

原子簇和原子簇激光器*

雷仕湛 庄斗南 于桂秋

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

任兆玉

(西北大学物理系, 西安 710069)

摘要 激光器正在朝短波段扩展. 产生在真空紫外和 X 射线波段相干光的方法目前已有好几种, 其中最新的一种方法是利用激发态原子簇产生的受激辐射. 这里我们介绍原子簇的特征、结构以及它们的受激发射特性.

关键词 原子簇, 激光, 光谱

1 原子簇

原子簇(cluster)是指多个原子(包括通常的气体原子)、分子的集合. 大原子簇是由几十个, 甚至几千个原子组成的集合. 原子簇是介于孤立原子(分子)和相应的凝聚态之间的物质. 从结构上来说, 原子簇是接近固体的刚性结构和接近液体的非刚性结构. 接近哪种结构和它们所处的温度有很大关系.

原子簇中的大部分原子都位于表面, 由 20 个原子组成的原子簇, 只有一个原子位于原子簇的内部. 由 100 个原子组成的原子簇中也只有 20 个原子处于簇的内部. 另外, 原子簇外围原子的电子壳层是未填满的, 因而有很强的键合能力, 亦即有极强的反应活性.

原子簇内各个原子之间的相互作用力比较弱, 并且原子簇尺寸大(即原子数目多), 每个原子的势能变小, 但并不是简单的平滑线性曲线. 图 1 是氙原子簇内每个氙原子的势能与原子簇内原子数目的关系. 从图 1 可以看到, 含原子数目 1—6 个时, 每个氙原子的平均势能大体上是随原子数目 n 增加而下降; 在含 7—20 个原子这个范围内, 每个氙原子的势能是随原子数目 n

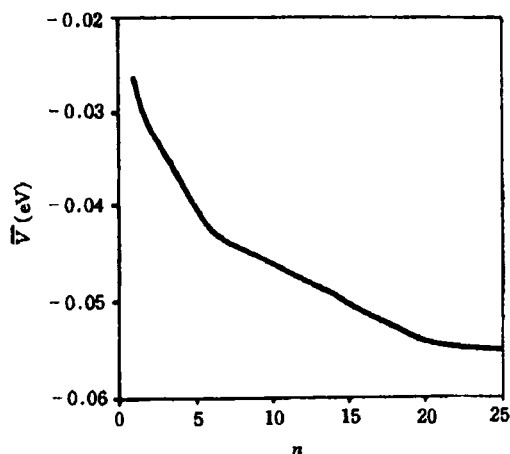


图 1 每个氙原子的势能与原子簇的原子数目的关系

线性下降, 但斜率明显比前者小.

对于分子, 其电子逸出分子所需的能量称为电离势. 对于固体材料, 这一能量称为逸出功. 如果原子簇的性质类似于微小固体粒子, 那么, 原子簇的大小与电子结合能之间呈反比例关系, 且电子的结合能最终收敛于逸出功. 对不同金属材料作的研究表明, 原子数目一直增加到 100 个的原子簇, 其电离势亦没有接近

* 1994 年 10 月 24 日收到初稿, 1995 年 2 月 28 日收到修改稿.

逸出功,它在行为上更像分子,而不是固体微粒.或者说,从原子簇这一物态到固态转变,是发生在尺寸更大的原子簇.

探测原子簇的实验方法有许多种,主要有如下三种:

1.1 质谱法

它包括时间飞行质谱法.用紫外激光或者其他射线束使原子簇内的原子失去电子.失去一些电子的原子簇带上正电荷,它在电场作用下可以被加速飞行.重量不同的离子原子簇(即含不同原子数目的原子簇)飞行速度不一样,当它们飞行过一段距离之后,便可以把它们辨别出来.根据质谱图还可以了解原子簇稳定结构所取的形式(包含的原子数目).质谱图上出现频率高的那些原子簇离子,是属于特别稳定的原子簇.比如,在铅原子簇质谱图上,含7个原子和10个原子的原子簇出现的频率比其他原子簇高得多,所以,这两种原子簇结构最稳固,人们认为它们是固体铅堆积结构的前身.在质谱图上,含14个原子的铅原子簇出现的频率最低,大约只有其他原子簇的1/3.所以,这种原子簇的结构是不稳固的.理论上认为,由13个铅原子组成20面体的原子簇比较稳固,这便使14个原子不容易聚合在一块构成稳固的原子簇.

1.2 光谱法

这是直接观察原子束的吸收或发光光谱,或者在原子束中植入,或者掺杂具有特征光谱的特征粒子.原子吸收或发射的是线状光谱,而原子簇吸收或发射的光谱是带状光谱.根据获得的光谱特征,便可以了解原子簇的存在.在原子束中植入特征粒子,它和原子簇结合在一起.比如,在氩原子束流中植入 SF_6 分子,它会附在原子簇 Ar_n 上.通过测量 SF_6 分子 ν_3 谱带的频率位移量,便可以判断原子簇的存在,而且,根据位移量还可以确定原子簇的大小.图2是 SF_6-Ar_n 中 SF_6 分子 ν_3 谱带的频率位移量 $\Delta\nu$ 与氩原子簇内部原子数目 n 的关系.

1.3 电子衍射法

这是用来研究原子簇结构的重要方法,可

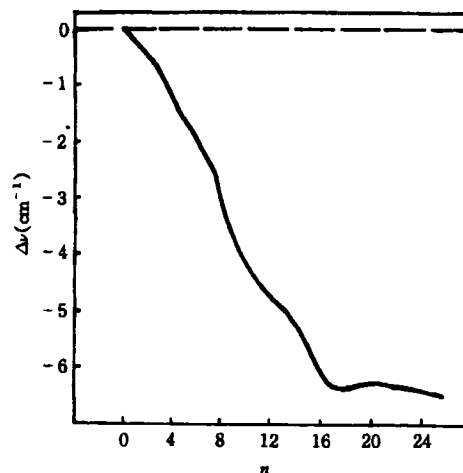


图2 SF_6-Ar_n 原子簇中 SF_6 分子 ν_3 谱带的频率位移 $\Delta\nu$ 与氩原子数目的关系

以参阅文献[1]的介绍.

2 惰性气体原子簇

从获取真空紫外和X射线波段相干辐射的目的来说,需要研究由于惰性气体原子组成的原子簇,比如 $He_n, Ne_n, Ar_n, Kr_n, Xe_n$ 等,这里的 n 是大于2的正整数,表示原子簇的原子数目.现在研究得比较成熟的有氦准分子、氖准分子、氩准分子等,它们是原子簇最简单形式F.

因为惰性气体原子簇中的原子结合能小,所以,受热扰动很容易解体,只能在低温、无碰撞或几乎无碰撞的条件下才能稳定存在.又因为原子簇尺寸越大,原子之间的结合能越小.因此原子簇尺寸大,稳定存在的温度也低.例如氩原子簇,含原子数目分别为5,9,13的原子簇 Ar_5, Ar_9, Ar_{13} ,它们解体的温度是50K,46K,42K.因此,惰性气体原子簇通常是在低温气体喷流中出现. Beck等人1956年首次观察到原子簇,也正是在气体原子束流中产生的^[1].

对于非掺杂的原子簇,其典型能态结构示于图3.孤立原子的能级是一组平行分立的直线.在构成原子簇时,能态便过渡到弯曲的势能曲线,而且有相对稳定的平衡位置 γ_0 .原子能级之间发射宽度很窄的线状光谱.原子簇内各

原子的电子轨道结合起来,形成包含所有电子在内的分子轨道.随着原子簇内原子数目的增多,分子轨道渐渐变成“能带”,它类似于固体中的能带,是发射宽度比较宽的谱带.图4是氦原子和氦原子簇($n=2$)的光谱.从图4可以见到,氦原子簇的发射光谱是带状光谱,而且当气体温度下降时,氦原子簇的谱带强度增强,而氦原子的谱线强度则无明显变化;当气压增大时,原子簇谱带强度迅速增高,而原子谱线强度反而下降.

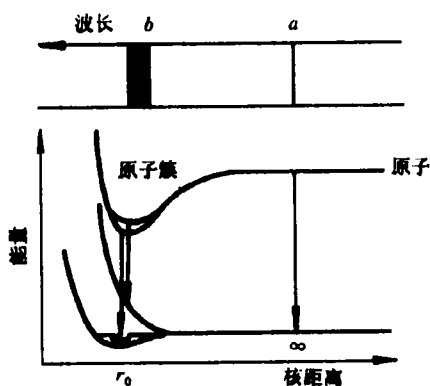


图3 原子簇的能态

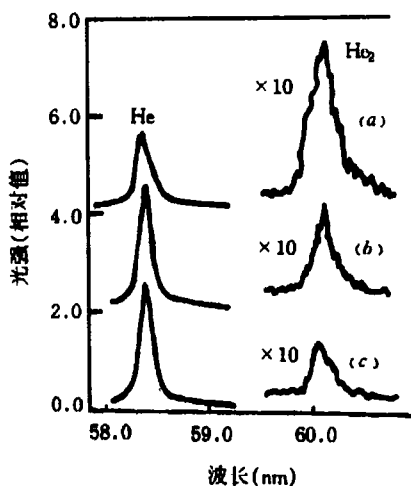


图4 氦原子和氦原子簇($n=2$)的光谱

(a)液氮冷却温度,气压70kPa;
(b)液氮冷却温度,气压60kPa;
(c)室温,60kPa

惰性气体原子簇的辐射波长很短,即使是

从第一电子激发态向基态跃迁,产生的辐射波长也是落在真空紫外波段,表1给出了几种惰性气体原子簇第一电子激发态至基态跃迁的辐射波长($n=2$)^[2].原子簇的离子发射的辐射波长更短,比如氦原子簇的离子 He_2^+ ,它发射的光波长是在30.4—24.3nm.所以,利用惰性气体原子簇,能够获得真空紫外和X射线波段的辐射.

表1 几种惰性气体原子簇($n=2$)的辐射波长(nm)

原子簇 ($n=2$)	波长 (nm)	原子簇 ($n=2$)	波长 (nm)
He	60.1	Kr	127—147
Ne	73.6	Xe	132—17.5
Ar	107—127	He_2^+	30.4—24.3

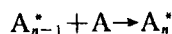
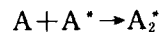
在原子束的条件下,气体温度比较低,而且粒子几乎仅有单向平动运动的动能,彼此之间几乎处于无碰撞的状态.在这种条件下,基态原子簇可以稳定存在,在激发态的原子簇的平均寿命也比较长,可达毫秒量级.表2列出几种激发态惰性气体原子簇的能态寿命.

表2 激发态惰性气体原子簇($n=2$)的能态平均寿命

原子簇($n=2$)	能态	平均寿命
He	Σ_n^+	~1ms
Ar	Σ_n^+, O_n^+	~3 μ s
Kr	O_n^+, L_n	~264ns
Xe	O_n^+, L_n	~100 μ s

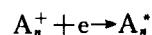
在气体放电过程中形成激发态原子簇的主要过程有:

(1) 碰撞激发过程:



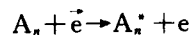
反应式中A代表中性原子, A_{n-1} 代表含($n-1$)个原子的原子簇, A_n^* 代表激发态原子簇.

(2) 复合激发过程



反应式中e为电子, A_n^+ 代表原子簇离子

(3) 直接激发过程



反应式中 \bar{e} 代表高能电子, e 为低能电子, A_n 为在基态的原子簇.

3 原子簇激光器

惰性气体原子簇在基态时平均寿命比较短, 在激发态时的平均寿命比较长, 所以, 容易实现粒子数反转. 换句话说, 利用原子簇可以获得在真空紫外波段及 X 射线波段的相干光. 而且, 因为原子簇的辐射谱带宽度比较宽, 还可以获得波长可调谐的相干光.

原子簇激光器小信号增益系数 g_0 可以由下式估算^[3]:

$$g_0 = \frac{SA_0hc^2 \cdot \Delta N}{\epsilon 8\pi^{3/2}\nu^2},$$

式中 S 是上、下激光跃迁能级的势能比值, A_0 为跃迁几率, h 为普朗克常数, c 为光速, ϵ 为常数, ν 为辐射频率, ΔN 为粒子数反转值. 对于 Xe 原子簇 ($n=2$), 上面这些参数的数值分别是: $S=3.318$, $A_0 \sim 10^8 \text{s}^{-1}$, $\nu=1.7 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$, $\epsilon=0.6$. 因此, 它的激光小信号增益系数 $g_0 \sim 7 \times 10^{-18} \cdot \Delta N (\text{cm}^{-1})$. 惰性气体原子束放电激发时, 形成的能级粒子数反转值 ΔN 可以达到比较高的数值. 比如, 氙气体原子束在气体放电时, 形成的激发态原子簇 Ar_2^* 的数值一般为 10^{17}cm^{-3} , 其中形成能级粒子数反转的份额占 30% 以上, $\Delta N \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ^[5].

图 5 是实验研究原子簇发射光谱和激光增益的方框图. 它由两大部分组成: 一只带气体放电泵浦装置的原子束室和含分光装置与探测器的检测室. 产生低温准直原子束的喷嘴是狭缝状, 在喷嘴内装针状钨电极, 在喷嘴下游装半球状阳极. 我们利用这样的实验装置获得了氙原子簇和氙原子簇 ($n=2$) 的发射光谱, 并测量了激光增益, 增益与长度乘积为 1.1 ^[3].

原子簇激光器共振腔反射镜的材料是一个还需要研究的问题. 前面我们已经谈过, 在真空紫外区, 特别是波长短于 150nm , 差不多所有的固体材料都表现出强吸收. 因此, 对这个波段

的光辐射很难找到有高反射率的反射镜和有高透过率的镜子. 目前在真空紫外区认为能获得较高反射率的反射镜是在超高真空条件下蒸涂铝膜或白金膜, 它们对短至 80nm 的辐射的反射率还可以高达 80%, 其次为硅单晶和碳化硅. 表 3 列出几种固体材料在真空紫外波段

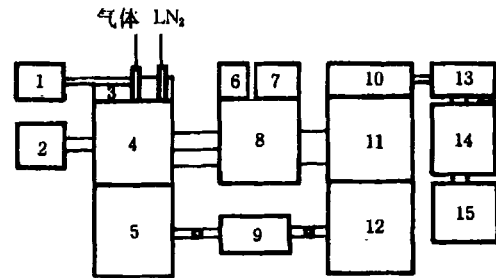


图 5 实验研究原子簇光谱及激光增益的方框图

1. 机械泵; 2. 高压直流电源; 3. 制冷室;
4. 气体原子束流发生室; 5. 扩散泵;
6. 位置指示器; 7. 步进马达和单片微机;
8. 光栅室; 9. 真空泵; 10. 负高压直流电源;
11. CEM 室; 12. 扩散泵; 13. 放大器;
14. 微机(带数据收集器); 15. 记录系统

表 3 几种固体材料在真空紫外波段的反射率和阈值损伤能量密度

材料	反射率(%)		阈值损伤能量密度 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	R_c	R_m	E_c	E_m
Al	93	80	4.4	0.24
Si	67	52	1.3	0.28
SiC	48	47	1.4	1.0
C	35		4.6	
W	30	19	2.0	
$\alpha\text{-SiO}_2$	16	14	0.059	0.07
MO	29	27	1.4	0.25
CSiO ₂	19	18	0.18	0.13
Cr		23	0.83	0.30
Al ₂ O ₃		22	0.66	0.19
MgF ₂	5	5		0.07
CaF ₂				0.07

($\lambda=126 \text{nm}$) 的反射率^[4]. 表中的 K_c 是根据材料的光学常数计算的数值, R_m 是实验测量值 (用电子储存环同步加速器的辐射进行测量); E_c 是根据材料的熔化温度、热容量、热导率等参数计算得到的表面阈值损伤能量密度, E_m 是实验测量值. 引起表面损伤的主要原因是材料

表面吸收了激光能量(在真空紫外区,几乎所有的固体材料的吸收系数都大于 10^5cm^{-1}),并发生熔化或蒸发而造成的.

参 考 文 献

[1] W. W. Beck, K. Bier and W. Henkes, *Z. Phys.*, **146** (1956), 333.

[2] 庄斗南、雷仕湛、于桂秋等, VUV/XUV Stimulated Radiation of Cluster in a Noble Gas Beam, IWLIA'91, International Workshop on Laser and Laser Application, Shanghai, China, 1991.

[3] 庄斗南、雷仕湛、于桂秋等, *Opt. Engineering.*, **32-1** (1993), 41.

[4] Kon Knrosawa, Yasno Takigawa, Wataru Sasak et al., *IEEE. J. Quantum Electron.*, **QE27**(1991), 71.

[5] T. Fthimmiopilus et al., *Opt. Lett.*, **14**(1989), 624.

动态核极化核磁共振波谱学*

周建威 杨保联 李丽云 胡红兵 裴鉴卿 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所波谱和原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要 正在发展的固体高分辨动态核极化(DNP)技术是核磁共振波谱学中一个崭新的分支. DNP是一种电子-核的双共振技术,它利用未配对电子与核的相互作用,在强磁场下用微波激发自由电子跃迁,使相关核的自旋能级分布发生极化,不仅大大增强了核磁共振方法的灵敏度,还提供了微观电子结构的宝贵信息,具有相当重要的理论研究及实际应用价值.目前,DNP方法的应用日益广泛,已成为核磁共振波谱学中一种重要的手段.

关键词 固体动态核极化, NMR 波谱学, 电子-核双共振

核磁共振(简称 NMR)是 1945 年发展起来的一种现代技术,在过去 50 年的时间里,它的飞速发展显示出它极大生命力和广阔的应用前景, NMR 技术现已成为物理学、化学、生物学、医学、地质学等研究领域内必不可少的工具. NMR 的广泛应用是与它包含和衍生的各种新技术的发展紧密相关的. 在众多的 NMR 新技术中,有一朵引人注目的奇葩——固体动态核极化(Dynamic Nuclear Polarization, DNP). 对含有顺磁中心的固体样品,它能够克服 NMR 灵敏度较低的缺陷,使 NMR 信号强度增加上百倍乃至上千倍. 许多用常规 NMR 无法研究的体系变为可以研究. 许多因耗时过多而不能进行的 NMR 实验变为可以进行. 因此,它的出现必然引起广泛的注意和兴趣.

1 什么是动态核极化

要弄清什么是动态核极化,还得从最基本的核磁共振现象说起. 我们知道,自旋量子数 I 不等于零的原子核,如 ^1H , ^{13}C 等,均具有核自旋磁矩. 在外加磁场 H_0 中,它们的磁矩将有 $2I+1$ 个取向,即塞曼分裂成 $2I+1$ 个能级,核的磁矩总是倾向于和 H_0 平行,以处于能量最低状态. 与此同时,热运动则倾向于在所有能级中粒子数平均分布. 两种相反的倾向使体系最后达到一种热平衡状态. 此时各能级上的粒子数服从玻耳兹曼分布,低能级上的粒子数比高能级上的略多一些, NMR 信号强度与高能级和

* 1994 年 8 月 22 日收到初稿, 1995 年 6 月 2 日收到修改稿.