

原子和离子间激光感生碰撞电荷交换 的微扰理论*

陈德应* * 王 骥 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 将激光感生碰撞电荷交换看作一个四体系统, 发展了激光感生碰撞电荷交换的微扰理论; 以独立原子和离子的复合态波函数作为激光感生碰撞体系的基组函数, 得到了体系态振幅的运动方程。利用激光感生碰撞电荷交换的微扰理论, 对 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 间激光感生碰撞电荷交换进行了数值计算, 并与 Green 等人^[9]的实验结果进行了比较。

关键词 原子, 离子, 激光感生碰撞电荷交换, 碰撞截面。

1 引 言

自 Lidow 和 Harris 等人^[1, 2]于 1976 年首次报道了在 Sr-Ca 系统中观察到了 $\text{Sr}(5s5p P_1) + \text{Ca}(4s^2 S_0) + \hbar \Omega(640.9 \text{ nm}) \rightarrow \text{Sr}(5s^2 S_0) + \text{Ca}(4s4d D_2)$ 的激光感生碰撞能量转移之后, 在国际上引起了许多科学家们的极大兴趣, 正当人们对原子和原子间激光感生碰撞能量转移开展广泛而深入的理论和实验研究时^[3-8], Green 和 Harris 等人^[9]于 1979 年又成功地演示了 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 系统的激光感生碰撞电荷交换。众所周知, 激光感生碰撞能量转移提供了一种可以用来实现原子间能量的快速而有效传递的技术, 故而可用来发展高能可见及紫外激光器。例如, 通过放电的方式来产生亚稳态上的大量粒子数布居, 然后通过激光感生碰撞能量转移将第一种粒子亚稳态上的储能快速而有效地传递给第二种粒子的激光上能态, 从而获得激光输出。与激光感生碰撞能量转移相比, 激光感生碰撞电荷交换技术更容易做到高储能, 因此, 对于发展短波长激光具有更重要的研究意义。

目前, 关于激光感生碰撞电荷交换的理论研究的文章报道还很少。在 Vitlina 等人^[10]的理论中, 将整个体系(原子和离子)用一个绝热准分子来描述, 因此, 在外加激光场作用下的激光感生碰撞电荷交换实际上就是准分子体系中两个态之间的电偶极跃迁。Vitlina 将 Landau-Zener 理论应用到光感生交叉点附近, 利用稳态相位法可以对激光感生碰撞电荷交换的跃迁几率和碰撞截面进行估计。然而, 他们的结果只适用于两个分子势能曲线具有足够大的交叉角时的泵浦激光场的情况(即两核间距较小时), 如图 1(a) 所示; 后来, Copeland^[11]对

* 国家自然科学基金资助项目。

* * 现通信地址: 复旦大学激光化学研究所, 上海 200433。

收稿日期: 1996 年 4 月 25 日; 收到修改稿日期: 1996 年 12 月 24 日

Vitlina 等人的理论进行了补充, 考虑了两核间距较大的情况, 这时两个分子势能曲线几乎是平行的, 它们具有较小的交角[如图 1(b)]. 很显然, 在这种极限情况, 几乎在整个区间(两势能曲线几乎平行)都存在电偶极跃迁, 利用近似, 作者获得了激光感生碰撞电荷交换的近似解。

利用准分子理论模型处理比较简单的激光感生碰撞电荷交换问题是比较方便的, 例如完全剥离的离子与氢原子间的电荷交换(HeH^{2+} [12], CH^{6+} [13], OH^{8+} [14] 等), 但在一般的情况下, 激光感生碰撞电荷交换不仅仅只涉及两个准分子态之间的跃迁, 某些中间能级也参与了激光感生碰撞电荷交换作用。

本文将激光感生碰撞电荷交换看作一个四体系统, 给出了体系与时间有关的薛定谔方程, 在建立了碰撞体系的基组函数与原子(离子)态波函数之间关系的基础上, 得到了体系态振幅的运动方程。首次利用激光感生碰撞电荷交换的微扰理论, 对 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 间激光感生碰撞电荷交换进行了数值计算, 并与实验结果进行了比较。

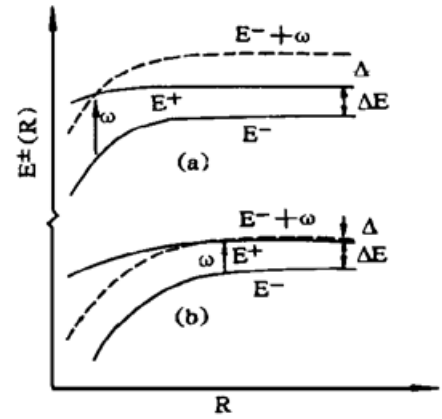
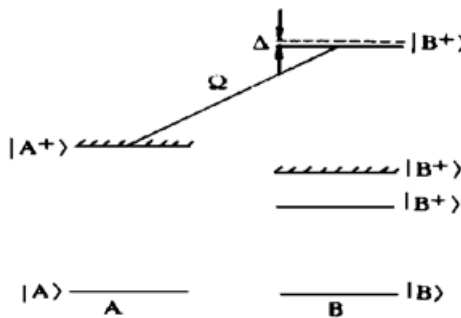
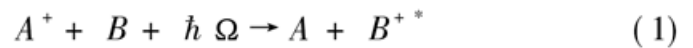


Fig. 1 Schematic of the electronic energy $E^\pm(R)$ as a function of the internuclear separation R when the photo-induced crossing point occurs at (a) a closely internuclear separation and (b) a distant internuclear separation. Here, ΔE and Δ represent the energy defect of the collision partners when infinitely separated in the absence and presence, respectively

2 理论模型

原子和离子之间的激光感生碰撞电荷交换可以表示为:



也可以用图2来表示, 图中分别画出了与该过程有关的 A 原子(离子)、 B 原子(离子)的能级。在发生激光感生碰撞电荷交换之前, A^+ 离子处于 $|A^+\rangle$ 态, 而 B 原子则处于基态 $|B\rangle$ 。在发生激光感生碰撞电荷交换的过程中, A^+ 离子将能量转移给 B 原子的同时, B 原子从激光场中吸收一个光子; 碰撞的结果, B 原子将一个电子转移给 A 离子, 跃迁到一个较高的电离态 $|B^{+*}\rangle$, 而 A^+ 离子则由于获得一个电子回到原子基态。

Fig. 2 Prototype system for a LICCE. The LICCE transition occurs from state $|A^+\rangle$ of ion A^+ to state $|B^{+*}\rangle$ of ion B^+ . The frequency of the laser field is Ω

为了获得体系态振幅的运动方程, 本文对激光感生碰撞电荷交换体系作如下近似:

- 1) 原子和离子之间的相对运动遵循经典运动规律, 在整个碰撞电荷交换的过程中以匀速直线运动;
- 2) 激光场是一经典电场, 同时假设电场强度在碰撞过程中保持不变;
- 3) 原子和场的相互作用用旋波近似加以描述;
- 4) 离子及其在场中的运动可以用一个平均势来描述, 并且对于所有通道来说, 该平均势相同;
- 5) 在同一时刻, 碰撞电荷交换只涉及一个原子和一个离子。

3 与时间有关的薛定谔方程

为了处理方便,用图 3 所示的四体系统来描述 A^+ 离子和 B 原子之间的激光感生碰撞电

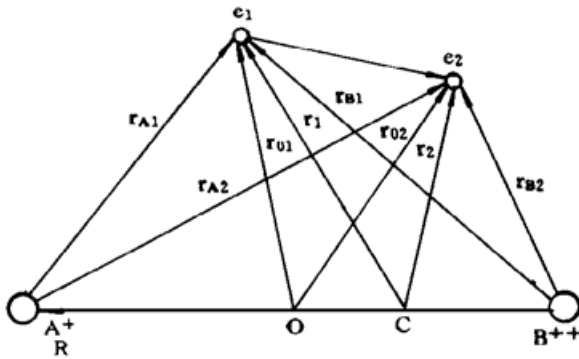


Fig. 3 Four-body system. O is the centre of \mathbf{R} , C is the mass centre

荷交换。在碰撞相互作用之前,电子 e_1 和电子 e_2 实际上是 B 原子的束缚电子。两原子核之间位移矢量为 \mathbf{R} , 核 A^+ 与电子 e_1 和电子 e_2 之间的位移矢量分别为 \mathbf{r}_{A1} 、 \mathbf{r}_{A2} , 核 B^{++} 与电子 e_1 和电子 e_2 之间的位移矢量分别为 \mathbf{r}_{B1} 、 \mathbf{r}_{B2} , 质心 C 与电子 e_1 和电子 e_2 之间的位移矢量分别为 \mathbf{r}_1 、 \mathbf{r}_2 , 两核中心 O 与电子 e_1 和电子 e_2 之间的位移矢量分别为 \mathbf{r}_{O1} 、 \mathbf{r}_{O2} 。位移矢量 \mathbf{R} 、 \mathbf{r}_1 、 \mathbf{r}_2 是四体系统中心坐标系中的坐标,它们是相互独立的变量,因此该系统的动能算符可以表示为:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (2)$$

式中, μ_e 为电子的折合质量, μ 为两核(A^+ 核的质量为 M_A , B 原子核的质量为 M_B) 的折合质量 $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ 。因此,质心坐标系中的薛定谔方程可表示为:

$$[T + V - E]\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (3)$$

$$V = V_{A^+ B^{++}} + V_{A^+ e_1} + V_{A^+ e_2} + V_{B^{++} e_1} + V_{B^{++} e_2} + V_{e_1 e_2} + V_f \quad (4)$$

(3) 式中 E 为总能量, $V_{A^+ B^{++}}$ 为两核 A^+ 和 B^{++} 之间的相互作用势, $V_{A^+ e_1}$ 、 $V_{A^+ e_2}$ 分别为核 A^+ 与电子 e_1 和 e_2 之间的库仑势, $V_{B^{++} e_1}$ 、 $V_{B^{++} e_2}$ 分别为核 B^{++} 与电子 e_1 和 e_2 之间库仑势; $V_{e_1 e_2}$ 为两电子之间的相互作用势, V_f 为激光场与碰撞粒子之间的相互作用。它们可分别表示为:

$$\left. \begin{aligned} V_{A^+ B^{++}} &= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}|}, & V_{A^+ e_1} &= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{A1}|}, & V_{A^+ e_2} &= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{A2}|} \\ V_{B^{++} e_1} &= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{B1}|}, & V_{B^{++} e_2} &= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{B2}|}, & V_{e_1 e_2} &= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{12}|} \\ V_f &= f(\mathbf{r}_{A1}, \mathbf{r}_{A2}, \mathbf{r}_{B1}, \mathbf{r}_{B2}, \mathbf{R}) E_0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中:

$$\left. \begin{aligned} f &= -e \left(\frac{\mathbf{r}_{A1} + \mathbf{r}_{A2}}{2} + \mathbf{r}_{B2} \right) + \frac{1}{2} e(p - q)\mathbf{R} \\ q &= M_A / (M_A + M_B), & p &= M_B / (M_A + M_B) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

E_0 为激光场。值得注意的是,在 V_f 的表达式中,已经利用了 B 原子中的电子在碰撞过程中只改变其状态,电子 e_1 则由于激光感生碰撞电荷交换而转移给 A^+ 离子这一条件。同时 V_f 的表达式中忽略了带电体系在外场作用下引起平动的那部分势能,因为在外加激光场中,这部分势能的时间平均后为零,因此,只要写出引起体系转动的那部分势能就可以了。(4) 式中的势表示式必须是所选择的独立变量 \mathbf{R} 、 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的函数,它们可以通过如下关系式来变换:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_{A1} &= \mathbf{r}_1 - p\mathbf{R}, & \mathbf{r}_{B1} &= \mathbf{r}_1 + q\mathbf{R} \\ \mathbf{r}_{A2} &= \mathbf{r}_2 - p\mathbf{R}, & \mathbf{r}_{B2} &= \mathbf{r}_2 + q\mathbf{R} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

波函数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 所满足的边界条件可以用 A 原子的本征函数 χ_j (对应的本征值为 η_j)、 B 原子的本征函数 $\varphi_m \varphi_n$ (对应的本征值为 $\epsilon_m + \epsilon_n$) 以及 B^+ 的本征函数 π_i (对应的本征值为 ζ_i) 来描述, 它们分别满足下列方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_{A_1}}^2 + V_{A^+ e_1} - \eta_j \right] \chi_j(\mathbf{r}_{A_1}) = 0 \quad (8)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_{B_1}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_{B_2}}^2 + V_{B^+ e_1} + V_{B^+ e_2} + V_{e_1 e_2} - (\epsilon_m + \epsilon_n) \right] \varphi_m(\mathbf{r}_{B_1}) \varphi_n(\mathbf{r}_{B_2}) = 0 \quad (9)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_{B_2}}^2 + V_{B^+ e_2} - \zeta_i \right] \pi_i(\mathbf{r}_{B_2}) = 0 \quad (10)$$

从(3)式可以看出, 两个核的运动可以用波函数 $F(\mathbf{R})$ 来描述, 它满足如下散射方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - E \right] F(\mathbf{R}) = 0 \quad (11)$$

在计算能量时, 可以忽略原子和离子的内能, 于是:

$$E = \mu v^2 / 2 \quad (12)$$

因此, 体系总的波函数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 可写成核的运动 $F(\mathbf{R})$ 与电子波函数 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的乘积, 即:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F(\mathbf{R}) \quad (13)$$

将(13)式代入薛定谔方程(3)中, 可得:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} F(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} F(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + F(\mathbf{R}) H_e \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (14)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V \quad (15)$$

从(11)式可得:

$$F(\mathbf{R}) = \exp [iS(\mathbf{R})] \quad (16)$$

其中:

$$S(\mathbf{R}) = \int ds \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} E(\mathbf{R}) \right]^{1/2} \quad (17)$$

前面已经假设原子和离子之间的相对运动为匀速直线运动, 同时假设相对运动速度平行于 z 轴, 如图 4 所示, 于是有:

$$\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t, \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (18)$$

在这种情况下, $F(\mathbf{R})$ 为一平面波:

$$F(\mathbf{R}) = \exp (i \frac{\mu}{\hbar} \mathbf{v} \cdot \mathbf{z}_R) \quad (19)$$

其中: x_R, y_R, z_R 是位置矢量 \mathbf{R} 的笛卡尔坐标。(14)式中的前两项描述核与电子运动的耦合。将(19)式代入(14)式, 由于折合质量 μ 是一个很大的参量, 第一项比第二项要小得多, 因

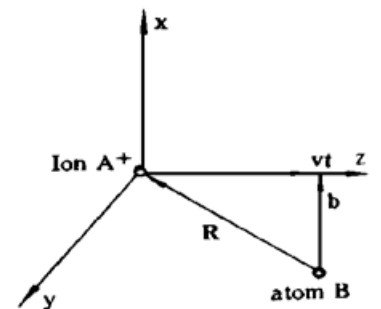


Fig. 4 Coordinate system for analysis. Ion A^+ moves with velocity \mathbf{v} along the z axis

此可以忽略第一项, 于是(14)式可写为:

$$H_e \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = ih |\mathbf{v}| \frac{\partial}{\partial z_R} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (20)$$

从(18)式可知: $z_R = |\mathbf{v}| t$; 于是(20)式可改写成一个与时间有关的薛定谔方程:

$$H_e \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = ih \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (21)$$

4 态振幅的运动方程

为了获得态振幅的运动方程, 可将电子波函数 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 按某基函数组 $A_j B_i$ 和 $C_m C_n$ 展开。显然, 该基函数组 A_j 、 B_i 和 C_m 、 C_n 必须满足: 当 $|t| \rightarrow \infty$ 时, A_j 、 B_i 、 C_m 、 C_n 就过渡为 A 原子、 B^+ 离子和 B 原子的态波函数, 因此:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{ji} C_{ji}(b, t) A_j(\mathbf{r}_1, t) B_i(\mathbf{r}_2, t) + \sum_{mn} C_{mn}(b, t) C_m(\mathbf{r}_1, t) C_n(\mathbf{r}_2, t) \quad (22)$$

其中, $C_{ji}(b, t)$ 和 $C_{mn}(b, t)$ 是展开系数。当 $|t|$ 很大, 且 $|\mathbf{r}_{A_1}| \ll |\mathbf{r}_{B_1}|$, $|\mathbf{r}_{A_2}| \gg |\mathbf{r}_{B_2}|$ 时, 必须满足

$$A_j(\mathbf{r}_1, t) \rightarrow \chi_j(\mathbf{r}_1, t), \quad B_i(\mathbf{r}_2, t) \rightarrow \pi_i(\mathbf{r}_2, t) \quad (23)$$

同时, $\chi_j(\mathbf{r}_1, t)$ 和 $\pi_i(\mathbf{r}_2, t)$ 满足:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V_{A^+ e_1} + V_{B^{++} e_2} - ih^2 \frac{\partial}{\partial t} \right] \chi_j(\mathbf{r}_1, t) \pi_i(\mathbf{r}_2, t) = 0 \quad (24)$$

或分离为如下两个方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + V_{A^+ e_1} - ih \frac{\partial}{\partial t} \right] \chi_j(\mathbf{r}_1, t) = 0 \quad (25)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V_{B^{++} e_2} - ih \frac{\partial}{\partial t} \right] \pi_i(\mathbf{r}_2, t) = 0 \quad (26)$$

可以证明, 方程(25)和(26)的解为:

$$\left. \begin{aligned} \chi_j(\mathbf{r}_1, t) &= \chi_j(\mathbf{r}_{A_1}) \exp(i\alpha_j) \\ \pi_i(\mathbf{r}_2, t) &= \pi_i(\mathbf{r}_{B_2}) \exp(i\beta_i) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

其中, $\chi_j(\mathbf{r}_{A_1})$ 和 $\pi_i(\mathbf{r}_{B_2})$ 分别满足(8)式和(10)式。而 α_j 和 β_i 具有如下形式:

$$\alpha_j = -\frac{\eta_j}{\hbar} t + \frac{\mu_e}{h} p \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_1 - \frac{\mu_e}{2\hbar} p^2 v^2 t \quad (28)$$

$$\beta_i = -\frac{\zeta_i}{\hbar} t - \frac{\mu_e}{h} q \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_2 - \frac{\mu_e}{2\hbar} q^2 v^2 t \quad (29)$$

p 、 q 由(6)式定义。(28)式和(29)式中的第二项和第三项表示束缚于 A 原子中的电子 e_1 和 B^+ 离子中的电子 e_2 相对于两核质心 C 具有动量 $\mu_e p \mathbf{v}$ 、 $\mu_e q \mathbf{v}$ 和动能 $\mu_e p^2 v^2 / 2$ 、 $\mu_e q^2 v^2 / 2$ 。

同样, 当 $|t| \rightarrow \infty$, $|\mathbf{r}_{A_1}| \gg |\mathbf{r}_{B_1}|$, $|\mathbf{r}_{A_2}| \gg |\mathbf{r}_{B_2}|$ 时, 有:

$$C_m(\mathbf{r}_1, t) \rightarrow \mathcal{Q}_m(\mathbf{r}_1, t), \quad C_n(\mathbf{r}_2, t) \rightarrow \mathcal{Q}_n(\mathbf{r}_2, t) \quad (30)$$

其中:

$$\mathcal{Q}_m(\mathbf{r}_1, t) = \mathcal{Q}_m(\mathbf{r}_{B_1}) \exp(i\mathcal{Y}_m), \quad \mathcal{Q}_n(\mathbf{r}_2, t) = \mathcal{Q}_n(\mathbf{r}_{B_2}) \exp(i\mathcal{Y}_n), \quad (31)$$

$$\gamma_m = -\frac{\epsilon_m}{\hbar}t - \frac{\mu_e}{\hbar}q\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_1 - \frac{\mu_e}{2\hbar}q^2v^2t \quad (32)$$

$$\gamma_n = -\frac{\epsilon_n}{\hbar}t - \frac{\mu_e}{\hbar}q\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_2 - \frac{\mu_e}{2\hbar}q^2v^2t \quad (33)$$

从(27)和(31)式可以看出,碰撞体系的基函数 A_j 、 B_i 和 C_m 、 C_n 就是 A 原子、 B^+ 离子和 B 原子的态波函数 $\chi_j(\mathbf{r}_{A_1})$ 、 $\pi_i(\mathbf{r}_{B_2})$ 、 $\mathcal{Q}_m(\mathbf{r}_{B_1})$ 、 $\mathcal{Q}_n(\mathbf{r}_{B_2})$ 分别乘以因子 $\exp(i\alpha_j)$ 、 $\exp(i\beta_i)$ 、 $\exp(i\gamma_m)$ 和 $\exp(i\gamma_n)$ 。

将电子波函数(22)式代入(21)式,利用 $A_j(\mathbf{r}_1, t)$ 、 $B_i(\mathbf{r}_2, t)$ 、 $C_m(\mathbf{r}_1, t)$ 和 $C_n(\mathbf{r}_2, t)$ 的正交性,可得到态振幅的运动方程:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar [c_{mn} + \sum_{ji} S_{mn,ji} c_{ji}] &= \sum_{m'n'} H_{mn,m'n'} c_{m'n'} + \sum_{ji} K_{mn,ji} c_{ji} \\ i\hbar [\sum_{ji} S_{mn,ji}^* c_{mn} + c_{ji}] &= \sum_{mn} \bar{K}_{ji,mn} c_{mn} + \sum_{j'i'} H_{ji,j'i'} c_{j'i'} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

其中:

$$S_{mn,ji} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 C_m^* C_n^* A_j B_i \quad (35)$$

$$H_{mn,m'n'} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 C_m^* C_n^* [H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}] C_{m'} C_{n'} \quad (36)$$

$$\bar{H}_{ji,j'i'} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 A_j^* B_i^* [H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}] A_{j'} B_{i'} \quad (37)$$

$$K_{mn,ji} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 C_m^* C_n^* [H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}] A_j B_i \quad (38)$$

$$\bar{K}_{ji,mn} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 A_j^* B_i^* [H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}] C_m C_n \quad (39)$$

5 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 系统中的激光感生碰撞电荷交换的数值计算

目前,关于激光感生碰撞电荷交换的实验研究的工作报道还很少,只有 Green^[9] 和 Debarre^[15] 等人分别报道过 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 和 $\text{Sr}^+ - \text{Ba}$ 系统的研究情况。本文将以 $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ 激光感生碰撞电荷交换系统为例,利用激光感生碰撞电荷交换的微扰理论进行数值计算,并与 Green 等人的实验结果进行比较。

图 5 中分别画出了与激光感生碰撞电荷交换有关的 Ca 原子(离子)和 Sr 原子(离子)的能级。在 Ca^+ 离子与 Sr 原子发生激光感生碰撞电荷交换之前, Ca^+ 处于离子基态 $3p^6 4s \mathcal{S}_{1/2}$, Sr 原子处于原子基态 $5s^2 \mathcal{S}_0$ 。在泵浦激光的作用下, Sr 原子将一个电子转移给 Ca^+ 离子,同时,由于还吸收一个激光光子,使得 Sr 原子跃迁到离子激发态 $4p^6 5p \mathcal{P}_{3/2}$, 而 Ca^+ ($3p^6 4s \mathcal{S}_{1/2}$) 离子则因激光感生碰撞电荷交换回到原子基态 $4s^2 \mathcal{S}_0$ 。

如图 5 所示,两个电子都为 Sr 原子的束缚电子时,可形成 $\text{Ca}^+ \text{Sr}$ 复合系统的态有两个,即:

$$\left. \begin{aligned} |1\rangle &= C_1(\mathbf{r}_1, t) C_2(\mathbf{r}_2, t) \\ |2\rangle &= C_3(\mathbf{r}_1, t) C_4(\mathbf{r}_2, t) \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

对于 $|1\rangle$ 态,表示电子 e_1 和电子 e_2 都为 Sr 原子中的 $5s$ 电子,而 $|2\rangle$ 态表示两个电子分别

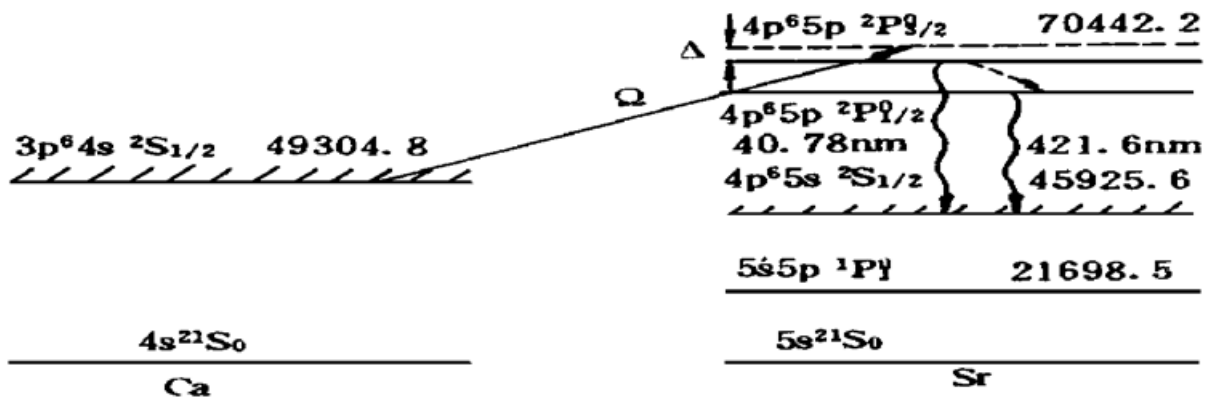


Fig. 5 The configuration of atomic and ionic energy levels of casium and strontium in the LICCE process. The energy levels in the figure are expressed in cm^{-1}

是 Sr 中的 5s 和 5p 电子, 因此, $C_1(\mathbf{r}_1, t)$ 、 $C_2(\mathbf{r}_2, t)$ 、 $C_3(\mathbf{r}_1, t)$ 和 $C_4(\mathbf{r}_2, t)$ 可写为:

$$\left. \begin{aligned} C_1(\mathbf{r}_1, t) &= \mathcal{Q}_{Sr(5s)}(\mathbf{r}_{B_1}) \exp i\mathcal{Y}_1 \\ C_2(\mathbf{r}_2, t) &= \mathcal{Q}_{Sr(5s)}(\mathbf{r}_{B_2}) \exp i\mathcal{Y}_2 \\ C_3(\mathbf{r}_1, t) &= \mathcal{Q}_{Sr(5s)}(\mathbf{r}_{B_1}) \exp i\mathcal{Y}_3 \\ C_4(\mathbf{r}_2, t) &= \mathcal{Q}_{Sr(5p)}(\mathbf{r}_{B_2}) \exp i\mathcal{Y}_4 \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

其中: \mathcal{Y}_i 具有(32)的形式。当一个电子为 Ca 原子的束缚电子, 另一个电子处于 Sr^+ ($5p \hat{P}_{3/2}$) 离子态时, 则可形成一个 Ca Sr^+ 复合系统态, 用 $|3\rangle$ 表示:

$$|3\rangle = A_1(\mathbf{r}_1, t) B_1(\mathbf{r}_2, t) \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} A_1(\mathbf{r}_1, t) &= \chi_{Ca(4s)}(\mathbf{r}_{A_1}) \exp i\alpha_1 \\ B_1(\mathbf{r}_2, t) &= \pi_{Sr^+(5p)}(\mathbf{r}_{B_2}) \exp i\beta_1 \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

其中, α_1 、 β_1 具有(28)式、(29)式的形式。根据图 5, 态 $|2\rangle$ 和态 $|3\rangle$ 之间的能级间隔 $\omega_{32} = -561.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

利用(34)式, 可得 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 系统激光感生碰撞电荷交换过程中三个复合系统态(态 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 和态 $|3\rangle$)的态振幅运动方程为:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar [c_1^{\dot{}} + S_{13}c_3^{\dot{}}] &= H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + K_{13}c_3 \\ i\hbar [c_2^{\dot{}} + S_{23}c_3^{\dot{}}] &= H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + K_{23}c_3 \\ i\hbar [S_{13}^*c_1^{\dot{}} + S_{23}^*c_2^{\dot{}} + c_3^{\dot{}}] &= K_{31}c_1 + K_{32}c_2 + H_{33}c_3 \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

为了获得 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 之间的激光感生碰撞过程的碰撞截面, 在积分(44)方程时, 必须假设 $t \rightarrow \infty$, A^+ 离子为自由离子, 电子 e_1 和 e_2 都是 B 原子的束缚电子, 并处于能级 $|1\rangle$, 故有:

$$|c_1(b, -\infty)|^2 = 1, \quad |c_2(b, -\infty)|^2 = 0, \quad |c_3(b, -\infty)|^2 = 0, \quad (45)$$

激光感生碰撞电荷交换后, Sr 原子处于离子激发态 $4p^65p \hat{P}_{3/2}$ 的几率(即 Ca^+ 离子回到 Ca 原子基态的几率), 可以表示为:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} |c_3(b, t)|^2 = |c_3(b, \infty)|^2 \quad (46)$$

将(46)式代入碰撞截面公式:

$$\sigma = 2\pi \int_0^\infty b db |c_3(b, \infty)|^2 \quad (47)$$

可以求得相对运动速度为 v 、激光失谐量为 Δ 时的碰撞电荷交换的碰撞截面。

当泵浦激光调谐到 $\text{Ca}^+ (3p^6 4s \ ^3S_{1/2}) \rightarrow \text{Sr}^+ (4p^6 5p \ ^3P_{3/2})$ 跃迁近共振, 且泵浦激光场强为 10^5 V/m 时, 计算了 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 激光感生碰撞电荷交换的跃迁几率 $|c_3(b, \infty)|^2$ 随碰撞参数 b 的变化关系。当两碰撞粒子间的相对运动速度为 600 m/s 、泵浦激光的失谐量为 0 cm^{-1} 和 -200 cm^{-1} 时, 计算结果如图 6 所示。从图中可以看出, 当泵浦激光失谐量一定时, $|c_3(b, \infty)|^2$ 随碰撞参数 b 的变化在作振荡变化, 且 b 越小振荡越剧烈; 同时, 碰撞参数还存在一个特殊点 b_0 , 在 b_0 附近 $|c_3(b, \infty)|^2$ 随碰撞参数的变化比较缓慢, 实际上 b_0 就是人们通常指的稳态相位点, 当泵浦激光失谐量不同时, 稳态相位点 b_0 值也随之改变。

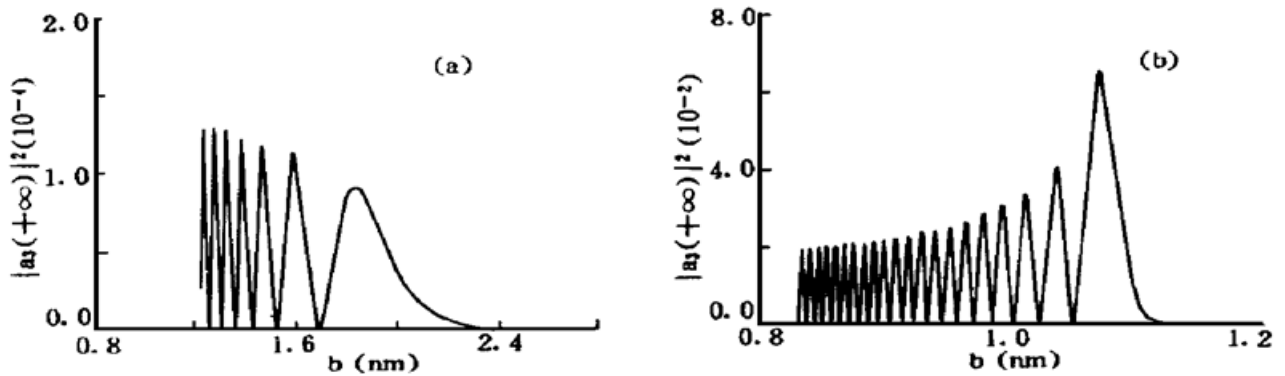


Fig. 6 Graph of the transition probability $|c_3(b, \infty)|^2$ vs the impact b for the $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ LICCE reaction: (a) $\Delta = 0 \text{ cm}^{-1}$, (b) $\Delta = -200 \text{ cm}^{-1}$. In all calculation we have taken the laser field E_0 equal to 10^5 V/m and the relative speed equal to 600 m/s

图 7 给出了两碰撞粒子间的相对运动速度为 500 m/s 、 600 m/s 、 700 m/s 和 800 m/s 时, $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 系统激光感生碰撞电荷交换的理论计算结果。从图 7 中可以看出, 在红端激光感生碰撞电荷交换截面随泵浦激光失谐量的变化下降非常缓慢, 而紫端则下降非常快, 称下降缓慢的红端为准稳态翼。计算结果表明, 当两碰撞粒子的相对运动速度改变时, 碰撞截面最大值的位置相同 (即峰值位置都出现在 $\Delta = -160 \text{ cm}^{-1}$), 碰撞截面的半宽度亦基本上保持不变 (半宽度调谐范围为 390 cm^{-1}); 从图 7 中的计算结果亦可知, 两碰撞粒子的相对运动速度越大, 越不利于碰撞电荷交换作用。

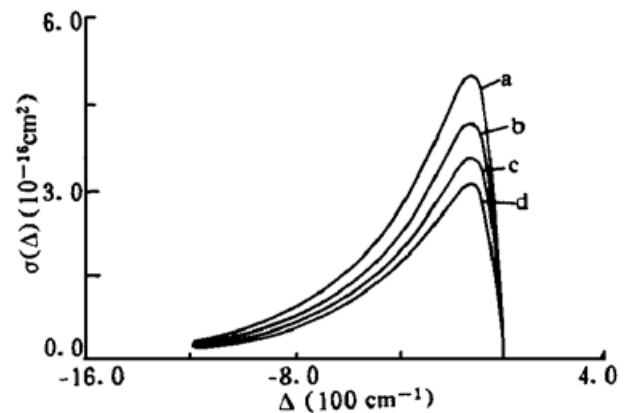


Fig. 7 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ LICCE cross section $\sigma(\Delta)$ vs the laser detuning Δ for several values of the relative speed: (a) $v = 500 \text{ m/s}$, (b) $v = 600 \text{ m/s}$, (c) $v = 700 \text{ m/s}$, (d) $v = 800 \text{ m/s}$. In all calculation we have taken the laser field E_0 equal to 10^5 V/m

将以上理论计算的结果与 Green 等人^[9]的实验结果进行比较。因为激光感生碰撞电荷交换发生在 $\text{Ca}^+ (3p^6 4s \ ^3S_{1/2})$ 和 $\text{Sr}^+ (4p^6 5p \ ^3P_{3/2})$ 之间, 当泵浦激光被调谐到 $\text{Ca}^+ (3p^6 4s \ ^3S_{1/2}) \rightarrow \text{Sr}^+ (4p^6 5p \ ^3P_{3/2})$ 近共振的情况时, 通过观测 $\text{Sr}^+ (5p \ ^3P_{3/2}) \rightarrow \text{Sr}^+ (5s \ ^3S_{1/2})$ 的共振荧光辐射 (波长为 407.8 nm) 就可以达到观察 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 系统激光感生碰撞电荷交换的目的。但是, 观察 407.8 nm 的共振荧光信噪比很低, 而通过观察 421.6 nm 的共振荧光则可获得较高的信噪比, 因为 $\text{Sr}^+ (4p^6 5p \ ^3P_{3/2})$ 上的粒子数布居可以通过离子态 $\text{Sr}^+ (4p^6 5p \ ^3P_{3/2})$ 的辐射衰变或碰撞弛豫来获得。在 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 系统激光感生碰撞电荷交换的实验中, Green 等人^[9]观察了 421.6 nm 共振荧光随

泵浦激光波长的变化关系, 其中位于 464.8 nm、469.4 nm、478.0 nm 和 487.0 nm 的谱峰分别来源于 $\text{Sr}(5s^2 \text{S}_0) \rightarrow \text{Sr}(5s8d \text{D}_2)$ 、 $\text{Sr}(5s9s \text{S}_0)$ 、 $\text{Sr}(5s7d \text{D}_2)$ 和 $\text{Sr}(5s8s \text{S}_0)$ 的双光子共振多光子电离, 从而产生 $\text{Sr}^+(4p^6 5p \text{P}_{3/2})$ 和 $\text{Sr}^+(4p^6 5p \text{P}_{1/2})$ 态粒子数布居; 位于 460.7 nm 的谱峰则来源于 $\text{Sr}(5s^2 \text{S}_0) \rightarrow \text{Sr}(5s5p \text{P}_1)$ 的单光子共振多光子电离。排除了 Sr 原子的共振多光子电离谱之外, 激发谱中还出现一个谱峰和一个很宽的谱带分别位于 471.5 nm 处和 477.0 nm 附近, 并且随着泵浦激光与电离激光[用来产生 $\text{Ca}^+(4s \text{S}_{1/2})$ 粒子的激光, 波长为 536.1 nm]的时间间隔的增加, 两者的信号强度都迅速减弱; 但究竟何者来源于激光感生碰撞电荷交换, Green 等人认为 471.5 nm 处的谱峰来源于激光感生碰撞电荷交换, 而作者理论计算的结果正好与 477.0 nm 附近的宽谱带吻合得很好[理论计算得激光感生碰撞电荷交换截面最大值位于红端距离共振泵浦(共振泵浦波长为 473.1 nm) - 160 cm^{-1} 处, 对应的波长为 476.7 nm]。此外, 位于 477.0 nm 附近的谱带在红端确实有一个很宽的准稳态翼, 与图 7 的理论计算结果吻合得很好。

既然认定 477.0 nm 附近的谱带来源于 $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ 间的激光感生碰撞电荷交换, 那么, 471.5 nm 的谱峰又是如何产生的呢? 通过分析位于 471.5 nm 处的谱峰, 可以看出, 尽管其带宽比 477.0 nm 处的带宽要小得多, 但它与原子谱线相比则要宽得多, 并且它的谱线强度也是随着两束激光时间间隔的增加而不断减弱; 因此, 可以断定它也是来源于一种激光感生碰撞过程。经分析, 作者认为该谱峰的产生机制如下: Green 在用波长 536.1 nm 的激光双光子共振泵浦 $\text{Ca}(4s^2 \text{S}_0) \rightarrow \text{Ca}(4s4d \text{D}_2)$ 时, 使得 $\text{Ca}(4s4d \text{D}_2)$ 态具有大量的粒子数布居, 而 Ca

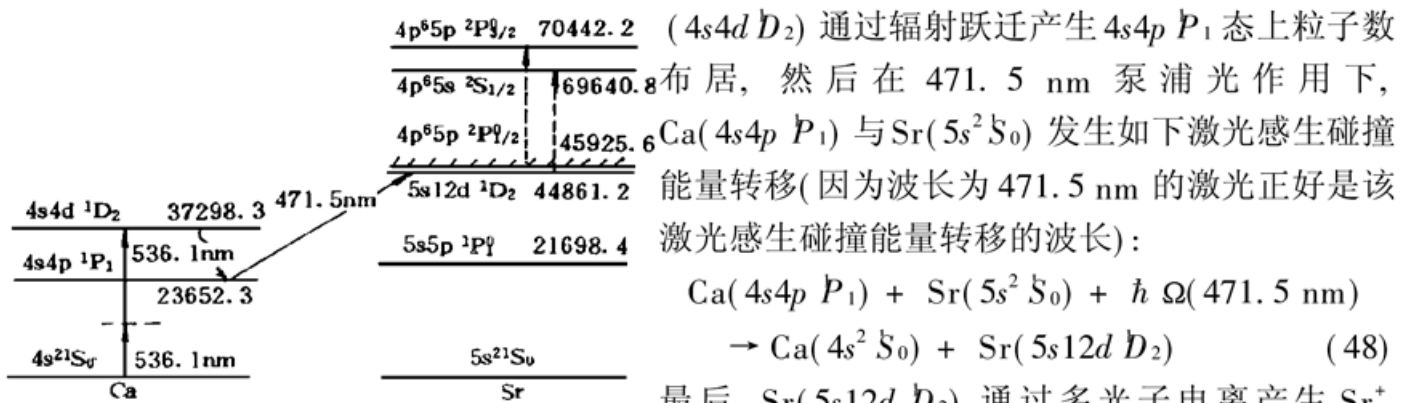


Fig. 8 The interpretation of the peaks at 471.5 nm as due to LICET in $\text{Ca}^+ \text{-Sr}$ system

参 考 文 献

[1] D. B. Lidow, R. W. Falcone, J. F. Young *et al.*, Inelastic collision induced by intense optical radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**(9) : 462~ 464
 [2] R. W. Falcone, W. R. Green, J. C. White *et al.*, Observation of laser-induced inelastic collision. *Phys. Rev. (A)*, 1977, **15**(3) : 1333~ 1335
 [3] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, High-resolution studies on laser-induced collisional energy transfer profiles. *Phys. Rev. (A)*, 1980, **21**(6) : 1969~ 1974
 [4] A. Debarre, High-resolution study of light-induced collisional energy transfer in Na-Ca mixture. *J. Phys. (B)*, 1983, **16**(2) : 431~ 436
 [5] W. R. Garrett, Observation on laser-induced collision energy transfer in xenon-argon mixture. *J.*

- Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(2) : 133~ 137
- [6] M. Matera, M. Mazzoni, Laser-induced collision energy transfer in rubidium-sodium mixture: experiment study the spectral profile. *Phys. Rev. (A)*, 1990, **41**(7) : 3766~ 3769
- [7] S. E. Harris *et al.*, Numerical analysis of laser induced inelastic collisions. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1977, **QE-13**(12) : 972~ 979
- [8] A. Agresti, Analysis of the far-wing behavior in the spectrum of the light-induced collisional-energy-transfer process. *Phys. Rev. (A)*, 1988, **38**(5) : 2259~ 2273
- [9] W. R. Green, M. D. Wright, J. F. Young *et al.*, Laser-induced charge-transfer to an excited ionic state. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**(2) : 120~ 123
- [10] R. Z. Vitlina, A. V. Chaplik, Nonresonant charge transfer in the field of an intense light wave. *Zh. Eksp. & Teor. Fiz.*, 1974, **67**(5) : 1667~ 1673
- [11] D. A. Copeland, C. L. Tang, On the optical photo energy for photo-assisted nonresonant charge exchange. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(11) : 5129~ 5136
- [12] L. F. Erra, L. Mendez, A. Riera, On laser-induced charge transfer in the HeH^{2+} quasimolecule. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(9) : 4221~ 4226
- [13] L. F. Erra, L. Mendez, A. Roera, Laser-induced charge reansfer in the CH^{6+} quasimolecule. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**(10) : 4537~ 4542
- [14] L. F. Erra, L. Mendez, A. Roera, Laser-induced charge transfer in the OH^{8+} quasimolecule. *J. Phys. (B)*, 1985, **18**(22) : 4271~ 4282
- [15] A. Debarre, Ph. Cahuzac, Interpretation of the experimental cross section profile of a laser-induced charge exchange process. *J. Phys. (B)*, 1986, **19**(21) : 3973~ 3965

Perturbative Theory of Laser-Induced Collisional Charge Exchange

Chen Deying Wang Qi Ma Zuguang

(*Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

(Received 25 July 1996; revised 24 December 1996)

Abstract The perturbative theory of laser-induced collisional charge exchange (LICCE) is presented, in which the laser-induced collisional charge exchange is described as a four-body system and the compound atomic and ionic states are used as basis-states of LICCE, and the equation of motion for the probability amplitudes of the states are obtained. The numerical results of LICCE in $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ are obtained for the first time through numerical calculation, and the comparison between the theoretical results and the experimental one (obtained by W. R. Green *et al.*) confirms the interpretation of the peaks at 477.0 nm as due to LICCE in $\text{Ca}^+ - \text{Sr}$ and the peaks at 471.5 nm due to LICET in $\text{Ca} - \text{Sr}$ system.

Key words atom, ion, laser-induced collisional charge exchange (LICCE), collision cross section.