研究。这方面的综述可参考文献[2]。激光磁共振方法具有高灵敏度、高准确度和高精度的特点, 特别在远红外波段上, 要获得频率连续可调的激光器, 目前仍较困难, LMR方法就显得更为有效。本文将叙述 LMR 在实验方法、测量对象以及应用上的新发展。

一、LMR 实验系统的改进

LMR 实验技术的发展主要表现在对激光光源、磁场测量、样品制备以及实验过程的改进。德国波恩大学的 Rohrbeck 等人^[3]采用液氮冷却的 CO 流动型激光器, 可以获得 $4.8\text{--}8.2\ \mu\text{m}$ ($2040\text{--}1220\text{cm}^{-1}$) 范围内的 420 条振荡谱线。最近他们又用液氮冷却的 CO 激光器, 获得 $\Delta\nu = 2$ 的泛频激射跃迁谱线, 振动量子数的变化可以从 $\nu = 14 \rightarrow 12$ 至 $\nu = 38 \rightarrow 36$, 转动量子数 J 的范围为 6—16, 共有

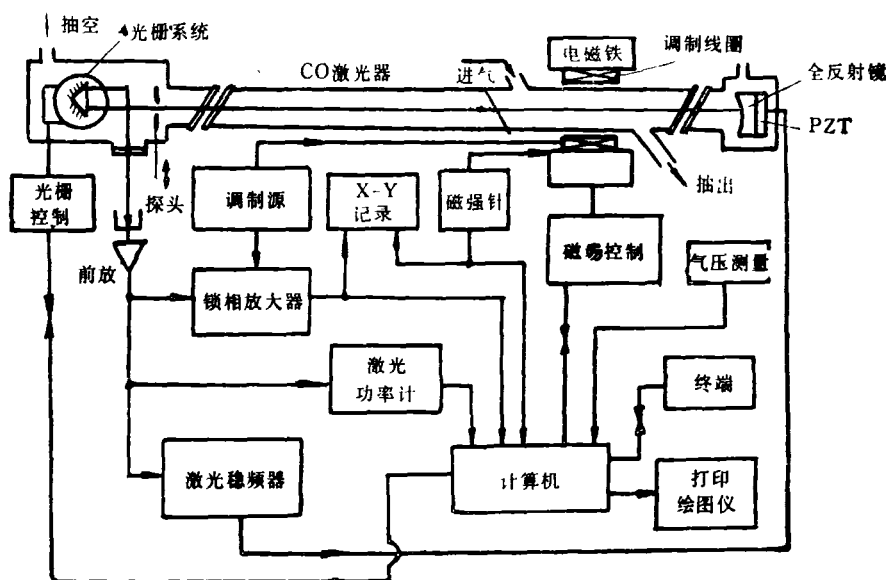


图1 LMR 的实验装置

160 多条谱线, 功率约为 100mW^[4]. 由于激光波段的拓宽, 使被测分子种类大为增加. 在 LMR 方法中, 所用最高磁场强度通常要在 1.5 T 以上. 目前很多研究组采用超导螺线管磁场, 其最大纵向磁场为 3T, 并在 30cm 作用区内不均匀性为 0.18%. 采用 NMR 质子磁强计对磁场进行校准, 准确度可达 0.1mT 左右. 实验过程均采用计算机控制, 例如对激光光栅转角的控制以便精确地选择激光谱线, 对磁场的控制以及进行各种数据的采集和处理.

图 1 为 Hinz 等人^[5]所用的实验装置. 该装置对 NO 分子的极限测量灵敏度为 10⁹ 分子数/cm³. 同时对分子参数的测量精度也大为提高, 例如对自由基分子硫化硫 SD 基态 X²Π_{3/2} 的各个常数测量精度均优于 10⁻⁴cm⁻¹^[6].

二、LMR 实验中的新方法

1. 采用法拉第和佛克脱磁光旋转效应的 LMR 方法

该方法首先由 Hinz 等人提出^[7]. 它基于

激光腔外吸收泡的 LMR 型式, 在吸收泡二侧各加一片偏振片, 使之处于近正交状态, 以测量磁旋光信号取代对吸收信号的测量, 见图 2. 与此相比, 激光腔内吸收泡的 LMR 方法虽然有很高的灵敏度, 但在生成自由基分子的放电过程中, 容易在吸收泡壁上产生沉积物, 导致激光功率的下降, 同时由于腔内放电引起较大的光噪声. 采用磁光旋转的 LMR 可以使信噪比大为增加, 又可避免红外探测器产生饱和. 表 1 给出几种 LMR 方法的比较.

Hinz 等人用法拉第效应(纵向磁光效应)的 LMR 方法结合 16 次往返的怀特吸收泡, 获得了 DCI⁺^[8], SD^[9] 等分子的振转磁共振谱线. 采用佛克脱效应(横向磁光效应)的 LMR 方法可以参考文献[10].

2. 速度调制、浓度调制和双调制的 LMR 方法

1975 年, Woods 在测量 HCO⁺ 离子微波谱线 ($J = 1 \leftarrow J = 0$) 时, 发现与天文观测的频率有系统的偏差, 原因在于放电区域中离子漂移速度 (~1km/s) 引起的多普勒频移.

1983 年, Saykally 用色心激光器对 CO:

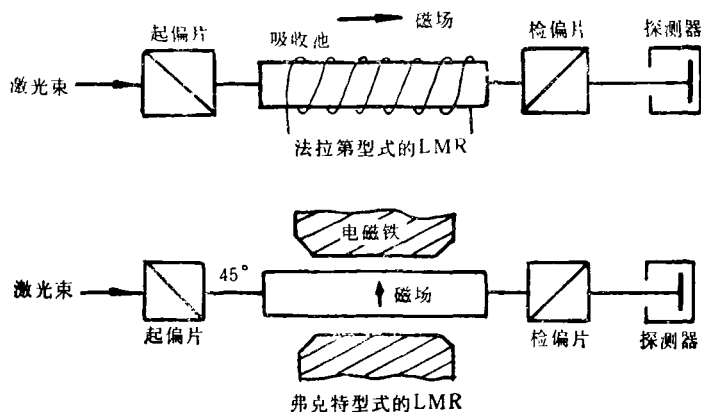


图 2 法拉第式和佛克脱式的磁旋转 LMR 实验

表 1 几种 LMR 方法的比较

	外腔吸收的 LMR	内腔吸收的 LMR	法拉第效应的 LMR	佛克特效应的 LMR
同样条件下的信号大小	1	30	26	14
信噪比	1	1—3	180	14
对 NO 分子 R(1.5) 谱线的测量灵敏度	10 ¹⁰ /cm ³	2—10 × 10 ⁹ /cm ³	5 × 10 ⁷ /cm ³	6 × 10 ⁸ /cm ³

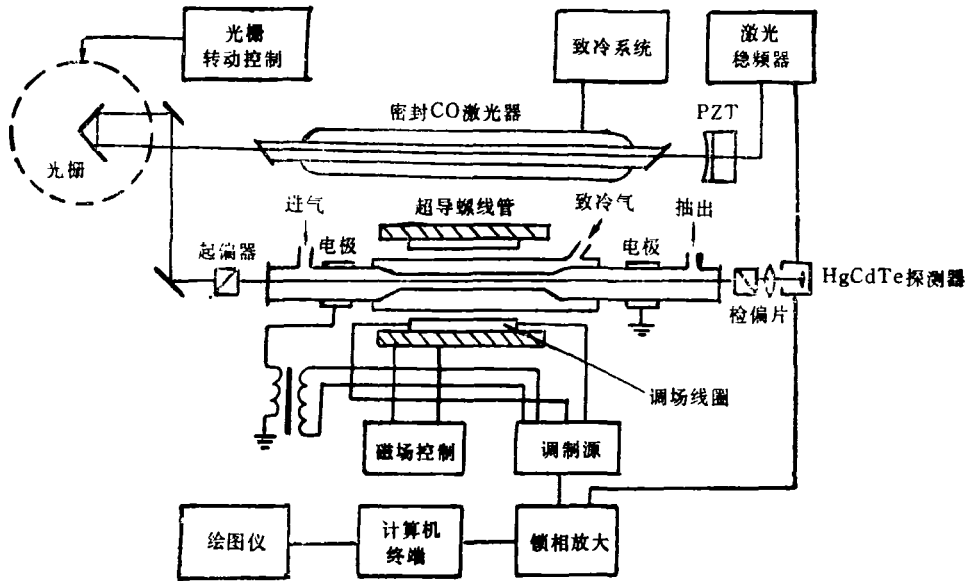


图3 双调制的法拉第 LMR 实验装置

$H_2 = 1:10$, 总气压为 800 mTorr 的样品放电生成 HCO^+ , 并测量了 ν_1 基振转带。采用交流放电方法, 使离子分子产生交变的多普勒频移, 即产生分子的速度调制。当激光与分子跃迁频率共振时, 可以看到与放电频率一致的交变光强信号。这种方法可以十分有效地抑制一些中性分子, 如 H_2O 谱线的干扰。在实验中, 吸收泡要置于低温中, 以减少热运动产生的线宽, 这样才有可能显示出多普勒频移。这种方法也成功地应用于激光磁共振实验和可见光波段的光谱实验。

Zeitz 等人^[11] 于 1987 年采用法拉第效应的 LMR 结合速度和磁场双调制的方法测量了 DBr^+ 离子分子 $X^2\Pi_{3/2}$ 基态的热带振转谱线, 最高下态振动量子数 $\nu'' = 3$ 。温度为 140K 的单程吸收泡置于超导螺线管磁场中, 纵向放电可使作用区产生足够浓度的离子, 实验装置如图 3 所示。交流放电频率为 12kHz, 磁场调制频率为 8kHz, 参考信号采用二者之和 20 kHz。调制源由同一个振荡信号分频而来。这样可以有选择性地对离子分子进行测量, 并有效地抑制本底背景的起伏, 使信噪比大大增加, 从而获得很高的探测灵敏度。

1988 年, Havenith 等人^[12] 利用这种双调

制的 LMR 方法对中性分子 CO 第一电子激发态 $a^3\Pi$ (亚稳态) 的振转能级进行测量。CO 亚稳态由交流放电生成。与上述实验不同的是, 由于 CO 是中性分子, 交流放电将引起 CO 的浓度调制, 且浓度调制频率为放电频率的一倍。因此实验中放电频率为 6kHz, 磁场调制频率为 8kHz, 参考信号取 20kHz。这种方法用于中性粒子时, 还可避免放电状态下离子谱线的干扰。

3. 采用超声电晕等离子体吸收泡的 LMR 方法

寻找合适的方法生成有一定浓度的离子分子, 是离子光谱中的关键问题。Hovde 等人利用超声束放电等离子体生成 SH^+ 离子, 并用远红外 LMR 方法测量了它的转动谱^[13]。图 4 为放电中心迎着光束方向的视图。喷嘴直径为 1mm, 由抽速为 400—800l/s 的高速机械泵生成超声分子束, 并在 10kV, 1mA 放电条件下, 形成很亮的电晕放电, 放电电场方向与磁场方向一致, 以减少放电的困难。 SH^+ 离子是由 He 气和 H_2S 在放电过程中, 因彭宁碰撞而形成。光源采用 $45WCO_2$ 激光泵浦的 $HCOOH$ 或 CH_3OH 远红外激光器。这种方法的主要特点是大大降低了转动温度。由 $SH^+X^3\Sigma$ 态 $\nu = 1$ 和 $\nu = 0$ 态的测量结果可知, 振动温度 $T_v =$

3000K, 而转动温度 $T_r = 30K$, 导致转动谱线结构的简化, 且 $|N = 1, J_m\rangle \rightarrow |N = 2, J_m\rangle$ 的谱线强度可增加 50 倍。传统的辉光放电方法, 转动温度约为 500K, 粒子集聚于大量转动态上, 出现复杂的转动谱结构, 导致分析的困难。

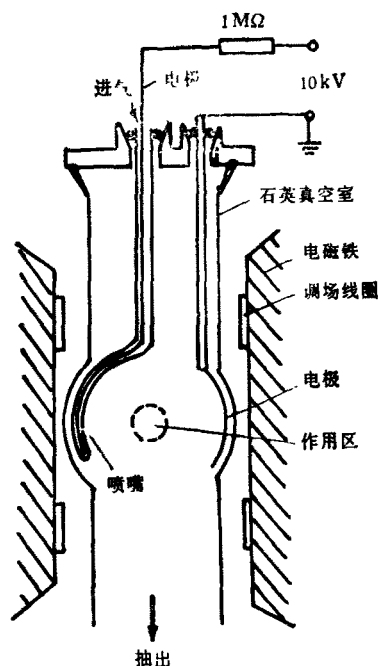


图4 超声速电晕放电 LMR 吸收池的横截面

这种方法还可以通过改变放电极性来判别是离子分子谱还是中性分子谱。如果放电极性改变后, 信号有近一个数量级的变化, 则为离子谱, 如不变则为中性分子谱, 这样可以排除中性分子谱线的干扰。

4. 双共振的 LMR 方法

LMR 方法与光-微波或光-光双共振方法相结合, 可以对分子塞曼子能级跃迁或者对分子的激发态磁共振谱线作精确的测量。

Uehara 等人用红外微波双共振的 LMR 方法对 Cl 原子的精细结构能级的塞曼跃迁谱作了精确的测量。吸收泡用外径为 $\phi 28mm$ 的石英管, 外壁镀有 $2-3\mu m$ 的银层, 可作为微波波导管。X 波段的微波源对 Cl_2 放电生成 Cl, 同时又作为塞曼子能级跃迁的共振源。CO₂ 激光器诱导 Cl 原子的 $^2P_{1/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$ 激光磁共振信号。当磁场固定于出现磁共振信号的场强值

上, 调节微波频率, 根据磁共振信号的变化, 可以精确测定塞曼子能级跃迁频率, 并导出 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的 $^2P_{1/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$ 零场频率分别为 $882.352935(67)cm^{-1}$ 和 $882.353786(67)cm^{-1}$ 。

传统的激光磁共振实验局限于对分子基电子态的测量。1987 年 Kawaguchi 等人^[14]用染料激光器对 NH₂ 作第一级泵浦 ($18400-18900 cm^{-1}$), 使 NH₂ 从基态 \tilde{X}^2B_1 达到电子激发态 $\tilde{A}^2A_2(0, 11, 0)$ 。然后用 CO₂ 和 N₂O 激光器测量了 $\tilde{A}(0, 11, 0) \rightarrow \tilde{A}(0, 12, 0)$ 以及 $\tilde{A}(0, 11, 0) \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ 高激发振动态 (ν) 之间无多普勒增宽的激光磁共振谱线。入射到吸收泡中的 CO₂ 激光功率为 2.4-6W, 其光束由 690Hz 斩光器进行调制。如果共振产生, 则可以观察到 690 Hz 强度调制的荧光, 再由锁相放大器检测。从共振谱中可以获得塞曼能级参数和超精细耦合常数, 并对高振动态 (ν) 的转动谱作了标识。这就给出了激发态分子的许多精确常数。

5. 时间分辨的 LMR 方法

Chichinin 等人^[15]首先进行了时间分辨的激光磁共振实验, 并用这种方法测量化学反应的快过程。实验装置如图 5 所示。采用腔内吸收泡的 CO₂ 激光磁共振装置, 同时用 YAG 激光的四次谐波 265nm, 0.5mJ 脉冲光, 与光轴相差 2° 入射到吸收泡内, 对流动的 S₂Cl₂ 和 SiH₄ 进行光解, 生成的 Cl 和 SiH₃ 可以在 $^{13}CO_2$ 激光的 P(36) 和 P(16) 谱线上获得磁共振信号。理论上可导出输出信号和与时间有关的粒子浓度 $n(t)$ 之间的函数关系, 实验上可以测出光分解产物随时间变化的过程。用这种方法

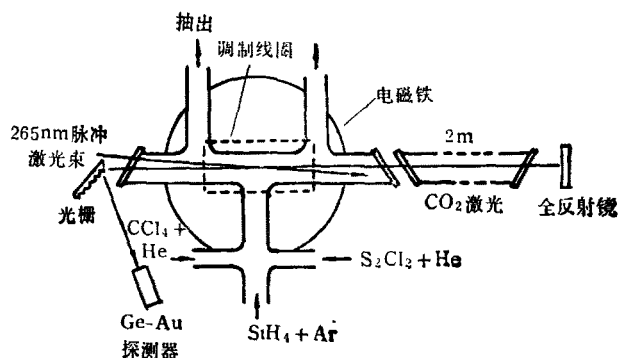


图5 用于化学反应动力学研究的时间分辨的 LMR 实验装置

也测量了 HCl 在 533nm 照射下光解产生 Cl ($^2P_{1/2}$ 态)的生成率以及与 O_2, Cl_2, Ar, ICl 的反应速率常数。

三、激光磁共振的发展和应

LMR 方法除了上述在技术上的发展外,在测量对象上也有很大的进展。近几年用 LMR 对许多分子和原子作了测量,它们包括 SD, NCO, SiH, OH, NH, ND, NSe, NCO, N_2 , DCl $^+$, SD $^+$, DBr $^+$, HF $^+$, SH $^+$, H $_2$ O $^+$, C $^+$, OD $^+$, 以及激发态原子和分子 Cl * , CO * , N * , NH $_2^*$ 等。从被测量的对象可以看出, LMR 方法不仅可以继续用来对一些自由基分子光谱进行测量,同时转向对离子分子光谱的测量研究。这些离子分子均为开壳层型,它们具有更强的化学活性以及更短的生命,用其它方法很难探测到,这是最近几年才开始的研究工作。同时 LMR 方法也发展到对分子激发态能级结构的测量。有些分子的电子基态为稳定的非顺磁性分子,而它们的激发态则为顺磁性的,这样, LMR 方法就可以用来对一些稳定分子的顺磁性激发态进行测量,对 CO 分子的 $a^3\Pi$ 态的测量就是一例^[13],而它的基态为 $X^1\Sigma^+$ 稳定态。

激光磁共振用于化学反应动力学的研究已做了许多工作,特别是采用了时间分辨的 LMR 方法可以测量瞬态分子的生成率、猝灭率和反应速率。这方面的工作可参考文献[16]。

激光磁共振方法除可对原子分子基本常数的测定外,也可以用于谱线线型和线宽的研究,

并通过它们的变化来了解分子间的相互作用力和一些微观作用过程^[17]。

激光磁共振可应用于大气污染测量的研究,例如用 CO 激光磁共振装置对氮氧化合物分子进行测量的装置^[18],可望制成污染监测仪器。此外还可用于大气物理和化学过程的研究,如对破坏臭氧层原因的研究^[19]。

用激光磁共振方法所测到的许多自由基分子和开壳层离子,被认为很有可能出现在星际空间(如彗星尾部)。测量这些分子所得到的准确常数,可以提供给天文物理学家,以便用射电望远镜在星际空间进行搜索,如近期对 HF $^+$ 和 H $_2$ O $^+$ 分子的测量,目的就在于此。

- [1] K. M. Evenson et al., *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968), 1038.
- [2] 陈扬殿,量子电子学,2(1985),279.
- [3] W. Rohrbeck et al., *Appl. Phys.*, B31 (1983), 139.
- [4] M. Gromoll-Bohle et al., *Opt. Commun.*, 69 (1989), 409.
- [5] A. Hinz et al., *Appl. Phys.*, B36 (1985), 1.
- [6] D. Zeitz et al., *Mol. Phys.*, 54 (1985), 953.
- [7] A. Hinz et al., *Mol. Phys.*, 45 (1982), 1131.
- [8] A. Hinz et al., *Mol. Phys.*, 53 (1984), 1017.
- [9] D. Zeitz et al., *Mol. Phys.*, 54(1985), 953.
- [10] J. Werner et al., *Mol. Phys.*, 56 (1985), 453.
- [11] D. Zeitz et al., *Mol. Phys.*, 60(1987), 263.
- [12] M. Havenith et al., *Mol. Phys.*, 64 (1988), 1073.
- [13] D. C. Hovde, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987), 4332.
- [14] K. Kawaguchi et al., *Opt. Soc. Am. B*, 4(1987), 1203.
- [15] A. I. Chichinin et al., *Chem Phys. Lett.*, 138 (1987), 371.
- [16] V. N. Panfilov and L. N. Krasnoperov, *Sov. J. Chem. Phys.*, 2(1985), 781.
- [17] Chen Yangqin et al., 中国物理快报,5(1988),277.
- [18] 陈扬殿等,光学学报,7(1987),335.
- [19] B. A. Thrush, *Acc. Chem. Res.*, 14(1981), 116.

1992 年第 1 期《物理》要目预告

物理学与科学技术的关系(冯端,学部委员);
简单的仪器也能获得重要的成果——从扭摆内耗
仪的发明和应用谈起(葛庭燧,学部委员);
物理学与高技术(马俊如);
毫米科学技术——面向 21 世纪的新科学技术
(李民乾);
量子光学的回顾与展望(郭光灿);

《90 年代物理学》: 原子、分子和光学物理(陆怀
南编译);
物理学与新型功能材料专题系列第一讲;
飞秒光谱技术——fs 领域的现状与展望(刘天
夫);
我国物理学方面论文发表情况的统计(张玉华)。