

分子超激发态结构的理论研究: F₂ 离子对解离效率谱研究*

张卫华¹ 莫宇翔¹ 李家明^{2,1}

(1 清华大学物理系 原子分子纳米科学教育部重点实验室 北京 100084)

(2 上海交通大学物理系 上海 200230)

摘要 在量子数亏损理论框架下,利用多重散射自洽场方法和 Feynman 传播子算法研究了高分辨的 F₂ 分子超激发态结构,该超激发态能够解离为正负离子对 F⁺(³P_{2,1,0}) + F⁻(¹S₀). 理论分析能够清楚地标识其振动分辨谱,并很好地与实验测量符合. 文章还阐述了发展分子超激发态结构研究的前景.

关键词 量子数亏损理论, 超激发态, F₂ 分子

The theoretical study of molecular super-excited state : The study of the photofragment yield spectrum for F⁻ from the F₂ ion-pair production

ZHANG Wei-Hua¹ MO Yu-Xiang¹ LI Jia-Ming^{2,1}

(1 The Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanosciences of the Ministry of Education ,
Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(2 Department of Physics , Shanghai Jiao Tong University , Shanghai 200030 , China)

Abstract In the framework of the quantum defect theory , we have studied the photofragment yield spectrum for F⁻ from the F₂ ion-pair production with the multiple-scattering self-consistent field method and the theoretical time-dependent wave-packet dynamics method. Based on our calculation , the profiles were clear assigned and the calculated intensities were in fair agreement with the experiment. We elucidated the prospect of the study on the super-excited state.

Keywords the quantum defect theory , super-excited state , F₂ molecule

1 引言

“超激发”的概念是 Platzman 提出的^[1,2],起源于辐射物理与化学:当电离辐射(高能带电粒子、紫外线、X 射线、γ 射线)将能量淀积于物质中,绝大部分能量产生了电离现象.因此,测量其能量淀积可以用产生电离的能量来代表.但是对由分子构成的物质,如此测量的“电离辐射能量淀积”低估了其能量淀积,因为虽然其能量淀积大部分产生了电离,但还有不可忽视的部分产生了“分子解离现象”.分子解离所产生的碎片(如自由基)具有非常活跃的化学性能,因此这部分能量淀积有重要的“化学效应”甚

至更重要的“生物效应”.分子超激发态的研究在辐射科学、等离子体物理、大气物理、天体物理、新型气体激光技术等学科中都有重要应用^[1-5].

理论上,量子数亏损理论(QDT)^[3,6-9]可以统一处理局域分子轨道(non-diffusive molecular orbital, NMO),无限的里德伯轨道(Rydberg molecular orbital, RMO)和相应的连续轨道(continuum molecular

* 科技部、教育部、教育部科学技术研究重大项目(批准号:306020),国家自然科学基金(批准号:10574162),国家高科技 ICF 项目和银河超级计算中心、北京应用物理与计算数学研究所、国家重点基础研究所、国家重点基础研究(批准号:2001CB610508)资助项目
2006-04-06 收到

orbital, CMO) 是处理分子超激发态的强有力的工具. 我们在量子数亏损理论框架下, 建立分子超激发态结构理论和计算方法. 本文中, 我们将以清华大学物理系原子分子纳米科学研究中心(教育部重点实验室)完成 F_2 分子超激发态结构实验谱为例子, 展示如何用理论与实验相互配合的方式来研究分子超激发态结构. 理论分析能够清楚地标识 F_2 分子超激发态能谱, 并与实验测量谱很好地符合. 通过对分子超激发态结构的理解, 能够统一地理解与该超激发态有关的各种原子分子过程, 即根据“半散射”物理图像, 统一地描述原子分子反应过程. 在第 4 节“讨论与展望”中, 我们将作进一步阐述.

2 理论与计算方法

在量子数亏损理论框架下, 分子超激发态涉及各种通道, 如电离通道、中性解离通道、正负离子对解离通道等可以统一处理. 电离过程(包含电子的激发和电离)以电离通道来描述, 解离过程以中性解离通道和正负离子对解离通道来描述. 电离通道之间的相互作用可以描述电离、自电离等物理现象; 电离通道与中性解离(或正负离子对解离)通道之间的相互作用, 可以描述电离以及中性解离(或正负离子对解离)的分叉比.

本文中, 我们以 F_2 分子光激发到超激发态并产生正负离子对解离为例, 展示如何用理论与实验相互配合的方式来研究分子超激发态结构. 对于 F_2 分子体系, 既有电子运动自由度, 又有原子核运动自由度. 本文对这两种自由度在分子超激发态结构中的作用进行了具体分析.

2.1 电子运动的自由度部分

F_2 分子的基态电子组态可以写为: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \equiv (\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^4$. 当一个 $1\pi_g$ 电子被电离时, 形成的 F_2^+ 离子组态为 $(\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^{3/2} \Pi_{3/2}$ 和 $(\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^{3/2} \Pi_{1/2}$. 注意: 由于自旋-轨道相互作用不可忽略, F_2 分子的阈值会分裂为两个 $I_{3/2}$ 和 $I_{1/2}$. 对应于这两个阈值, F_2 分子的 $1\pi_g$ 电子可以通过电离通道激发到分子超激发态: $(F_2^{+2} \Pi_{3/2}) n l \lambda / \varepsilon l \lambda$ 和 $(F_2^{+2} \Pi_{1/2}) n l \lambda / \varepsilon l \lambda$, 这里 $n l \lambda / \varepsilon l \lambda$ 表示该电离通道的里德伯或连续轨道, l 表示该轨道的角动量, λ 表示该轨道所属分子点群的不可约表示. 根据选择定则, F_2 分子的 $1\pi_g$ 电子可能被激发到的 $n l \lambda / \varepsilon l \lambda$, 有: $n p \pi_u / \varepsilon p \pi_u$, $n f \pi_u /$

$\varepsilon f \pi_u$, $n p \sigma_u / \varepsilon p \sigma_u$, $n f \sigma_u / \varepsilon f \sigma_u$, $n f \delta_u / \varepsilon f \delta_u$. 分子所有的轨道能及轨道波函数(包括里德伯轨道和连续轨道)可以用多重散射自洽场方法(the multiple-scattering self-consistent field method, MSSCF 或 MS- X_α method)^[10-16] 计算. 根据费米黄金定则以及相关的轨道波函数, 可以定量计算 F_2 分子通过电离通道而到超激发态的概率, 即正比于光学跃迁振子强度 $f_{3/2, n l \lambda}$ 或 $f_{1/2, n l \lambda}$. 激发能量的位置与电离通道的轨道能有关, 即 $E_{3/2, n l \lambda} = I_{3/2} - \varepsilon_{n l \lambda}$ 或 $E_{1/2, n l \lambda} = I_{1/2} - \varepsilon_{n l \lambda}$. 对于连续轨道, 我们直接计算光学跃迁振子强度密度 $df/d\varepsilon$; 对于里德伯轨道, 我们直接计算激发到该轨道的光学跃迁振子强度 f . 根据量子数亏损理论, 本征通道参数(如量子数亏损 μ 、转换矩阵等)随能量缓变, 光学跃迁振子强度密度 $df/d\varepsilon$ 也是激发能的连续函数. 因而我们只需计算有限个里德伯轨道和连续轨道的轨道能和跃迁到该轨道的 $df/d\varepsilon$, 通过插值即可得到任意轨道的轨道能和跃迁到该轨道的 $df/d\varepsilon$ 或 f .

处于超激发态的 F_2 分子可能通过电子-电子相互作用而发生正负离子对解离. 正负离子对解离通道在短程对应的组态与电离通道组态的差别不会超过两个轨道. 由此我们可以推断出正负离子对解离通道在短程对应的组态为 $(\text{Core}) 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^{2,3} \Sigma_u^+$. 该解离通道与电离通道的相互作用可以用来描述 F_2 分子超激发态解离成正负离子对的分叉比 D , 即 D 正比于 $\nu^3 |1\pi_u n l \lambda| |1/r_{12}| |3\sigma_u^2|^2$. 根据通道规律, 分叉比 D 也是激发能的连续函数. 因此, 我们只需计算有限个属于电离通道的态与解离通道相互作用的 D , 即可通过插值得到任意属于电离通道的态与解离通道相互作用的 D . 表 1 列出了各种电离通道与解离通道相互作用的能量归一电子算符矩阵元模方.

表 1 电离通道与 $(\text{Core}) 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^{2,3} \Sigma_u^+$ 解离通道的能量归一电子算符矩阵元模方

电离通道	$\nu^3 1\pi_u n l \lambda 1/r_{12} 3\sigma_u^2 ^2$
$n p \pi_u / \varepsilon p \pi_u$	$\sim 10^{-7}$
$n p \sigma_u / \varepsilon p \sigma_u$	$\sim 10^{-10}$
$n f \sigma_u / \varepsilon f \sigma_u$	$\sim 10^{-12}$
$n f \pi_u / \varepsilon f \pi_u$	$\sim 10^{-12}$
$n f \delta_u / \varepsilon f \delta_u$	$\sim 10^{-15}$

因此, 激光激发的 F_2 超激发态产生正负离子对解离主要是通过 $n p \pi_u / \varepsilon p \pi_u$ 电离通道发生的.

2.2 原子核运动的自由度部分

原子核运动的自由度又分为振动自由度和转动自由度. 为了简明, 本文只对振动自由度部分进行分析. 考虑到分子离子有各种振动态 ν' , F_2 分子将有不同的振动阈值带, 即 $I_{3/2, \nu'}$, $I_{1/2, \nu'}$ 等. 超激发态 ($F_2^{+2}\Pi_{3/2}$) $np\pi_u/\varepsilon p\pi_u$ 或 ($F_2^{+2}\Pi_{1/2}$) $np\pi_u/\varepsilon p\pi_u$ 可以看作由分子离子 ($F_2^{+2}\Pi_{3/2}$) 或 ($F_2^{+2}\Pi_{1/2}$) 与一个高度激发的电子构成. 由于高度激发的电子对分子离子振动的贡献很小, 因此, 超激发态振动最重要的部分与 F_2^+ 离子振动是一致的. 超激发态的振动波函数可以很好地用 F_2^+ 离子的振动波函数来近似. 当 F_2 分子从初态的振动态 ν 通过电离通道跃迁到超激发态的振动态 ν' 时, 其概率除了与前文提到的光学跃迁强度 f 成正比, 还正比于分子初态、超激发态振动波函数的重叠积分平方, 即正比于振动 Franck - Condon 因子 $f_{\nu\nu'}$. 我们应用 Feynman 传播子算法^[17], 对时间关联函数进行傅里叶分析可以得到分子体系振动能级结构, 从而可以计算 $f_{\nu\nu'}$. 该算法可以推广到高维计算相关 Franck - Condon 因子.

F_2 分子的超激发态结构发生正负离子对解离, 其概率除了和前文提到的电离解离分叉比 D 成正比, 还正比于超激发态的振动波函数与解离连续波函数重叠积分平方, 即正比于解离 Franck - Condon 因子 $f_{\nu'd}$. 我们同样用 Feynman 传播子算法来计算 $f_{\nu'd}$. 我们的计算结果如图 1 所示.

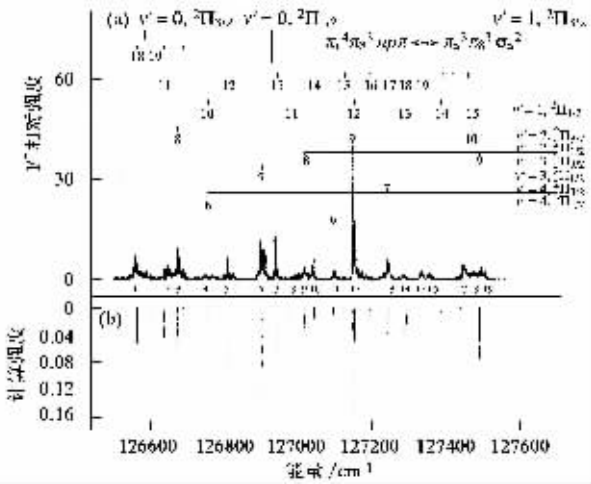


图 1 F_2 在 XUV 激光作用下产生正负离子对的 F^- 离子谱(理论计算给出了振动分辨的清楚标识和相应的强度)

F_2 分子被 XUV 光子激发, 通过电离通道到超激发态, 其激发能量位置为:

$E_{3/2, \nu', n\lambda} = I_{3/2, \nu'} - \varepsilon_{n\lambda}$ 或 $E_{1/2, \nu', n\lambda} = I_{1/2, \nu'} - \varepsilon_{n\lambda}$. 产生正负离子对的强度正比于 $f_{3/2, n\lambda} \cdot f_{\nu\nu'} \cdot D \cdot f_{\nu'd}$ 或 $f_{1/2, n\lambda} \cdot f_{\nu\nu'} \cdot D \cdot f_{\nu'd}$. 如图 1 所示, 给出了振动分辨的清楚标识和相应的强度, 与实验测量符合很好, 能够对 F_2 分子超激发态结构进行定量的描述.

F_2 分子光激发到超激发态并发生正负离子对解离的过程, 其实是一个小概率的过程. 实际上, 除了正负离子对解离, F_2 分子超激发态还有其他更重要的通道, 具体如:

$$F_2 + h\nu \rightarrow F_2^{**} \rightarrow F^+ + F^-, \quad (1)$$

$$\rightarrow F_2^+ + e, \quad (2)$$

$$\rightarrow F^* + F^*. \quad (3)$$

本文只具体地分析激光束激发 F_2 分子形成正负离子对, 即(1)反应式. 当可以定量描述超激发结构 F_2^{**} , 就可以统一地描述各种有关的原子分子过程. 具体地说, 例如(2)式右通过超激发结构 F_2^{**} 到(3)式右, 即复合解离过程,

$$F_2^+ + e \rightarrow F_2^{**} \rightarrow F^* + F^*. \quad (4)$$

还有(3)式右通过超激发结构 F_2^{**} 到(2)式右(结合电离过程)(2)式右通过超激发结构 F_2^{**} 到(1)式左(辐射复合过程)(3)式右通过超激发结构 F_2^{**} 到(1)式右(产生正负离子对反应过程)等等. 这样统一地处理各种原子分子过程的方案, 就是所谓的“半散射”物理图像. 根据“半散射”物理图像来研究原子分子过程, 不但能以最精炼方式描述各种原子分子反应过程, 而且能够提供方法来检验相关反应过程物理参数的精度(通过内在的自洽性). 超激发态理论为其重要的理论分析工具.

3 理论与实验比较

清华大学原子分子纳米科学研究中心(教育部重点实验室)用 XUV 激光结合离子速度成像技术来研究分子超激发态. 实验装置如图 2.

这是一个灵巧的台式的 XUV 激光装置, 分辨本领高(优于 0.1 cm^{-1}). Nd - YAG 激光器抽运两台染料激光器产生两束激光. 一束光 (ω_1) 经三倍频后产生 202 或 212 nm 的激光; ω_1 与另一束光 (ω_2) 由双色镜变成共线传播, 经透镜聚焦在 Kr 气的脉冲射流上, 四波混频产生 $(2\omega_1 + \omega_2)$ ($2\omega_1 - \omega_2$) 和 $3\omega_1$ 的光子. 这三种频率的光子加上 ω_1 和 ω_2 进入单色仪, 单色仪可以选择所要的光子, 如一个频率为 $\omega = (2\omega_1 + \omega_2)$ 的光子. 单色仪选出的光子与一个差分

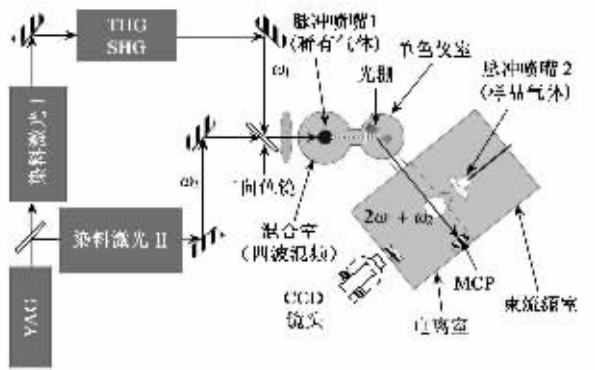


图2 实验装置简图

抽气装置所产生的脉冲分子束交叉,将分子激发到超激发态.接下来利用“离子速度成像技术”观察反应产物的二维投影图像;将二维投影图像经过阿贝尔转换,即可得到速度成像图,如图3所示;即所谓“反应过程”显微镜.

图中测量的是 F^- 离子成像.将图3速度成像图中各个圆环积分,就可以得到图1中 F^- 离子产生效率谱在相应激发能量的强度,即展示在图1的 F^- 离子谱.要解释图3中速度成像的细环结构,超激发态理论需要考虑到转动自由度层次.因此;“反应过程”

显微镜可视为从“半散射”物理图像的角度来研究有关原子分子过程的重要实验手段之一.

4 讨论与展望

我们在量子数亏损理论^[3,6-9]框架下,研究了 F_2 分子通过电离通道到超激发态并发生正负离子对解离的实验,利用多重散射自洽场方法^[10-16]和 Feynman 传播子算法^[17]计算了有关的光学振子强度 $f_{3/2, n\lambda}$ 或 $f_{1/2, n\lambda}$ 、振动 Franck - Condon 因子 $f_{v'v}$ 、电离 - 解离分叉比 D 以及解离 Franck - Condon 因子 $f_{v'd}$;从而可定量地计算超激发 F_2 分子解离形成正负离子对的能量谱,如图1所示.我们给出了振动分辨的清楚标识,能够对 F_2 分子超激发态结构进行定量的描述.与实验测量比较,获得很好的符合.

在第2节我们阐述了如何根据“半散射”物理图像统一地处理各种原子分子过程.从“半散射”物理图像的角度来研究原子分子过程,不但能以最精炼的方式描述各种原子分子反应过程,而且通过内在的自洽性,能够提供检验相关反应过程物理参数精度的方法.超激发态理论是从“半散射”物理图像的角度来研究有关原子分子过程的重要理论分析工

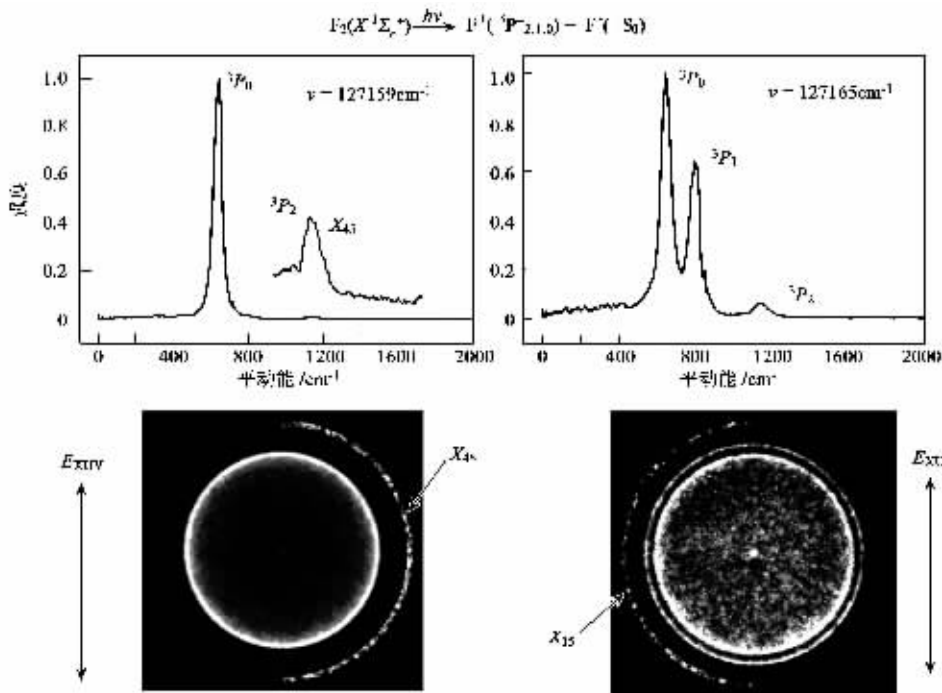


图3 F_2 光解离产生离子碎片 F^- 的速度成像(下图是速度成像,图中有三个环,代表 F^+ 离子的三个能级,为表示方便,信号较小的环的半环的强度被放大了45或15倍;上图是在质心坐标系中碎片的平动能分布,从分布中可以知道碎片离子 $F^+(^3P_{2,1,0})$ 的分叉比)

具. 因此可以在相关领域的应用中发挥重要作用, 例如辐射科学、等离子体物理、大气物理、天体物理、新型气体激光科学与技术等.

分子超激发态结构的理论研究, 还需要进一步发展. 在已经建立的很好基础上, 即建立并发展了多通道量子数亏损理论和相应的理论计算方法^[18-40]的基础上, 需要建立发展能够计算分子体系电子关联作用的计算方法、在高维势能曲面计算 Franck - Condon 因子的计算方法. 如果配合精密激光能谱实验, 还需要正确处理分子转动的自由度. 超激发态分子的转动可以通过从分子坐标转换到实验室坐标来实现, 即所谓的“分子坐标转换”(frame transformation)^[41].

分子超激发态的实验测量研究更进一步为精密检验相关反应过程物理参数的精度提供条件, 尤其是精密的激光光谱学实验测量(真正可对(1)-(3)反应式进行“半散射”精密测量). 清华大学原子分子纳米科学研究中心(教育部重点实验室)在这方面实验研究已经具备很好的基础(见第3节). 它是目前国际上少数几个有能力用 XUV 激光研究分子超激发态的课题组之一, 而且是唯一可以利用高分辨的 XUV 激光光谱并结合“离子速度成像技术”来研究分子超激发态的课题组^[42-44]. 通过激光束精密地扫描, 根据光激发选择定则可以用分波展开的方式准确地将分子激发到特定的分子超激发态, 然后利用“离子速度成像技术”观察反应产物的二维投影图像, 即所谓“反应过程”显微镜, 可视为从“半散射”物理图像的角度来研究有关原子分子过程的重要实验手段之一. 因此, 超激发态理论分析计算和“反应过程显微镜”实验测量相互配合将有广阔的科学发展前景, 值得进一步的研究和发展.

参 考 文 献

[1] Platzman R L. *Vortex*, 1962, 23 :372
 [2] Platzman R L. *Radiat. Res.*, 1962, 17 :419
 [3] Lee C M(Li Jia Ming). *Phys. Rev. A*, 1977, 16 :109
 [4] Nakamura H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1997, 48 :299; Nakamura H, Solov'ev E A. *J. Phys. B* 2003, 36 :3697
 [5] Hatana Y. *Phys. Rep.*, 1999, 313 :109; J. Electro. Spec. and Relat. Pheno., 2001, 119 :107; *Radiat. Phys. and Chem.* 2003, 67 :187
 [6] Fano U. *Phys. Rev. A*, 1970, 2 :353
 [7] Li J M. *Acta. Phys. Sin.*, 1980, 29 :419
 [8] Li J M. In: *Electronic and Atomic Collisions*. Eds. Lorents D C, Meyerhof W E, Peterson J R. Elsevier, 1986. 621

[9] Jungen C, Atabek O. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66 :5584
 [10] Slater J C. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43 :S228
 [11] Pan X C, Liang X L, Li J M. *Acta Phys. Sin.*, 1987, 36 :426
 [12] Zhang P H, Li J M. *Phys. Rev. A*, 1996, 54 :665
 [13] Johnson K H. *Scattered - wave theory of the chemical bond*, *Adv. Quant. Chem.* 7ed. Lowdin P O. New York :Academic, 143
 [14] Dill D, Dehmer J L. *J. Chem. Phys.*, 1974, 61 :692
 [15] Liu L, Li J M. *J. Phys. B*, 1991, 24 :1893
 [16] Liang X L, Pan X C, Li J M. *Chin. Phys. Lett.*, 1985, 2 :545
 [17] Lin S, He C L, Li J M. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, 21(4) :644
 [18] Sze K H, Brion C E, Tong X M *et al.* *Chem. Phys.*, 1987, 115 :433; Tong X M, Li J M, Sze K H *et al.* 14th International Conference on X - ray & Inner - shell Processes. Paris, October 1987
 [19] Zhang Y, Zhang P H, Li J M. *Phys. Rev.*, 1997, A56 :1819
 [20] Niu A F, Zhang Y, Zhang W H *et al.* *Phys. Rev. A*, 1998, 57 :1912
 [21] Zhang W H, Zhong Z P, Li J M. *Science in China*, 2000, A43 :871
 [22] Xu R Q, Zhang W H, Li J M. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, 19 :1085
 [23] Zhang W H, Xu R Q, Li J M. *Chin. Phys.*, 2003, 12 :275
 [24] Gao S P, Zhang W H, Li J M. *Science in China* 2001, A44 :1602
 [25] Zhong Z P, Zhang W H, Xu K Z *et al.* *Acta Phys. Sin.*, 1999, 48 :816
 [26] Zhong Z P, Zhang W H, Xu K Z *et al.* *Phys. Rev. A*, 1999, 60 :236
 [27] Zhong Z P, Zhang W H, Li J M. *J. Chem. Phys.* 2000, 113 :136
 [28] Zhong Z P, Han X Y, Zhang W H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2004, 21 :279
 [29] Zhong Z P, Li J M. *J. Phys. B :At. Mol. Opt. Phys.* 2004, 37 :735
 [30] Lee C M(Li Jia Ming), Lu K T. *Phys. Rev. A*, 1973, 8 :1241
 [31] Lee C M(Li Jia Ming). *Phys. Rev. A*, 1974, 10 :584
 [32] Lee C M(Li Jia Ming). *Phys. Rev. A*, 1974, 10 :1598
 [33] Lee C M(Li Jia Ming). *Phys. Rev. A*, 1975, 11 :1692
 [34] Lee C M(Li Jia Ming). *Phys. Rev. A*, 1977, 16 :109
 [35] Lee C M(Li Jia Ming), Johnson W R. *Phys. Rev. A*, 1980, 22 :979
 [36] Li J M. *Acta Phys. Sin.*, 1980, 29 :419
 [37] Li J M. *Acta Phys. Sin.*, 1983, 32 :84
 [38] Zhao Z X, Li J M. *Acta Phys. Sin.*, 1985, 34 :1469
 [39] Zou Y, Tong X M, Li J M. *Acta Phys. Sin.*, 1995, 44 :50
 [40] Wang J G, Qu Y Z, Li J M. *Phys. Rev. A*, 1995, 52 :4274
 [41] Chang E S, Fano U. *Phys. Rev. A*, 1972, 6 :173
 [42] Hao Y, Zhou C, Mo Y. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 0519262
 [43] Yang J, Hao Y, Li J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2005, 122 :134308
 [44] Mo Y, Yang J, Chen C. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120 :1263