

Rydberg Cs 原子与 CCl_4 分子的 碰撞电离特性^{*}

龚顺生 刘炳模 王嘉珉 顾思洪 戴作跃 李白文

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071)

摘要 利用原子分子交叉束装置进行了 Rydberg 铯原子与四氯化碳分子碰撞电离的实验研究, 发现在铯原子主量子数 $n=30 \sim 50$ 的范围内, 其碰撞电离速率常数不符合准自由电子模型的预期, 并对此进行了初步的分析讨论。

关键词 碰撞电离 Rydberg 原子 电负性分子

Rydberg 原子由于具有很大的价电子轨道, 很低的束缚能量和很长的激发态寿命而对碰撞作用十分敏感, 因此多年来对 Rydberg 原子碰撞特性的研究一直是原子动力学过程研究的一个重要方面^[1]. 在为数众多的 Rydberg 原子碰撞过程中, Rydberg 原子与电负性分子的碰撞, 即

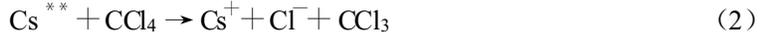


属电荷转移型碰撞. 从 Rydberg 原子的角度讲, 此类碰撞是一个碰撞电离过程; 而从分子的角度讲, 则是一种低能量电子(Rydberg 电子)向分子附着(attachment)的过程. 而且, (1)式所示的碰撞过程还可分为两种情况: 一种是分子在碰撞过程中不改变其结构而仅产生电子的附着, 我们称之为附着性电荷转移过程; 另一种是分子在碰撞过程中不仅附着电子, 而且产生分子的解离, 我们称之为解离性电荷转移过程. 由此可见, (1)式所示的碰撞包含着许多重要的原子分子相互作用信息.

通常认为, (1)式所示的碰撞可以用所谓“准自由电子模型”来描述^[2]. 按照这种理论, Rydberg 原子和分子的碰撞过程可等效为一个自由电子与分子的碰撞, 在碰撞中, Rydberg 原子的原子实(core)可以看成是一个旁观者, 其在碰撞过程中的作用可以忽略. 如果这种理论成立, 我们就可以用 Rydberg 原子与原子、分子的碰撞来模拟低能电子与原子、分子的碰撞, 从而为实验上系统地研究低能电子的散射过程提供了一条有效途径, 这就更增加了人们对(1)式所示碰撞过程研究的兴趣. 然而, 进一步的研究表明, 准自由电子模型的成立是有条件的, 也就是说 Rydberg 原子的原子实在碰撞过程中有时也起着不可忽视的作用^[3].

为了考察 Rydberg 原子的原子实对上述碰撞过程的影响, 我们选用具有较大量子亏损和精细相互作用的铯原子和四氯化碳分子(CCl_4)的碰撞进行研究. 选用 CCl_4 分子一方面是因

为它具有较强的电负性,因而具有较大的低能电子附着碰撞截面;另一方面,其碰撞过程



属解离性电荷转移机制,即碰撞中可能存在着更为复杂的动力学过程.

1 实验

本实验在扩散式原子分子交叉束装置中进行,其原理结构示于图 1,水平方向的铯原子束用直接加热式原子炉经 CsCl 和 CaH_2 反应产生;垂直方向的四氯化碳分子束由配气系统经多孔毛细管喷射产生.铯原子束和四氯化碳分子束在相互作用区垂直交叉碰撞,作用区的上下方各置有一块相互平行的圆形平板电极,两电极间距约 9 mm,上下板中心均开有 $\phi 25$ mm 的圆孔并用金属栅网覆盖,以分别让四氯化碳分子和碰撞产物离子通过. Rydberg 铯原子的产生由两束脉冲激光的分步激发实现,即

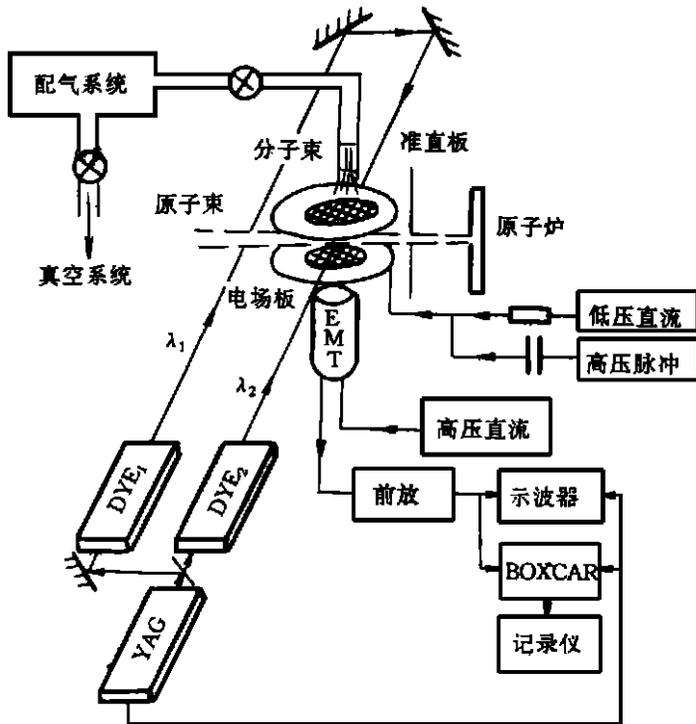
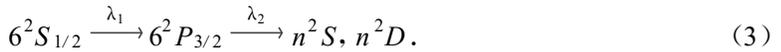


图 1 实验装置

这两束脉冲激光束由一台 YAG 激光器同时泵浦两台脉冲染料激光器得到.其中第一级激光 ($\lambda_1 = 852.1$ nm) 由 YAG 激光器的二倍频光 (532 nm) 泵浦红外染料 LD867 产生;第二级激光 ($\lambda_2 \approx 510.0$ nm) 由 YAG 激光器的三倍频光 (355 nm) 泵浦 C500 染料产生.两束激光相向行进,并在作用区的中心与原子束及分子束相互垂直交叉,通过改变第二级激光波长而将原子束中的基态铯原子经(3)式所示途径激发到所需的 Rydberg 态.实验时,必须采用适当方法将第一级激光的波长准确地调整到铯原子 D_2 光谱线的共振波长,同时还必须使第二级激光相对

于第一级激光有 3~5 ns 的延时, 以保证分步激发的有效进行.

Rydberg 铯原子在作用区中心与四氯化碳分子碰撞, 按(2)式所产生的 Cs^+ 或 Cl^- 离子均可由置于电极板下的通道式电子倍增器检测. 在本实验中, 安排接收 Cs^+ 离子的形式, 即在电极板间加上一个上正下负的微弱直流电场 ($< 5 \text{ V/cm}$), 将碰撞产生的 Cs^+ 离子向下推出作用区, 并使其一路加速飞向电子倍增器. 电子倍增器的输出信号经 Boxcar 积分器采样处理, 最后由 $x-y$ 记录仪记录.

本实验中各步骤的时序如图 2 所示. 在采集 Rydberg 原子碰撞电离信号时, 必须使 Boxcar 积分器的采样门相对两束激光有 1~3 μs 的延时 (如图 2(c) 所示), 这是为了留出必要的原子分子碰撞相互作用时间, 使采集到的离子信号主要来自碰撞电离过程; 而在采集铯原子 Rydberg 态集居信号时, 电脉冲高压的加入必须在激光脉冲后约 0.5 μs 以内, 相应的 Boxcar 积分器的采样门也要提前 (如图 2(d), (e) 所示), 使采集到的离子信号主要来自 Rydberg 铯原子的场电离过程.

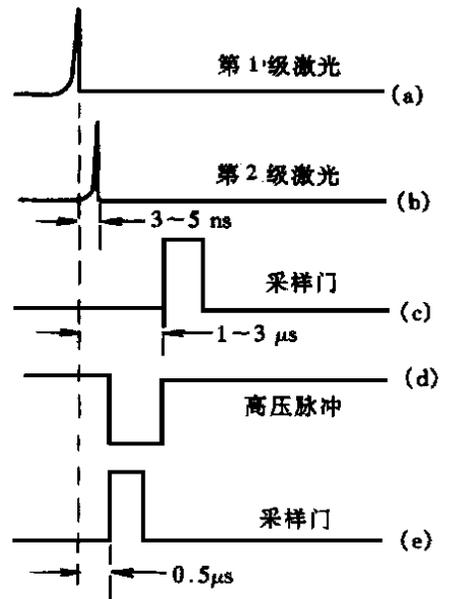


图 2 本实验时序图

2 结果及讨论

本实验所得到的典型原始碰撞电离谱示如图 3(a). 获得此谱图时, 需在已开启铯原子束

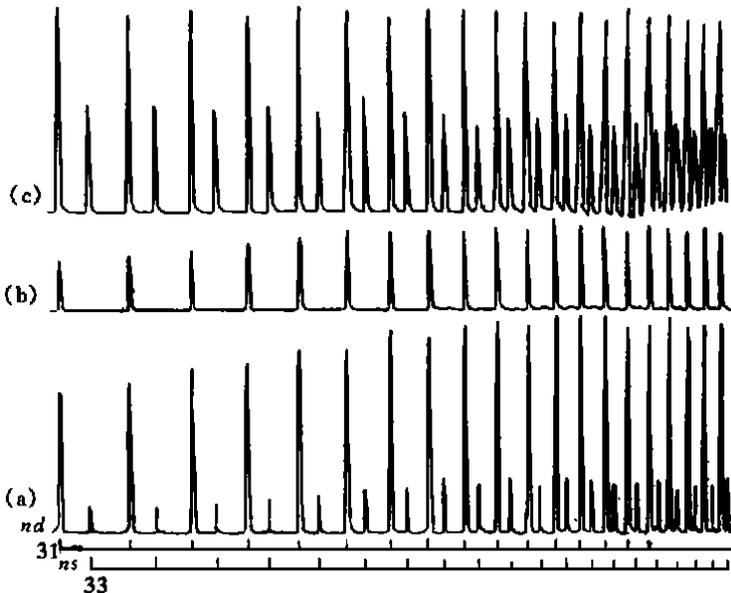


图 3 实验结果

(a) Cs 原子与 CCl_4 碰撞电离信号, (b) Cs 原子 n^2s , n^2d 光电离信号, (c) Cs 原子 n^2s , n^2d 场电离信号

的条件下, 将作用区的真空度抽到 $\sim 1 \times 10^{-4}$ Pa, 然后开启四氯化碳分子束, 使作用区的真空度下降到 $\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa, 并在此压力下达成动态平衡. 原子束中的基态铯原子按(3)式所示途径由两束激光激发, 其中第二束激光波长处于扫描状态($\lambda_2 \sim 512.2 \text{ nm} \rightarrow 509.5 \text{ nm}$), 以顺序集居铯原子的各个 Rydberg 态, 与此同时, Rydberg 铯原子与四氯化碳分子碰撞产生的 Cs^+ 离子被检测. 我们称此谱图为“原始碰撞电离谱图”是因为: 其中尚包含着其他电离机制所产生的离子信号, 而且铯原子各 Rydberg 态的相对集居数也未考虑. 因此它不能准确反映 Rydberg 铯原子被四氯化碳分子碰撞电离的特征.

为此, 我们又测量了图 3(b)和(c)所示的光电离谱和场电离谱. 在获得图 3(b)所示谱图时, 实验条件和获取图 3(a)谱图时相似, 但要将四氯化碳分子束关闭并将作用区的本底真空重新抽到 $\sim 1 \times 10^{-4}$ Pa. 这样得到的信号主要来自 Rydberg 铯原子被两束激光中的第三光子的光电离, 也可能包含有部分由周围环境的热辐射电离和作用区本底真空的碰撞电离. 而在获得图 3(c)所示谱图时, 需在获取图 3(b)谱图的条件再加上高压场电离脉冲, 并将 Boxcar 采样门相应提前. 由于电场电离对于所有 Rydberg 态原子有相同的电离效率, 使场电离谱可以直接反映各 Rydberg 铯原子在碰撞前的集居数分布情况^[4].

为获得能准确反映铯原子 Rydberg 态与四氯化碳分子碰撞电离特性的谱图, 我们将图 3 所示谱图作了如下处理: 先从图 3(a)谱图中扣除图 3(b)谱图的其他电离机制的贡献, 再将所得结果用图 3(c)谱图的铯原子 Rydberg 态初始集居分布进行归一化处理. 最后所得的图谱就表示纯粹由(2)式所示碰撞过程导致的铯离子信号的强度分布, 因而也就直接反映了铯原子各 Rydberg 态与四氯化碳分子碰撞电离速率常数的相对分布. 由此图谱可以得到铯原子 $n^2 d$, $n^2 s$ Rydberg 态的相对碰撞电离速率常数及其比值($n^2 d / (n+2)^2 s$)随主量子数 n 的变化, 其

结果如图 4 所示. 图中给出的误差限主要取自于激光强度和原子束强度改变导致的电离谱强度起伏的统计平均值.

从图 4 可以看出, 在本实验所涉及的主量子数范围内 ($n = 30 \sim 50$), 铯原子 $n^2 d$, $n^2 s$ Rydberg 态与四氯化碳分子的碰撞电离速率常数仍与 n 有关, 且在相同的 n 中 d 态的碰撞电离速率常数比 s 态要大, 其比值 $n^2 d / (n+2)^2 s$ 随 n 的减小而增大. 这些特征都明显地偏离准自由电子模型理论所预期的结果. 按照准自由电子模型理论, 在 n 较大(如 $n > 30$)的条件下, Rydberg 原子与分子的碰撞可等效为在远离原子实处 Rydberg 电子与分子的相互作用, 因此其碰撞电离速率常数应与主量子数 n 无关, 更应与角量子数 l (即 s, p, d 等态)无关. 已有不少 Rydberg 原子与分子的碰撞实验研究证实了准自由电子模型理论所

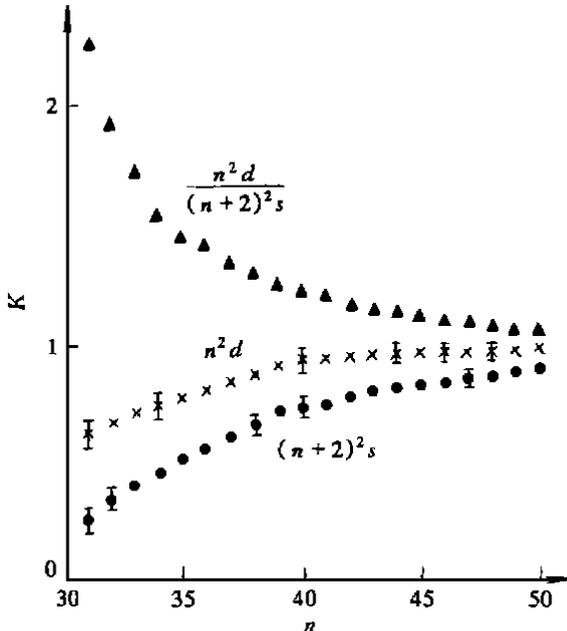


图 4 Cs 原子 $n^2 d$ 态和 $(n+2)^2 s$ 态相对碰撞电离速率常数(令 $50 d$ 为 1)及其比值 $n^2 d / (n+2)^2 s$ 随 n 的变化

预期的这些结果^[5,6]。而本实验与以往实验所不同的是,我们选用的研究对象是铯原子。就我们所知,在本研究之前仅有的一篇关于铯原子碰撞电离的实验也报道了与准自由电子模型理论不符的结果^[3],但该工作是在铯原子与六氟化硫和四氯化碳混合物碰撞时,从与两种分子碰撞的相对碰撞速率常数的比值推出上述结果的。并且该实验研究的主量子数范围为 $n=40$ 以下,检测对象是 Cl^- 离子。本研究则是在更高的主量子数范围内,通过检测 Cs^+ 离子直接研究(2)式所示碰撞过程的重要特征。从本研究 and 已有研究结果的相互比较和印证可以看出,(2)式所示碰撞过程在 $n=30\sim 50$ 范围内仍不符合准自由电子模型的原因主要在铯原子结构和(2)式所示碰撞过程的特殊性两个方面。

和其他大多数已广泛研究过的原子相比,铯原子的最大特点是具有更大的量子亏损值,对 s 态而言,其 $\delta\approx 4.06$;对 d 态而言,其 $\delta\approx 2.47$ 。按准自由电子模型理论,Rydberg 原子与分子的碰撞虽然具有很大的碰撞截面,但当主量子数 n 较大时,Rydberg 电子的运动轨道半径的平均值将大大地超过 Rydberg 电子与分子的相互作用距离,这样就可将 Rydberg 原子与分子的碰撞等效为 Rydberg 电子与分子的独立相互作用,而将原子实的影响忽略。但对于量子亏损很大的态(对于特定种类的原子,为角量子数 l 比较小的态),其电子运动轨道对原子实有很强的极化和贯穿作用。对于这样的 Rydberg 电子与分子的相互作用,我们就不再能认为总是发生在离原子实很远的地方,相反应计及原子实对这一相互作用过程的影响。由于 Rydberg 电子与电负性分子的相互作用最终是电子被分子附着而形成负的分子离子(即 Cl^-),而原子实本身是一个正的原子离子(即 Cs^+),因此核心的影响主要表现为正负离子间的 Coulomb 相互作用而导致的中和效应,其结果是使业已电离的原子又被复合,从而使实验测得的碰撞电离速率常数降低。事实上,这一现象并非铯原子所特有,在所有被研究过的原子中都发现过碰撞电离速率随 n 降低的现象,但这一现象都发生在 $n<30$ 的范围。而铯原子与四氯化碳分子的碰撞呈现与此不同的结果,我们认为这一方面是因为铯原子的量子亏损更大,另一方面则与(2)式所示碰撞电离过程的特点有关。如前所述,(2)式所示碰撞过程是一种分子解离性碰撞电离过程,其碰撞的最终产物不是两体而是三体,即除 Cs^+ , Cl^- 两种离子外,尚有一中性分子 CCl_3 。由于第三体的出现,使得碰撞后正负离子的能量可由这第三者带走,从而大大增加了正负离子的复合几率,减少了(2)式所示碰撞电离的速率常数。显然, n 越小,或在相同 n 下 l 越小,这种复合几率越大。这就是本实验所得到的结果。从图4还可以看出,虽然在实验范围内($n=30\sim 50$), (2)式所示的碰撞电离过程偏离了准自由电子模型的预期,但从图中曲线的趋势可以看出,在更大的 n 下(如 $n>50$), s 和 d 态的碰撞电离速率常数趋于相同并且与 n 无关。这说明,对于(2)式所示的碰撞电离过程,只有在更大的 n 下才能用准自由电子模型来描述。

3 结论

在 Rydberg 铯原子与四氯化碳分子的碰撞电离实验研究中,得到了如下结果:在主量子数 $n=30\sim 50$ 范围内,相对碰撞电离速率常数随 n 的减小而降低,在相同 n 下, s 态的碰撞电离速率小于 d 态。此结果与准自由电子模型理论的预期不符。只有在更大的 n 下,各态的碰撞电离速率常数才趋于相同且与主量子数无关,从而与准自由电子模型的预期相符。对于不符合准自由电子模型理论预期的原因,我们初步认为是由铯原子较大的量子亏损导致较强的电

子轨道对原子实的极化贯穿效应, 以及解离型碰撞电离过程中第三体出现导致的复合增强效应所造成. 我们认为, 对于这一复杂过程的进一步确认, 需要对 Rydberg 铯原子的碰撞电离过程进行更深入的实验和理论研究.

参 考 文 献

- 1 Stebbings R F, Duning F B. Rydberg States of Atoms and Molecules. New York; Cambridge University Press. 1983
- 2 Matsuzawa H. The theoretical studies of collisions of Rydberg atoms with molecules. In: Rydberg State of Atoms and Molecules. New York; Cambridge University Press. 1983. 267
- 3 Carman H S, Klotz C E, Compton R N. Observation l -dependent rate constants for ion production in Rydberg electron transfer reactions. Chemical Physics. 1989, 90; 2580
- 4 Gu S H, Gong S S, Liu B M, et al. Study of two-photo transition probability of Cs Rydberg states by field ionization. Optics Communications. 1995, 122; 28
- 5 Harth K, Ruf M W, Hotop H. Electron transfer from laser excited Rydberg atoms to molecules. Absolute rate constants at low and intermediate principle quantum numbers. Z Phys D. 1989, 14; 149
- 6 Ling X, Lindsay B G, Smith K A, et al. Rydberg atom collisions with SF₆ and CCl₄ at very high n . Phys Rev A. 1992, 45; 242