

同位素选择性的激光测量

Tom Whitaker

极灵敏的激光测量已见于大量的文献中^[1]。最近发展或提出了一些新技术,即利用高分辨激光来提高这些测量的同位素选择性。为了达到较高的同位素选择性,激光频率必须与特定的同位素共振,并且与其它同位素没有显著的重叠。这要求特定同位素和干扰同位素之间的光谱间隔既大于激光的频带宽度,也大于光谱线的宽度。同位素位移、同位素分裂和谱线加宽效应决定元素分析的同位素选择性。现在已经发展了两种同位素选择性的技术,适用于超灵敏测量:共振电离质谱法(RIMS)和光子组分析法(PBA)。

一、原子光谱中的同位素位移

决定一个原子的同位素位移有三种效应:标准质量效应、特殊质量效应和体积效应(即场效应)。

标准质量效应起因于有限的核质量,它是三种效应中容易计算的仅有的一种效应,它由下式给出:

$$\Delta\nu_m = \frac{m(A_1 - A_2)}{m_p A_1 A_2} \nu, \quad (1)$$

其中 $\Delta\nu_m$ 是同位素位移, ν 是跃迁频率, m/m_p 是电子对质子的质量比, A_1 和 A_2 分别为较轻同位素和较重同位素的质量数。

特殊质量效应也起因于有限的核质量,但是它与电子-电子相互作用有关,所以要进行理论计算比较困难。特殊质量效应可能比标准质量效应大一个数量级,它对核质量的函数依赖关系是一样的,但是它可以为正值或负值。标准质量效应和特殊质量效应均随着质量的增加而迅速减小。

体积效应起源于电子与核内的畸变电场(即非库仑场)的相互作用。对于较轻的原子,体积效应一般可以忽略。但是在重元素中对于涉及 s 电子的跃迁,体积效应变得很大;对于涉及 p_{1/2} 电子的跃迁,体积效应也变大;但变大的程度较小。图 1 表示典型的同位素位移与中子数之间的函数关系,并指出核体积效应在什么地方开始远远超过质量效应^[2]。

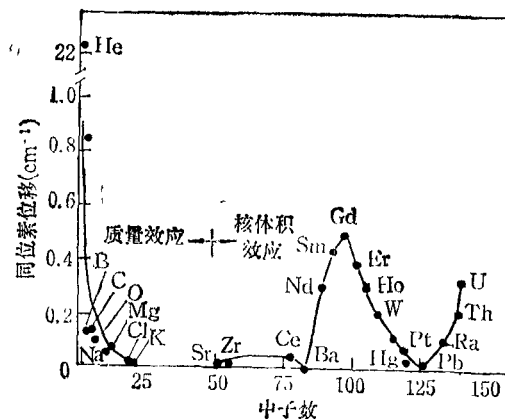


图 1 典型的同位素位移与中子数 N 的函数关系
(大约在 $N = 50$ 处,核体积效应开始远远超过质量效应)

就许多元素的同位素选择性而言,最重要的效应不是同位素位移,而是光谱线的超精细分裂。由于电子角动量(量子数为 J)与核自旋(量子数为 I)的相互作用而发生超精细分裂,超精细相互作用产生具有 $2J + 1$ 或 $2I + 1$ (取较小的那一个)个分量的多重线,这些分量用超精细量子数

$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$ (2) 来标志。 J 和 I 之间的耦合一般小于产生 J 的耦合。在这种情况下,每个超精细分量的位移

为

$$\Delta\nu_F = \frac{A'}{2}C + \frac{B'}{4} \times \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (3)$$

其中 $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$, A' 和 B' 分别称为磁偶极矩分裂常数和电四极矩分裂常数。(几种较小的效应具有与磁偶极矩项相同的形式,通常被包括在系数 A' 中。)

A' 和 B' 的数值往往是足够地大,致使一个或多个 F 分量位移到其它同位素峰以外,在其它同位素没有超精细分裂的情况下尤为如此。(具有偶数个质子 Z 和偶数个中子 N 的原子核的核自旋为零,所以没有超精细分裂。)具有不同核自旋的同位素的超精细分裂可能差别很大,这也能分隔开超精细多重线的一个或多个分量,以便实现选择性的激光激发。

二、线宽与同位素选择性

同位素分裂不但必须比激光带宽大,而且必须大于光谱线宽。最小光谱宽度最终取决于有关的两个能级的寿命,即

$$\Gamma_\nu = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (4)$$

其中 Γ_ν 是半极大半宽度 (HWHM), τ_1 和 τ_2 各为上能级和下能级的寿命。在文献中常常错误地给出分母系数为 2π , 而不是 4π , 这可能是因为碰撞产生一种类似形式的加宽,那里

$$\Gamma_\nu = 1/2\pi\tau_{\text{col}},$$

其中 τ_{col} 是碰撞之间的时间。(4) 式中由寿命限定的光谱宽度对线形的贡献是洛伦兹形的, 干扰同位素产生的尾部使可能的同位素选择性 S 受到下式的限制:

$$S = (\Delta\nu/\Gamma_\nu)^2 + 1, \quad (5)$$

上式中的 S 被定义为缩减因子, 如果某一干扰同位素离开被研究的同位素的频率间隔为 $\Delta\nu$, 则 S 因子将使该干扰同位素产生的贡献减少。

有好几种效应往往使被观测的跃迁的线宽加宽到超过由寿命限定的(4)式给出的线宽, 其中包括碰撞加宽、多普勒加宽及功率(即饱和)加宽。碰撞加宽一般为每兆几兆赫的量级, 在低气压实验中可以忽略, 但是如果涉及里德伯态的话, 碰撞加宽就会很大。多普勒加宽实际上是多普勒频移的叠加, 计算到一级近似的多普勒频移为

$$\Delta\nu_D = \nu(1 + V_z/c), \quad (6a)$$

其中 $\Delta\nu_D$ 是在激光束传播方向上具有速度分量 V_z 的一个原子的跃迁的多普勒位移频率 (V_z 可为正或负), ν 是跃迁的未位移的频率, c 是光速。对于质量数为 A 的原子, 在温度 T (绝对温度) 下由 V_z 的分布造成的多普勒加宽 (HWHM) 为

$$\Gamma_D = 3.58 \times 10^{-7} \nu (T/A)^{1/2}. \quad (6b)$$

对于中等质量原子中的可见波长的跃迁, 这相当于大约 1 GHz。对于大多数跃迁来说, 这大于同位素位移或超精细分裂, 这意味着, 为了达到同位素选择性, 常常需要一种方法来减少多普勒宽度。

功率加宽及饱和加宽是两个术语, 它们用于描写随着激光强度而增加的加宽(在文献中用这两个术语是不严格的)。例如, 如果激光强度大到足以使处于上能级的原子以大于辐射衰减速率或可以与之相比的速率电离, 则上能级的有效寿命变短, 并导致谱线加宽((4)式)。与强度有关的另一种效应是交流斯塔克分裂^[8], 在大多数单共振实验中观测不到实际的分裂, 交流斯塔克效应作为一种频移、对称加宽或非对称加宽出现, 取决于测量的条件。

一般地讨论交流斯塔克效应的大小超出了本文的范围。然而在一个二能级系统中达到稳态条件(即连续波激光激发)的情况下, 我们可以准确地预言饱和加宽的 HWHM 即 Γ'_ν , 计算公式为

$$\Gamma'_\nu = \Gamma_\nu (1 + 2I_1/I_{\text{sat}})^{1/2}, \quad (7a)$$

其中 I_1 是激光强度, I_{sat} 是饱和强度,

$$I_{\text{sat}} = 8\pi^2 \Gamma_\nu \hbar / 3\lambda^3, \quad (7b)$$

其中 λ 是跃迁波长, 光泵效应已被忽略。有时

I_{sat} 被定义为(7b)式中的值的 1/2, 这样(7a)中的因子 2 应该去掉。(7b)式的定义是受激发射等于自发发射时的强度。求出(7b)式的值后可知, 当窄带激光被用于允许跃迁的无多普勒加宽和可见波长激发的时候, I_{sat} 为每平方米 10mW 的量级。在同位素选择性的元素分析中, 为了提高灵敏度要求激光功率高, 而为了减小谱线加宽和增大选择性却又要求激光功率低, 显然, 实际所用的激光功率常常必须是二者的折衷。

三、共振电离质谱法

质谱法本质上就是质量比测量。然而在某些情况下, 来自于同质异位素或丰度更大的邻近质量的干扰会妨碍被测质量的测定。一个重要的例子是, 在存在数量多出大约 10^{13} 倍的 ^{88}Sr 中分析 ^{90}Sr 的相对量^[4]。在任何常规的质谱仪中, ^{88}Sr 产生的尾部将完全掩盖掉 ^{90}Sr 峰。在存在一个很大的邻近峰的情况下, 改进质谱仪分辨率(称为仪器的丰度灵敏度)的一种方法是, 用同位素选择性的共振电离谱(RIS)取代质谱仪中非特定的电离。RIS 是一种激光技术, 就是把激光频率调谐到原子(或分子)中的某一个共振频率, 以实现选择性的电离, 这样就能使电离速率增大到超过非共振光致电离好几个数量级^[5]。在 RIS 中, 最后一步电离通常是由(同样的激光器或不同的激光器产生的)光子完成的, 但是更一般地也可能由碰撞^[6]、电场^[7]或其他方法完成。如果把 RIS 与一个质谱仪结合起来, 就叫做共振电离质谱法(RIMS)。

四、脉冲激光 RIMS

脉冲激光器已被用于大多数 RIMS 实验中, 因为脉冲激光器可产生高峰功率, 能有效地电离激发态原子。在这些实验中可见或紫外波段的脉冲激光一般被用来泵浦一个染料激光器, 但是这些脉冲激光泵浦的染料激光器的带宽通常为好几京赫兹或更大, 这样的带宽太宽

了, 在大多数情况下甚至不能分辨开多普勒极限峰。脉冲放大一束高分辨的连续波激光可以获得好得多的分辨率。图 2 表示这样一个系统的简图, 它能产生具有接近于变换极限带宽(即 HWHM 带宽为 $1/4 \pi \tau_f$, τ_f 是激光脉冲的脉宽)的高峰功率。

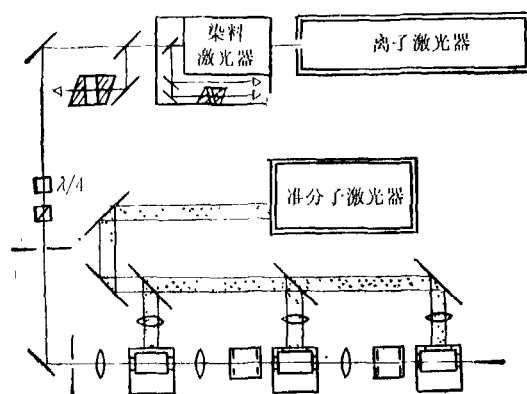


图 2 用于高分辨率、高峰功率研究的脉冲放大连续波激光器的简图

(在三步脉冲放大的每两步之间有小单色仪, 以减少放大的自发发射)

在脉冲激光 RIMS 测量中, 利用双光子共振可以把多普勒加宽消除到一级。氘和氦的双光子共振三光子电离^[8]就是一例。在这些实验中激光被调谐到双光子允许跃迁的能量的一半, 光束被引导通过电离室, 然后被向后反射而形成相向传播的光束。原子必须同时吸收两个光子才到达上能级, 当相向传播的光子被吸收时, 多普勒位移频率 ν_{D1} 和 ν_{D2} 之和为

$$\nu_{D1} + \nu_{D2} = \nu_1(1 + V_z/c) + \nu_2(1 - V_z/c). \quad (8)$$

如果 $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, 则频率位移抵消, 其和变成恰好等于 2ν , 所以对于任何 V_z , 多普勒加宽被消除(到一级), 整个速度分布都能吸收光子。

图 3 表示用这种方法获得的氘的光谱, 多普勒抵消的尖峰叠加在一个宽背底上, 这个背底代表当同方向传播的两个光子被吸收时造成的多普勒加宽成分。对于 $\Delta J = 0$ 跃迁, 利用圆偏振光可以消除这个背底, 这时每个光子带有一个角动量量子, 所以不可能从同一方向吸

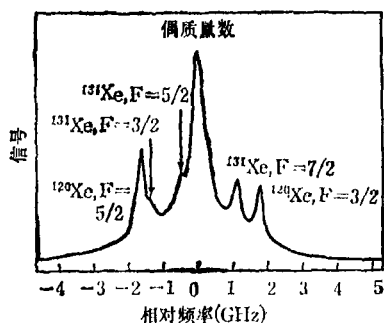


图3 氙的 $J=2$ 态在 1280 Å 处的消除多普勒加宽和双光子共振三光子电离光谱(见文献[8])。可以明显地看到一个多普勒加宽的背底

收两个光子,但是吸收相向传播的两个光子(在实验室坐标中具有相反的旋转方向)则是允许的。消除背底的另一种方法是用两个稍微不同的激光频率,使 $(\nu_1 + \nu_2)$ 被吸收,而 $2\nu_1$ 和 $2\nu_2$ 在多普勒加宽的包络线以外,不能被吸收。这种方法导致一个小的残余多普勒加宽,因为 ν_1 不是严格等于 ν_2 。

同时进行的双光子过程所要求的高峰功率会引起一些问题。其他同位素的非共振多光子电离会产生有害的干扰;前面讨论的与强度有关的加宽效应会成为一个严重的问题;高效的电离和极短的激光脉冲宽度还会产生空间电荷效应,那将限制总的 RIMS 过程的灵敏度;最后,脉冲激光很低的占空比会限制对于小样品的绝对灵敏度,除非样品以与激光同步的脉冲方式被汽化。尽管有这些限制,在许多情况下脉冲激光仍然比连续波激光能更好地适用于同位素选择性的 RIMS,尤其是在需要紫外波长或非线性过程的时候。同位素选择性的脉冲激光 RIMS 和 RIS 测量已经在贵金属同位素测量^[8]中,最近又在铍的测量^[9]中获得成功。

五、连续波激光 RIMS

商品单频连续波光器的带宽 $<1\text{ MHz}$, 实际上比允许电子跃迁的寿命极限宽度还窄。但是直到最近为止,连续波激光器并未用于 RIMS 实验中,部分原因是激光器波长的限制,还因为连续波激光的低功率被认为不足以有效

地电离激发态的原子。不久前人们在一个关于铯的 RIMS 实验中使用了一台宽带的连续波激光器^[10],在只含有 10^8 个 ^{173}Lu 原子的一个样品中测量 $^{173}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ 的比值,但是这个同位素比值在质谱仪分辨能力的范围以内,在电离阶段的同位素分辨实验中是既不需要,也达不到的。最近人们在 Lu 同位素的多普勒极限的 RIMS 测量中用了一台高分辨的连续波激光器^[11],在这些单色的实验中,多普勒加宽和功率加宽限制了电离的同位素选择性。利用一种多频率的双共振过程可以大大减少这些麻烦。

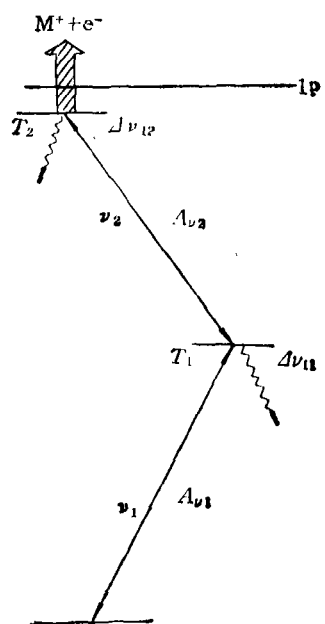


图4 cwDRIMS 过程的简图

[单频染料激光被用于束缚态-束缚态跃迁,然后用一束高功率红外激光把激发态原子激发到电离势(IP)以上]

最近报道了钡的连续波双共振电离质谱法(cwDRIMS)^[12]。图4为一般的能级图,它有助于解释 cwDRIMS 过程。如图4中的箭头所示,两束高分辨的染料激光相继通过两步共振,激发态原子可以被高功率的 Nd:YAG 激光和 CO_2 激光电离,也可以用电场的方法或其他方法电离。到目前为止,已在准直得很好的原子束上做了实验,所以几乎是无多普勒加宽的。然而利用相向传播的光束可产生消多普勒加宽的结果(见(8)式),而不需要准直的原子束。

图 5 说明用 cwDRIMS 可以获得的同位素选择性.保持第一个染料激光频率离 $^1P_1 \rightleftharpoons ^1S_0$ 共振有一个固定的偏离值,同时扫描第二个染料激光频率(相应于图 4 中上部的束缚态-束缚态跃迁),得到的 Ba 的 $6s7d^3D_2$ 态的电离谱就是图 5(a).如果把第二个染料激光频率固定在 ^{137}Ba 的 $F = 7/2$ 的超精细分量上,则产生的离子的质谱给出图 5(b)所示的结果. 质量数为 138 的钡的主要同位素(自然丰度为 71.7%)几

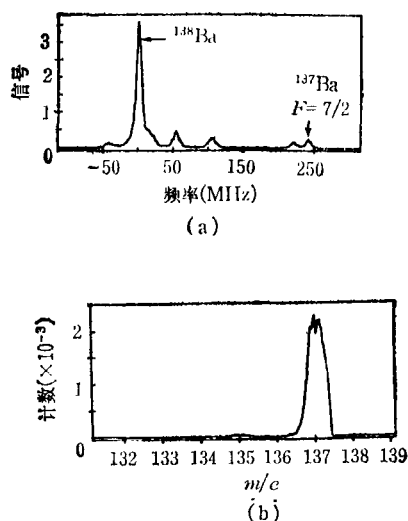


图 5

- (a) 钡的 $6s7d^3D_2$ 态的同位素分裂;
(b) 当激光被调谐到 (a) 中的 ^{137}Ba 峰时记录下来的质谱

[将质量数为 137 的同位素选择性与钡的标准同位素丰度作比较(质量数 130—0.1%,质量数 132—0.1%,质量数 134—2.42%,质量数 135—6.59%,质量数 136—7.81%,质量数 137—11.32%,质量数 138—71.66%)]

乎完全被抑制了,而质量数为 137 的次要同位素(自然丰度为 11.3%)被大大地增强了.在这些实验中, ^{137}Ba 对 ^{138}Ba 的同位素选择性大约是 800,此值约为理论极限之三倍(出现这个差异的原因是频率漂移,最近已作了修正^[31]).第一个激光频率的偏离被保持在能避免产生谱线加宽效应的范围内,所以同位素选择性是上能级的间距和线宽的函数.

小心控制激光强度以防谱线加宽和完全共振激发,甚至能提供更惊人的选择性.图 6 表

示一个共振增强的同时双光子过程(例如,产生图 5b 中数据的过程)和一个双共振相继激发之间的差别.在图 6 中双共振光谱的尾部下降得比同时双光子过程的洛仑兹形尾部快得多.如果同位素间隔大于多普勒宽度,则双共振过程的有效选择性大致上是两步共振激发各自的选择性的乘积.这种步进过程的唯一缺点是,它探测的是具有特定速度的原子群,而不是全部原子,所以降低了灵敏度.

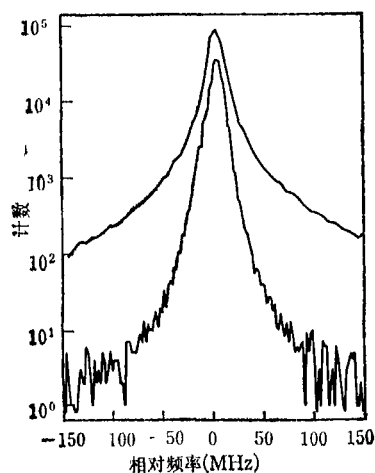


图 6 第一个激光频率有偏离时得到的双光子共振电离(上曲线)和在没有频率偏离并降低强度的情况下得到的双共振电离(下曲线)作比较

在这些实验中,电离效率估计为 10^{-4} ,把原子激发到更高的里德伯态,有可能大大地提高电离效率,其原因有三个:第一,电离可以由 CO_2 激光来完成,它的每瓦光子数是 Nd:YAG 激光的 10 倍;第二,里德伯态较长的寿命将增加原子处于可电离态的时间;第三,里德伯态是密集的,这样就有可能选择光致电离截面最佳的一个态.这些因素应该使与激光频率共振的所有原子的电离效率接近于 1.

为找出 cwDRIMS 的最佳激发途径所需要的各个参数,可通过 cwDRIMS 实验来确定.同位素位移和同位素分裂 $\Delta\nu$ 很容易测量.由于用质谱仪能在一个时刻记录一个同位素的光谱,因此辨认光谱就简化了.各个态的寿命 τ 可以按(4)式,由用低强度激光从原子束测得的

线宽来确定。双共振过程独一无二的的能力是能够通过测量交流斯塔克分裂来确定绝对跃迁几率。如果一束强激光与图 4 中的一个跃迁共振,同时一束弱激光扫描过另一个跃迁,那么交流斯塔克分裂是对称的,并等于第一个跃迁的 Rabi 频率 ν_R 。如果高功率激光的强度 I_1 已知,则爱因斯坦自发发射系数的跃迁几率为

$$A_{\nu} = \frac{8\pi^3 h c \nu_R^2}{3 \times 10^7 \lambda^3 I_1}, \quad (9)$$

式中 I_1 以 W/cm^2 为单位。

六、光子组分析法

光子组分析法(PBA)是探测单原子在原子通过一个激光束时产生的几个荧光光子的一种方法^[14]。PBA 要求有一个很好的二能级系统,以便在原子被激光激发的时候以辐射方式返回到基态。对于一个允许的原子跃迁,在一个原子穿越一个 2mm 直径的激光束时,这个循环可以重复几百次。即便光子计数效率只有百分之几,当一个原子处于激光束之中时也可探测到一“组”光子。这能导致高灵敏的测量,能极有效地抑制来自背底噪声或邻近共振的干扰^[15]。如果将我们考察信号的泊松分布与一个典型的散射光背底的泊松分布进行对比,就很容易理解干扰被抑制的问题。泊松分布为

$$P(m, a) = \frac{a^m \exp(-a)}{m!}, \quad (10)$$

其中 $P(m, a)$ 是在一个给定的间隔中发生 m 个(多重性)事件的几率,其平均值为 a 。例如,假如在一个原子通过激光束的 $5\mu\text{s}$ 渡越时间内平均探测到 5 个光子,则探测到 5 个或更多个光子的光子组的几率为 0.644,这意味着如果我们只计及在 $5\mu\text{s}$ 期间内发生 5 个或更多个光子倍增事件的次数,我们将探测到通过光束的待测原子的 64%。假如背底是以每秒 10^4 个计数,则 a 为 5×10^{-2} (在 $5\mu\text{s}$ 的窗口中),对所有的 $m \geq 5$ 求和,给出 $P = 2.5 \times 10^{-7}$,这相当于在每秒 1 个原子(通过光束的待测原子中有 64% 被计数)的情况下信噪比为 260。图 7 说明,即

便在被探测光子平均数较低的情况下, PBA 也改善了信噪比。在那种情况下, $m \geq 4$, a 仅为 2.3, 这时背底上的实际信号稍有降低(如果我们考虑到每个组计数代表至少有 4 个探测到的光子,则降低到大约 1/4),但是改善了的信噪比仍然可以分辨出一个次峰(^{86}Sr 同位素),它在总荧光光谱中是看不出来的。

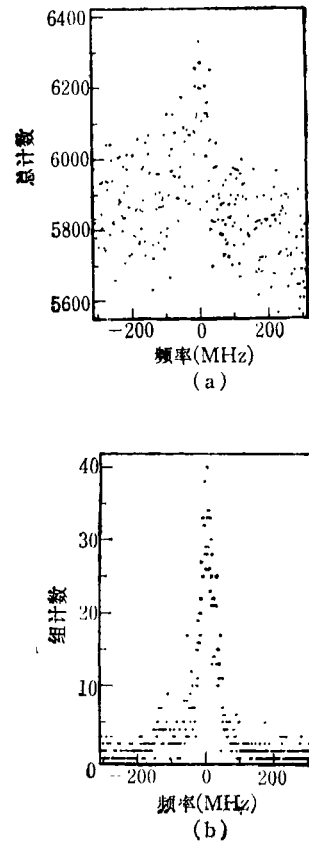


图 7 对于铯的 $5s5p \ ^1P_1 \rightleftharpoons 5s^2 \ ^1S_0$ 跃迁,
(a) 同时地记录的荧光光谱和 (b) 对所有 $m \geq 4$ 的光子组光谱。主峰是 ^{85}Sr

上面说明了 PBA 能抑制背底散射, 同样道理 PBA 也能消除邻近荧光线的尾部, 因为荧光光子平均数正比于洛仑兹线形, 在远离线中心时, 平均光子数变得越来越小。这种尾部消除技术也能用于改进稀有同位素的分析, 稀有同位素的荧光光谱通常被相同元素的丰度更大的同位素产生的信号淹没。

^{85}Kr 是一个很好的例子, 它是放射性的, 是危害健康的一种潜在的公害。然而微量的 ^{85}Kr (下转第 208 页)