

负离子光致分离实验中多过程问题的讨论

张 梓 华

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

S. B. Woo

E. M. Helmy

(德拉华州立大学 物理系, 美国)

(德拉华州立大学 天文物理系, 美国)

提 要

本文定量地讨论了光致离解过程对测量多原子负离子的光致分离截面的影响。并提出了同时测量负离子的光致分离截面、光致离解截面以及碎片的光致分离截面的可能性。

关键词: 多原子负离子, 光致分离, 光致离解, 截面。

一、引 言

近年来, 负离子的光致分离截面的实验测定和理论计算越来越令人感兴趣。Stehman等人采用 Zero-Core-Contribution 模型(以下简称 ZCC 模), 计算了单原子负离子的光致分离截面^[1]; 双原子负离子(同核的^[2]和异核的^[3])以及三原子负离子^[4]的光致分离截面。计算结果和实验结果相比较表明: 对单原子负离子两者符合甚好, 如图 1 所示。但对双原子负离子, 两者相差甚大。如对 O_2^- , ZCC 模计算的结果约实验值的两倍, 如图 2 所示^[2], 对其他双原子负离子计算值亦甚大于实验值^[3]。这是因为在理论计算中除了考虑波函数选择的合理性外, 还应考虑在多原子负离子的光致分离光谱学实验中是否存在其他过程的影响。

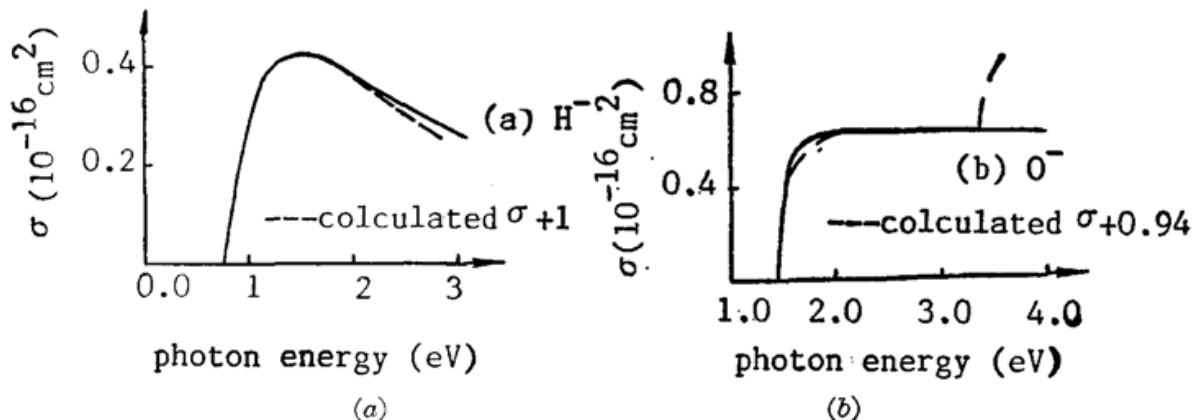


Fig. 1 Comparison of cross-section for atomic anions.

Solid line in (a) shows calculated cross-section of H^- for an electron from a S orbital; (b) shows calculated cross-section of O^- for an electron from a p orbital divided by 0.94, dashed line shows experimental cross-section (Ref. 1)

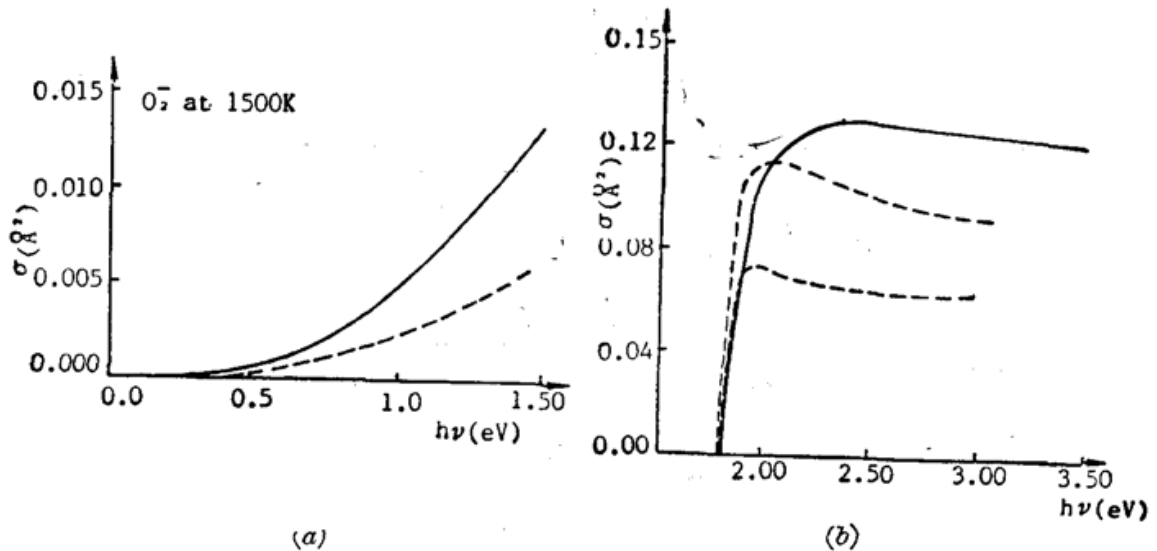


Fig. 2 Comparison of cross-section for diatomic anions

Solid line in (a) shows calculated total cross-section of O_2^- at 1500K; (b) shows calculated cross-section of OH; dashed line shows experimental cross-section (Ref, 2.3)

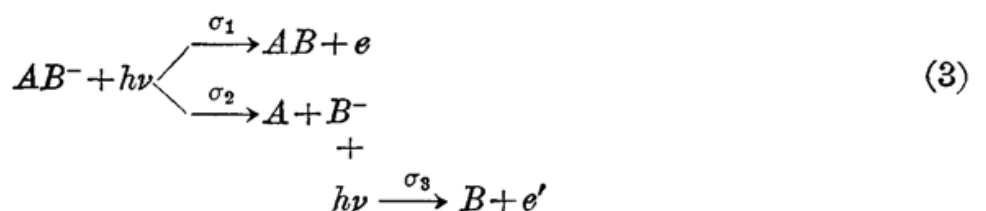
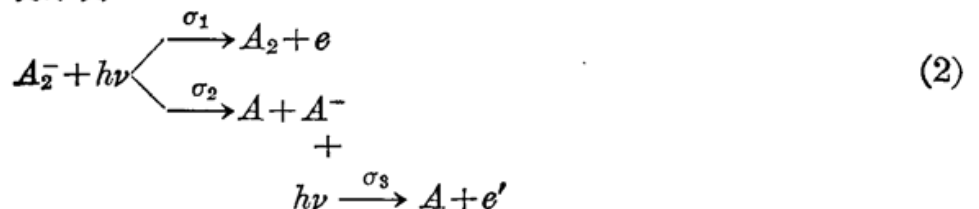
多原子负离子在光子的作用下,除分离出电子外,还存在着自身的光离解过程,有时光致分离光谱实验是在光致分离截 σ_{det} 小于光致离解截面 σ_{dis} 下进行的^[6],此时部分负离子发生光离解,因而也存在着离解碎片的光致分离释放出电子的过程。因此,估计光致离解过程对测量光致分离截面的影响,以及同时测量光致分离截面和光致离解截面将是十分有意义的。本文讨论在光致离解截面 σ_{dis} 小于或稍大于光致分离截面 σ_{det} 的情况下,从解速率方程组出发,理论上分析解决这一任务的可能性。

二、可能过程、速率方程组及其解

单原子负离子的光致分离过程可表为

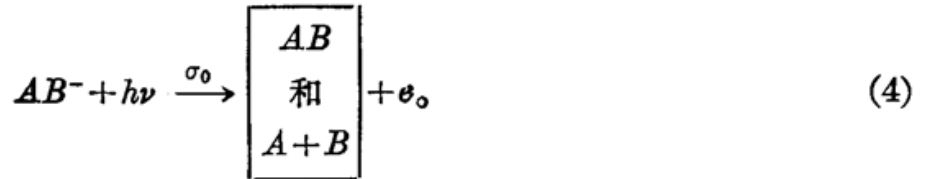


式中 A^- 为任一种负离子, A 为相应的中性原子, $h\nu$ 为光子, e 为电子, σ 为相互作用截面。对多原子负离子说来则情况比较复杂。以双原子负离子 A_2^- 和 AB^- 为例,在考虑到电子亲和力的情况下光致分离过程可表示为



此时有两个通道可产生电子,一个是光致分离通道产生电子 e ,另一是光致离解以及离解后的碎片产生光致分离电子 e' 。对多原子负离子,一般地说来仍有类似的模式,只不过此时

A 、 B 分别代表原子团。 $\sigma_i (i=1, 2, 3)$ 是相应过程的相互作用截面 (cm^2)，目前绝大部分光致分离光谱学实验是在 $\sigma_1 > \sigma_2$ 的情况下进行的，且将光离解过程被忽略^[6,7]。考虑到光离解的实际存在，本文可将忽略光离解过程影响的实际过程表示为



而将相应测量得到的光致分离截面用 σ_0 表示。为了估计 σ_0 与 σ_1 的差，建立(2)式和(3)式过程的速率方程组为

$$\left. \begin{aligned} dn_1 &= -(dn_2 + dn_3 + dn_4), \\ dn_2 &= \sigma_1 N n_1 dt, \\ dn_3 &= \sigma_2 N n_1 dt - dn_4, \\ dn_4 &= \sigma_3 N n_3 dt, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 n_1 为负离子 AB^- 或 A_2^- 的数目， n_2 为电子 e 的数目， n_3 为负离子 B^- 或 A^- 的数目， n_4 为电子 e' 的数目， N 为光子流密度 ($\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)。在光子流密度 N 恒定的情况下，(5)式可以解得

$$n_2(t) = n_1(0) \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \{1 - \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt]\}, \quad (6)$$

$$n_4(t) = \frac{\sigma_2 \sigma_3 n_1(0)}{\sigma_3 - (\sigma_1 + \sigma_2)} \left\{ \frac{1 - \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt]}{\sigma_1 + \sigma_2} - \frac{1 - \exp(-\sigma_3 Nt)}{\sigma_3} \right\}. \quad (7)$$

在任何时刻，探测到的总电子数

$$\begin{aligned} S(t) &= n_2(t) + n_4(t) \\ &= n_1(0) \left\{ \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\sigma_3 - (\sigma_1 + \sigma_2)} [1 - e^{-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt}] - \frac{\sigma_2}{\sigma_3 - (\sigma_1 + \sigma_2)} [1 - e^{-\sigma_3 Nt}] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $n_1(0)$ 是负离子 AB^- 或 A_2^- 在时刻 $t=0$ 时的值。而按(4)式过程可建立速率方程及其解为

$$dS' = \sigma_0 N n_1 dt = -dn, \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_1(0) \exp(-\sigma_0 Nt), \\ S' &= \int_0^t dS' = n_1(0) [1 - \exp(-\sigma_0 Nt)], \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中 S' 为收集到的总电子数，即信号值。故在忽略光致离解过程时的光致分离截面测量值 σ_0 与真实值 σ_1 之间应有下列的关系式

$$\begin{aligned} \exp(-\sigma_0 Nt) &= [\sigma_3 - (\sigma_1 + \sigma_2)]^{-1} \{ (\sigma_3 - \sigma_1) \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt] \\ &\quad - \sigma_2 \exp(-\sigma_3 Nt) \}. \end{aligned} \quad (11)$$

(11)式将给出光致离解过程对光致分离截面测量的影响规律。在解速率方程组(5)式时假设 N 为恒定的，如果 N 随时间变化，则测得的总电子数即讯号函数 S 的形式将是较复杂的，因此可以说：在光致分离光谱学实验中保持激光器输出功率的稳定也是很重要的。

三、光致离解过程对测量 σ_{det} 的影响的讨论

从 $T=0$ 到 $T=t$ 时刻通过单位面积的总光子数 Nt ，它可由对激光进行扩束或聚焦、

加衰减片以及改变实验经历的时间间隔 T 来加以控制与改变。当 Nt 值很小、且满足条件

$$\sigma_i Nt \ll 1, \quad (i=1, 2, 3) \quad (12)$$

时, 则(11)式两侧以级数展开, 分别取一级近似, 可得

$$\sigma_0 = \sigma_1. \quad (13)$$

也就是说当和负离子相互作用的光子总数甚少, 从而使条件(12)式得到满足时, 就有(13)式的结果, 即此时无论 σ_2 和 σ_3 的值大小如何, 总可忽略光致离解过程的影响。随着 Nt 值的增加, (12)式的条件不能得到满足时, 则可作如下的讨论:

设函数

$$S'(t) = n_1(0) [1 - \exp(-\sigma_1 Nt)], \quad (14)$$

表示理想的无光致离解时的光致分离光谱讯号, 引入函数 $M(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)$ 表示实际讯号与理想讯号之比, 即

$$\left. \begin{aligned} M(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) &= \frac{S(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)}{S'(\sigma_1, Nt)} \\ &= F(\sigma_1, \sigma_2, Nt) \left[1 + \frac{n_4(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)}{n_2(\sigma_1, \sigma_2, Nt)} \right], \\ F(\sigma_1, \sigma_2, Nt) &= \frac{n_2(\sigma_1, \sigma_2, Nt)}{S'(\sigma_1, Nt)} \\ &= \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \left\{ \frac{1 - \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt]}{1 - \exp(-\sigma_1 Nt)} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

函数 $F(\sigma_1, \sigma_2, Nt)$ 代表从实际光致分离通道得到的总电子数与理想的无光致离解过程时得到的总电子数之比, 称它为可信度函数。它与 σ_3 值无关, 对于不同 (σ_2/σ_1) 值, 函数 F 值随 Nt 的变化情况如图 3 所示。从图 3 中可以看到 (σ_2/σ_1) 值愈大可信度愈差。当 $\sigma_1 Nt \ll 1$ 时, 亦有 $\sigma_2 Nt \ll 1$, 函数 $F(\sigma_1, \sigma_2, Nt)$ 很接近于 1, 接近的程度与比值 (σ_2/σ_1) 有关, 也只有在此情况下才能完全忽略光致离解过程的影响, 由(6)式、(7)式和(15)式可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_4(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)}{n_2(\sigma_1, \sigma_2, Nt)} &= \frac{\sigma_2}{\sigma_1} P(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt), \\ P(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) &= 1 + \frac{1}{[\sigma_3/(\sigma_1 + \sigma_2)] - 1} \left\{ 1 - \frac{1 - \exp(-\sigma_3 Nt)}{1 - \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)Nt]} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

函数 P 表示相对于光致分离通道来说, 从光致离解通道得到光致分离电子 e' 的几率, $P(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)$ 称为几率函数, 其值随 Nt 以及 σ_2 、 σ_3 的变化情况如图 4 所示。从图 4 中可以看到, 对截面 σ_2 、 σ_3 说来, P 更多地是依赖 σ_3 。方程(17)和图 4 所示说明, 这两个通道得到的光致分离电子数之比值随 $\sigma_1 Nt$ 而变化, 且最大值为 (σ_2/σ_1) 。 σ_3 值愈小光致离解通道发生影响所对应的 $\sigma_1 Nt$ 值愈大, 这意味着 σ_3 值较小时, 可以在更高的 Nt 值下, 忽略光致离解过程对光致分离截面测量的影响。

定义误差函数 $E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)$ 为

$$E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) = \frac{S - S'}{S'} = M(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) - 1. \quad (17)$$

它表示实际过程与真实过程的相对误差。其值如图 5(a)、(b)所示。可以证明当 $\sigma_3 < \sigma_1$ 时, 下列关系式总成立

$$|E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)| < |1 - F(\sigma_1, \sigma_2, Nt)|. \quad (18)$$

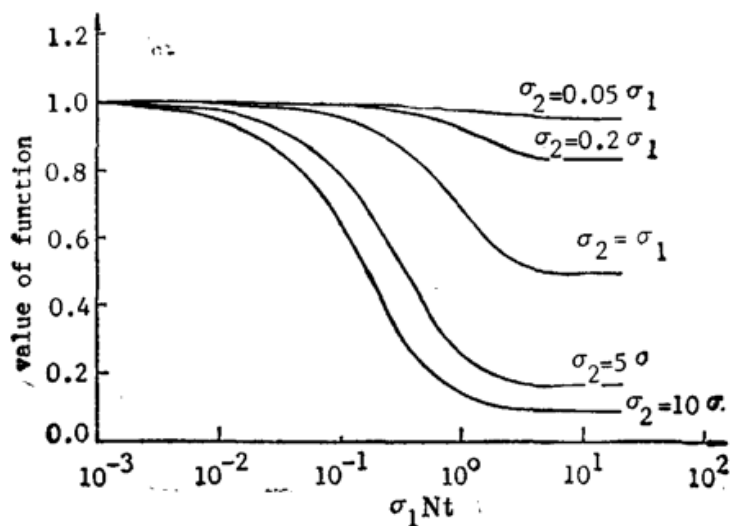


Fig. 3 Faithful function at different (σ_2/σ_1)

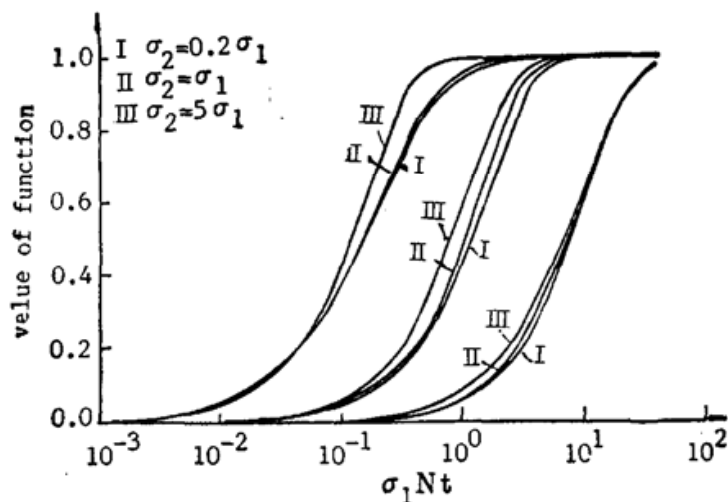
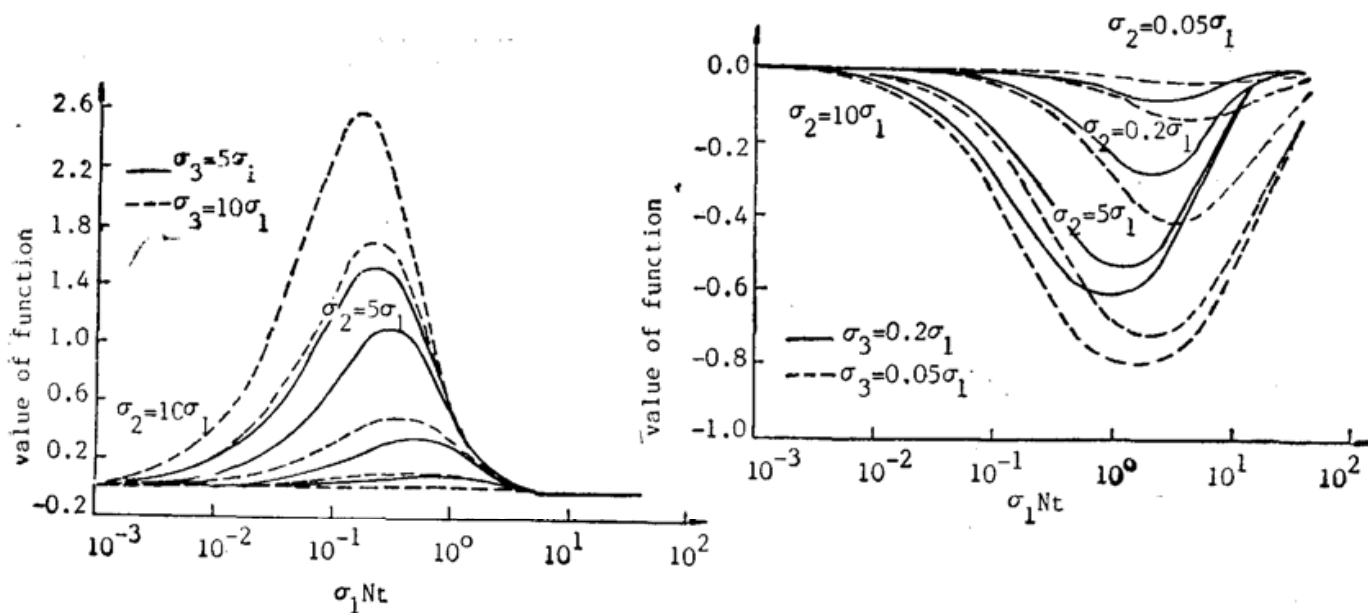


Fig. 4 Probability function at different (σ_2/σ_1) and (σ_3/σ_1)



(a) $(\sigma_3/\sigma_1) > 1$

(b) $(\sigma_3/\sigma_1) < 1$

Fig. 5 Error function for different σ_2 and σ_1

误差函数亦说明在怎么样的情况下才可忽略光致离解过程的影响。根据上面的讨论,可再进一步分析光致离解过程对光致分离截面 σ_1 测量的影响问题。根据方程(11)式和(17)式可以得到测量值 σ_0 与实际值 σ_1 之间有如下关系

$$\frac{\exp(-\sigma_1 Nt) - \exp(-\sigma_0 Nt)}{1 - \exp(-\sigma_1 Nt)} = E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt)。 \quad (19)$$

由于 $0 \leq [1 - \exp(-\sigma_1 Nt)] \leq 1$, 当 $\sigma_3 > \sigma_1$ 时, 有 $E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) > 0$, 所以可得到 $\sigma_1 < \sigma_0$, 即光致分离截面的测量值应大于真实值; 当 $\sigma_3 < \sigma_1$ 时, 有 $E < 0$, 故得到 $\sigma_1 > \sigma_0$, 亦即光致分离截面的测量值应小于真实值。一个非常有趣的事实是, 当 $\sigma_3 = \sigma_1$ 时, 不论 σ_2 取何值总有

$$\left. \begin{aligned} M(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) &= 1, \\ E(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, Nt) &= 0。 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

于是有 $\sigma_0 = \sigma_1$, 这表明此时光致离解过程对 σ_{det} 的测量不发生影响。图 6 中给出了负离子 NO_2^- 的光致分离截面 σ_{det} 的测量值与计算值, 曲线相交于 $\sigma_{\text{NO}_2^-} = 6.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 = \sigma_0$ 处, 这并不是偶然的现象。同时, 两根曲线的变化情况及其差异情况与本文的分析结论完全一致, 这也说明在负离子 NO_2^- 的光致分离光谱实验中确实存在着光致离解过程的影响。双原子负离子 OH^- 的结果与本文的结论相一致, 但对 O_2^- 的结果与我们的讨论有差异, 作者认为这点恰好说明用 ZCC 模进行计算时波函数(1500K)的选择尚有待改进。图 5(a)、(b)显示误差函数在各种情况下均有一极值, 在此值之后光致分离的电子数 n_2 和 n_4 逐渐进入饱和。

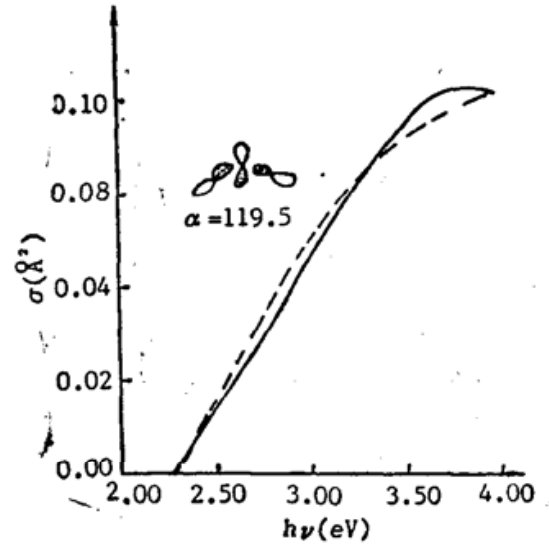


Fig. 6 Electronic Component of the photodetachment cross section for NO_2^- : solid line shows calculated values; dashed line shows experimental values (Ref. 4)

四、多个截面的同时测定

上面的讨论不仅有助于估计光致离解过程对光致分离截面测定的影响, 而且也有助于实验条件及数据处理法的选择。最为重要的是这些讨论暗示着(特别是对双原子负离子)可以同时测定光致分离截面和光致离解截面。

(1) 首先讨论同时测量两个截面的可能性。如果已知截面 σ_3 (譬如对 O_2^- 和 O_3^- , $\sigma_3 = \sigma_0$ 是精确知道的), 根据上面的讨论在两个不同的 Nt 值下做实验并得到两个讯号值(总电子数)。利用讯号函数的表达式(8)和误差函数 E 采用逐步逼近的办法即可求出正确的 σ_1 (σ_{det}) 和 σ_2 (σ_{dis}), 同样如果 σ_1 (σ_2) 是已知的, 用类似的方法可求得 σ_2 , σ_3 (σ_1 , σ_3)。

(2) 值得指出的是如果三个截面 σ_1 , σ_2 , σ_3 皆属未知, 我们亦可根据在三个 Nt 值下测得的讯号值求出 σ_1 , σ_2 和 σ_3 。比如说其中一次实验是在低 Nt 值进行的, 从方程(13)知道此时的测量值近似为 σ_1 。然后再在两个稍大的 Nt 值下进行试验得到另外两个讯号值。从

图 5 可看到不同的 σ_2 , σ_3 值对应不同的误差函数曲线, 在 $\sigma_3 < \sigma_1$ 的情况下, 这些曲线永不重叠只相交于一点, 从理论上说则可从两点确定唯一满足 $S(t)$ 和 $E(Nt)$ 的 σ_2 和 σ_3 值, 再经过逐步近似的计算即可得到所需的精确的 σ_1 , σ_2 和 σ_3 值。在 $\sigma_3 > \sigma_1$ 的情况, 虽然误差函数曲线并不整个地重叠, 不过有适当 σ_2 , σ_3 值的曲线可以相当接近甚至部分地相叠, 故若没有足够的测量准确度则难以得到正确的 σ_2 和 σ_3 值, 而只能得到它们的综合信息, 这时再根据其他信息亦可得到所需的 σ_2 和 σ_3 值。此外, 考虑到由于函数 $S(Nt)$ 和 $E(Nt)$ 以及它们的微分函数(相对于截面 σ_1 , σ_2 和 σ_3) 随截面改变规律的不同, 故如果测量的准确度是足够好的话, 我们一定能根据在三个不同 Nt 值测得的光致分离光谱讯号(总电子数)得到正确的 σ_1 , σ_2 和 σ_3 值。作者曾用计算机编制了程序进行计算, 完全证实这一推论, 并得到相当满意的结果。

参 考 文 献

- [1] R. M. Stehman, and S. B. Woo; *Phys. Rev. (A)*, 1979, **20**, No. 1 (Jul), 281~290.
- [2] R. M. Stehman and S. B. Woo; *Phys. Rev. (A)*, 1981, **23**, No. 6 (Jun), 2866~2876.
- [3] W. B. Clodius, R. M. Stehman and S. B. Woo; *Phys. Rev. (A)*, 1983, **28**, No. 2 (Aug), 1160~1163.
- [4] W. B. Clodius, R. M. Stehman and S. B. Woo; *Phys. Rev. (A)*, 1983, **28**, No. 2 (Aug), 760~765.
- [5] S. B. Woo, E. M. Helmy, P. H. Mauk, and A. P. Paszek; *Phys. Rev. (A)*, 1981, **24**, No. 3(Sep), 1380~1389.
- [6] L. C. Lee and G. P. Smith; *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, No. 4 (15 Feb), 1727~1736.
- [7] L. M. Branscomb; *Phys. Rev.* 1966, **148**, No. 1 (5 Aug), 11~18.

Discussion of photodissociation process in the photodetachment experiment of polyatomic anions

ZHANG ZIHUA

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei*)

S. B. Woo

(*Physics Department, University of Delaware, U. S. A.*)

E. M. HELMY

(*Physics Department, Delaware State College, U. S. A.*)

(Received 14 June 1989; revised 5 January 1990)

Abstract

In this paper, we discuss quantitatively the influence of the photodissociation process on the determination of the photodetachment cross-section in the photodetachment experiment of the polyatomic anions, and show the possibilities of simultaneous determination of the photodetachment cross-sections and the photodissociation cross-section.

Key words: polyatomic anions; photodetachment; photodissociation; cross-section.