

共振电离质谱学 (Resonance Ionization Spectroscopy, RIS) 是 80 年代发展起来的一个物理学新分支, 在此基础上发展起来的激光单原子探测 (Laser Single Atom Detection, LSAD) 技术是超微量探测技术的一大飞跃。它实现了探测灵敏度的理论极限, 即能够探测到一个原子(或分子)的存在, 而且能从电子结构运动层次上观察原子相互作用及变化的过程(扩散, 凝聚, 涨落, 解离, 催化……)。它在基础研究和应用基础研究中获得了极广泛的应用(如材料科学, 原子、分子物理, 化学, 地学, 凝聚态物理, 核物理, 医学, 资源科学, ……), 可能在一些学科领域中引起突破性的进展。

在 LSAD 技术的近期发展过程中, 共振电离质谱学和质谱学相结合的 RIMS (Resonance Ionization mass Spectroscopy) 是近代超微量探测分析方法中最新的也是最灵敏的一种 LSAD 技术。

1. RIMS 发展的历史

共振电离质谱学 (Resonance Ionization Spectroscopy, RIS) 首先是由美国的 G. S. Hurst 和前苏联的 V. S. Letokhov 等创立和发展起来的。共振电离的概念首先是在激光同位素分离的研究工作中得到重视, 1968 年出现在美国的 Oak Ridge 国家实验室的

C_2H_2 、 C_2H_4 和 $iSOC_4H_{10}$ 或 CO 等的混合气中明显地观察到 SQS-模式。从氦的激发态放出的光子已知的最大能量为 10eV (电子伏特), 这个能量比以上各种淬灭气体的电离电位都低, 其中 $iSOC_4H_{10}$ 的电离电位最低为 10.4eV。因此对这些淬灭气体的直接的光致电离过程不可能发生。

三、自淬灭流光在高能物理实验中的应用

在自淬灭流光模式下运行的气体探测器已广泛应用于高能物理实验中。

首先以塑料流光管形式开发利用 SQS-模式于高能物理实验的是意大利的佛拉斯卡蒂(1976)。其管子的直径为 2—3cm, 中心为 100 μ m 的粗阳极丝。他们建造了一个有 200 根塑料流光管的小型探测器, 用作正负电子贮存环 ADONE 上一个实验中的内探测器, 于 1978 年开始运行。

文献报告和法国的一个专利书中。1969 年 Letokhov 提出将两步共振光电离应用于同位素分离和痕量元素的检测。首次实验是 1971 年在前苏联科学院光谱研究所完成的 Rb 原子的两步共振光电离, 使用的是红宝石激光器。随后类似的实验在 Na、U、Ca 原子上实现。1975 年 Hurst 等使用 RIS 方法对 He (2^1S) 亚稳态(量子选择态)的布居进行了测量, 并首次实现了饱和电离。

由于光电离达到饱和比较困难, Ivonov 和 Letokhov 于 1975 年首先引入了场电离的思想。同年, 相应的两步里得堡态激发和场电离实验由 Ambartzumian 和 Dučas 等完成。随着饱和电离的理论和实验的进一步研究, 电离的效率逐渐接近 100%, 人们的注意力开始转向单原子的检测 (Single Atom Detection, SAD)。1975 年出现一本专利书, 1977 年由 Hurst 等首次在实验中检测到单个 Cs 原子的存在, 实现了单原子的探测。从此开辟了一个广阔的, 富有生气的应用领域。随后, 相应的分子的共振电离的研究也得到广泛的开展, 包括用于铀同位素分离的 UF_6 分子两步光电离的思想的提出。多步共振电离技术成为微量同位素和包含短寿命核原子的超精细结构研究的最灵敏的方法。

首次大规模应用流光管是 CERN 的 CHARM 探测器, 它使用了 20000 个截面为 1cm² 的铝管。

1980 年 Frascati-Milano-Torino-CERN 合作组建造 Mont Blanc 峰的质子衰变实验室, 完全采用了塑料流光管。其规模比 CHARM 探测器更大。使用了约 50000 根长 3.5 米的塑料流光管。管子的内壁涂石墨层, 中心阳极丝直径 100 μ m 的镀银钨-铜丝。塑料管截面为 9×9mm², 壁厚 1mm。8 个内室构成一个单元。

CERN 的大型正负电子对撞机 LEP 上的四个大型实验合作组, 其中三个组 (ALEPH, DELPHI 和 OPAL) 都采用了这种塑料流光管作为它们整个探测器的一个组成部分。

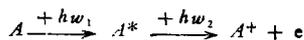
北京谱仪 (BES) 桶部簇射计数器使用了总计

(下转第 13 页)

1976年 Letokhov 等提出 RIS 与 MS (Mass Spectroscopy) 技术相结合构成“二维谱仪”,实现对 Z 和 A 的同时选择。首次实验在 H_2CO 分子的两步光电离中实现。激光技术和质谱技术应用于 RIS, 构成所谓的“二维谱学”(RIMS), 将 LSAD 的发展与应用推向一个更高的阶段。

2. RIMS 基本原理及其特点

原子(或分子)外层电子特征性能级结构为共振电离(RIS)奠定了物理基础。目标原子最外层电子吸收一个或多个光子达到共振激发,最后被电离,图1表示的是金(Au)原子的 RIS 过程。全过程可以简单表述为



RIS 过程包含下列三种主要电离方式,如图所示。

(1) 光电离。光电离指处于激发态原子吸收一个光子跃迁到电离阈以上的连续态而电离。它一般直接利用共振激发光束。由于光电离是非共振的,因而电离截面较小,对能量密度要求较高。

(2) 场电离。场电离指共振激发到 Rydberg 态的原子在脉冲电场作用下电离。它实现了共振激发的高选择性,同时又具有很高的电离效率。但是场电离仪器结构复杂,且可能存在 Stark 效应和较强的电磁波干扰。

(3) 自电离。原子通过自电离态电离,其电离截面可能比非共振光电离截面大 100—1000 倍,因而自电离既实现了高选择性、高效率的电离,又避免了使用大功率激光器和复杂的脉冲电场装置,它可以实现极高的探测灵敏度。原子的第一电离阈以上双电子的分立态与单电子的连续态的组态相互作用,导致了自电离现象。

被电离的离子进入质谱仪,进行质量数 A 的选择,最后为离子探测器接收、记录。

RIMS 有以下五个显著的特点,如表 1 所示。

(1) 高灵敏性。当激光能量通量 $\Phi \gg \Phi_{sat}$ 时(Φ_{sat} 为饱和激发电离能量通量),所有位于灵敏区待测原子几乎都能被电离,电离效率~100%。这种高灵敏性使得单个原子探测(SAD)成为可能,并可直接观测物质原子微结构。

(2) 高谱线分辨率。它决定于原子每步激发线宽。Doppler-free 双光子 RIS 方法可以消除 Doppler

表 1 RIMS 的显著特点

特性	理论极限
灵敏度	单个原子或分子
谱线分辨率	$10^9 - 10^{10} \text{ Hz}$
时间分辨率	$10^{-6} - 10^{-13} \text{ s}$
选择性	$10^{15} - 10^{20}$
普遍性	任何原子或分子

展宽,达到原子的最小的均匀线宽 Γ_{hom} 。

(3) 高的时间分辨率。决定于原子间态的弛豫时间,当原子的布居弛豫(population relaxation)所导致的展宽小于原子的均匀线宽时,时间分辨率为原子均匀线宽的倒数 $\frac{1}{\Gamma_{hom}}$ 。高的时间分辨率可以研究无碰撞条件下分子激发态的动力学过程。

(4) 极高的选择性。对于多步共振激发电离,总的选择性 S 是由相继各步的共振特性所确定的:

$$S = S_1 S_2 \dots S_n = 10^{15} - 10^{20}$$

由于 RIMS 引入了 RIS 与 MS 的结合,构成了对 Z, A 的两维选择,因而它具有极高的选择性,可以把本底降至可以忽略的水平。

(5) 广泛的适用性。目前的激光技术的发展,使得周期表上几乎所有元素都能被有效地共振激发电离。对于少数稀有气体元素如(He, Ne 等)第一激发态处于真空紫外,可以通过多光子激发或电子碰撞方法实现第一步激发,然后再由 RIS 方法电离,当然选择性电离效率都将下降。

3. RIMS 的应用前景

RIMS 应用背景在于它能实现目标原子的超痕量的检测,单原子探测技术的实现,为 RIMS 应用开辟了一个广阔的极有价值的应用领域。

(1) 超高选择性痕量元素分析和检测。这种超痕量探测技术甚至发展到“单个原子(分子)探测”的极限概念。实际上,它已能

将丰度仅为 10^{-17} 的长寿命的放射性同位素测量出来。这种技术在超纯材料科学,地质和资源科学,环境科学和医学等领域中获得了重要的应用。

(2) 高灵敏光谱学。它包括高里得堡态光谱学和自电离态光谱学。自电离态、Rydberg 态的研究对于研究电子组态相互作用、双电子激发的对关联作用具有重要的意义。研究处于激发态的原子或分子,自由

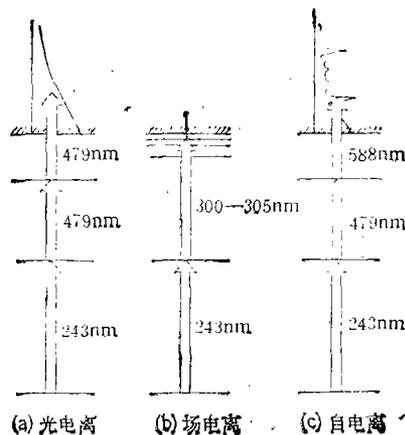


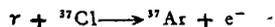
图 1 金的共振激发电离方式

基离子和其他种类粒子微量或瞬态形式的性质,可用 RIMS 技术测量处于激发态数目,测量这种激发态的光致电离截面。1982 年,多光子共振电离技术已经以相当好的分辨率测量了电子偶素(positronium)的 $1^1S, \rightarrow 2^1S$, 跃迁。对于严格地检验量子电动力学的理论来说,这个结果是很重要的。

(3) 核物理。RIMS 独有的高选择、高灵敏性可以用来测量原子的谱线的同位素移和超精细结构。进而研究核结构对这些物理量的影响,事实上,已经形成激光共振核物理这个新学科。RIMS 还可以用来监测核裂变产物或研究重元素在非常低压力下的反应。单个原子的灵敏度使检测奇异或不稳定核,同分异构体,微量同位素,放射性核等成为可能。甚至有人建议使用 RIMS 技术探测夸克。

(4) 化学。包括高激发态化学、态选择化学等,它突破了以前化学反应中的量子选择态的禁戒区,可以研究高激发态原子、分子化学反应动力学行为。由于激光单原子探测技术具有检测处于特定态中单原子或单分子的本领,使它在研究光致分解和化学反应时成为最有用的技术。这样的检测允许在反应物与分子或器壁进行碰撞或反应之前直接测量和分解这些反应产物。而这种测量不仅能使我们获悉这些产物的速度分布和角分布,而且也能使我们获悉产物中的内能分布。

(5) 现代物理中的应用。这种应用非常广泛有效,这里我们仅仅以太阳中微子探测为例说明。太阳中微子的重要性,在于它是检验太阳聚变过程的标准理论重要实验。而如今实验结果所探测到的中微子只有理论预言的三分之一,即存在所谓“太阳中微子失踪之谜”,这引起了物理学家浓厚兴趣。然而中微子探测是非常困难的,它与物质相互作用截面非常小,10,000 kg 物质一天只产生一个中微子反应事例。通常为下列反应:



因而反应产物 ${}^{37}\text{Ar}$ 将是非常少的,在 400,000 升 C_2Cl_4 中经过数月的太阳中微子俘获也大约只有五十个左右 ${}^{37}\text{Ar}$ 原子产生。无疑此时单原子探测技术对 Ar 原子检测将变得举足轻重了。

4. RIMS 的发展现状

(1) 国际现状。十几年来 RIS 的发展速度与应用领域扩展的规模都大大超出人们预料,给人们印象深刻的是从 1984 年第二届到 1990 年第五届国际 RIS 学术讨论会议期间,每年平均都有两、三百篇关于 RIS 的专题论文发表,而且已由前期主要是计划、设计与制造 RIS 研究装置阶段,进入到目前的主要装置都已运转工作,并在实验室规模进行各种不同领域的应用研究阶段,其间发表了不少令人鼓舞的成果。例如:

(a) 美国的原子科学公司使用 RIS-TOFMS 对地

球南北极地帽(Polar Caps)深部地下水进行 Kr 同位素比值的测量,以确定它的年代。在 10^{15} 个各种 Kr 同位素原子中精确地测出 1000 个 Kr 原子,实现了同位素比为 10^{12} 的选择探测。

(b) 使用喷射冷却(Nozzle Cooling)技术进行 RIS-TOFMS 分析,实现了对轻的、小的分子(如二甲苯)和大的复杂分子(如叶绿素和三肽分子)的精确测量(同质异能成份、锐谱线、生物结构分析等测量)。将 RIS 应用领域从原子世界扩展到复杂的分子世界,这是应用 RIS 的一个重大的、质的进展。

(c) 制造并在线(on line)监控包括有机金属化合物的各种超薄膜生长过程,成为包括超导薄膜的研制和新一代计算机所需新的集成技术在内的薄膜科学技术的有力手段。

(d) 直接将海洋中各种介质(水、淤泥、锰结核体等)内的超微量的铂族元素 Ru 含量测出来,测量灵敏度达到 10^{-12} ;从而使海洋学(包括海底资源勘查学)的发展进入一个新阶段。

因此,现在可以肯定地说,RIS 可能应用的领域很广也很深,它既可以用于许多基础科学领域,又可以在应用技术领域大显身手。最近两届 RIS 国际学术讨论会更进一步表明了这种发展的趋势与特点。

(2) 国内现状。清华大学于 1983 年以来,逐渐建立起一个初具规模的“激光单原子探测应用研究实验室”,装备了四套先进的大型研究装置,其中三套为电热原子化激光共振电离—飞行时间质谱系统(ETAL-RIS-TOFMS)和一套离子溅射原子化共振电离—飞行时间质谱系统(SIRI-TOFMS)。经过几年的努力,已经取得一系列的重要进展和技术成果。例如:

(a) 首次实现 mg 量级的地质样品中的微量元素金(Au)含量的直接测量,检测限为 $10^{-11}\text{g/ml}(\text{ppt})$ 。

(b) 实现了对金和铂族元素钨的共振激发外电场电离的高里得堡态的谱学测量,主量子数 $n > 60$ 。

(c) 对 Au、Ru 的自电离态进行了研究,在国际上首次发现了一些强的自电离态,这些自电离对实现饱和电离具有重要意义。

(d) 实现了铂族元素最难测量的 Ru 的痕量和各同位素的同时测量。

所有这些成果的技术指标都达到国际前沿水平,填补了国内 RIMS 研究的空白。基于 RIMS 方法,清华大学“激光核物理研究实验室”和“南极资源环境研究实验室”也正在建设之中。参考文献(略)

· 物理学家小故事 · 大自然不是工程师 方村

一位好奇者问爱因斯坦:“假如有人在您病危时问您的一生是成功还是失败,怎回答?”

爱因斯坦说:“无论病危或在此之前,我都对此问题漠不关心。大自然不是工程师或企业家。我自己不过是自然的一个极微小的部份。”