

负离子的故事*

宁传刚[†]

(清华大学物理系 北京 100084)

A tale of negative ions

NING Chuan-Gang[†]

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2023-10-09 收到

[†] email: ningcg@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20231104

摘要 负离子广泛存在于气体、液体和固体中,参与很多重要的物理化学过程。负离子的额外电子和中性芯之间的结合很弱,这使得负离子具有显著不同于中性原子和正离子的独特性质,如负离子通常没有激发态。文章首先回顾元素周期表中各原子的电子亲和势、负离子的能级结构,以及相应的测量方法,之后详细介绍最近在过渡族元素负离子方面的研究进展,然后讨论负离子的激光冷却和偶极束缚态,最后总结和展望气相负离子相关研究。

关键词 负离子, 电子亲和势, 激光冷却, 冷离子阱

Abstract Negative ions exist widely in gases, liquids, and solids, playing an important role in many physical and chemical processes. The binding between the extra electron and the neutral core is very weak, which gives negative ions unique properties that are significantly different from neutral atoms and positive ions. For example, negative ions usually have no excited state. This article first reviews the electron affinity of atoms in the periodic table and the energy levels of their negative ions, as well as the corresponding measurement methods. A detailed introduction to recent research on the transition element negative ions is then presented, followed by a description of laser cooling and the dipole bound states of negative ions. Finally, future prospective research on gas-phase negative ions is summarized.

Keywords negative ions, electron affinity, laser cooling, cold ion trap

1 引言

负离子、正离子和中性原子分子是构成物质的三种重要组分,广泛存在于气体、液体和固体中。正离子和中性原子中的电子与原子的结合力是长程的库仑相互作用,结合较强,典型的结合能约10 eV,有无数多个束缚态。而负离子的额外电子和中性原子或分子之间的结合力主要来自极

化效应以及电子之间的关联效应,结合较弱,典型的结合能约1 eV。这导致负离子通常只有一个束缚态,没有激发态,或只有有限几个束缚态。有些原子甚至不能形成稳定的负离子,如满电子壳层的惰性原子(He—Rn),半满壳层的N原子等^[1, 2]。尽管负离子很早就已经在质谱仪上被观测到,但由于负离子通常没有激发态,不发光,人们对负离子的电子结构的认识要比正离子和中性原子晚得多。

为了衡量原子或分子得到电子的能力,人们

* 国家自然科学基金(批准号: 11974199; 12374244)资助项目

定义了电子亲和势(electron affinity, EA)这一物理量。它是反映原子或分子得到一个电子形成负离子能力的一个基本参数。电子亲和势和常见的电离势(ionization potential, IP)相对, 电离势反映的是原子或分子失去一个电子形成正离子的容易程度。化学反应本质上是电子在两个原子间重新分配, 因此电子亲和势和电离势这两个基本参数对理解化学反应以及很多物理化学性质都很重要。如原子电负性 χ 定义为 $\chi = (IP+EA)/2$, 硬度 η 定义为 $\eta = IP-EA$ 。电子亲和势和电离势还可以用来计算不同电荷态的化学键键能。例如, 如果分子解离通道 $AB \rightarrow A+B$ 的键能 E_b 是已知的, 那么 $AB^- \rightarrow A^- + B$ 的键能 E'_b 可由式子 $E'_b = E_b + EA(AB) - EA(A)$ 推算得到。

氢负离子(H^-)是最简单的负离子, 由一个质子和两个电子构成, 是一个三体问题。如果不借助现代计算机的强大数值计算能力, 要确定 H^- 的能级并不是一件容易的事。在20世纪初, 人们通过对太阳光谱的观测, 发现太阳大气层对太阳光的吸收谱, 在400—1600 nm区间是连续的吸收。吸收系数随波长增大先增加, 在约800 nm达到最大, 然后又下降。在其他温度不太高的恒星也观测到了类似的吸收曲线。这个连续的吸收曲线在当时不能用任何已知原子的吸收来合理解释, 因为大多数中性原子和正离子的第一吸收线都在300 nm左右或更短波长^[3]。1939年, Wildt指出这个连续吸收可能是太阳大气层中 H^- 造成的。很多人沿着这个建议, 试图计算 H^- 的吸收系数, 但结果都不令人满意。直到1946年, 钱德拉塞卡才很好地解决了这个问题^[4]。 H^- 原子的电子亲和势为0.75 eV, 光子能量大于这个数值, 也即波长 $\lambda < 1650$ nm, 就可能通过光电效应脱附掉 H^- 额外的电子, 过程中光被吸收。现在理论能够非常精确地预言氢原子的电子亲和势, 其精度比现有实验测量精度高了两个数量级^[1, 2]。理论还预测, 如果两个电子都放在 $2p$ 轨道上, 形成 $^3P^e$ 态, 这个态能量比基态高了约10 eV, 但通过电子关联效应仍然束缚在一起, 能量比 H^- 原子主量子数 $n = 2$ 时略低, 电子结合能为9.5 meV。目前实验上还没有观测到这个态。类似的, 尽管He不能

形成稳定的负离子, 即 $EA(He) < 0$, 但如果一个 $1s$ 电子被激发到 $2p$, 可以形成寿命较长的负离子亚稳态 $1s2s2p^4P_{j=1/2, 3/2, 5/2}$ 。态符号的左上角标是自旋多重度, 右下角标 j 代表总角动量。 j 可以是 $1/2$ 、 $3/2$ 和 $5/2$ 三个态, 在实验上已经被观测到^[2]。

在磁约束核聚变托克马克装置中, H^- 也发挥着重要的作用。聚变装置运行过程中, 需要注入动能约100 keV的氢。由于托克马克装置内强大的磁场, 带电离子很难进入到环中, 而中性原子又很难加速。解决办法是先生成负离子 H^- , 利用电场加速到100 keV, 然后再通过光脱附或薄膜剥离器剥离掉其额外电子, 变成中性束后注入到环中。 H^- 还是很多质子加速器的注入离子源。 H^- 先被加速, 在需要的时候, 高能的 H^- 穿过薄膜剥离器, 其电子被全部剥离掉, 变成了质子。这样做的好处是在串列静电加速器中可以实现质子能量的加倍, 在回旋加速器中可以更方便引出质子束, 在储存环中可以实现对质子和 H^- 的分别加速和控制。

在放射性碳测年技术中, 碳负离子也扮演了至关重要的角色。大气中的 ^{14}C 通过宇宙射线和大气N原子反应不断产生, 空气中 ^{14}C 约为 ^{12}C 含量的 10^{-12} 。 ^{14}C 不稳定, 会发生 β 衰变, 半衰期为5730(30)年。生物体在活着的时候通过光合作用和进食与外界进行碳交换, 体内的 ^{14}C 含量和大气中的含量相同, 但死亡以后碳交换就停止了, 体内 ^{14}C 含量由于衰变会逐渐减少。通过测量死去动植物体内的 ^{14}C 相对含量, 就可以知道其死亡时间距今是多少年。要实现 ^{14}C 高达 10^{-12} 灵敏度的测量, 同时还要避免大量 ^{14}N 的干扰, 技术上并不容易。加速器质谱利用 C^- 稳定存在, 但是 N^- 不能稳定存在这一特点, 很好地实现了 ^{14}C 的高灵敏测量。

一些分子可以带上两个或更多电子, 形成高价态负离子。对原子来说, 由于电子间的库仑排斥太强, 没有稳定的二价负离子存在。尽管化学反应中有些原子可以呈现负二价的化学价态, 如氧原子, 但孤立的 O^{2-} 并不存在。大一些的分子, 可以形成稳定的高价负离子^[5-7], 如硫酸根负离子结合四个水分子可以形成稳定的负二价离子 $[SO_4(H_2O)_4]^{2-}$, 但孤立的 SO_4^{2-} 不稳定。目前, 通过质谱实验观测到的最小负二价负离子是 $[PdX_4]^{2-}$ 和

[PtX₄]²⁻ (X = Cl, Br)^[7]。对于一个负离子M⁻而言,光脱附其额外的一个电子,产生带负电荷的M⁻,光电子在出射过程中会受到M⁻排斥而加速,这有可能出现光电子的动能比光子能量还大的情况,也即电子结合能是负值的有趣现象。额外电子和M⁻之间,长程是库仑排斥力,短程是由原子核以及极化和关联效应所形成的吸引力,二者叠加,会形成一个阻碍电子逃逸的势垒,这和重原子核的α衰变现象类似。势垒的存在还导致光电子能谱上出现一个截止边,即光电子动能都要大于势垒高度,没有接近零动能的慢电子^[5-7]。

负离子因为通常不发光,不能像正离子和中性原子那样通过光谱进行研究,但是负离子的额外电子结合能很小,用可见光波段的光就可以脱附掉。随着激光技术的发展,人们开始利用激光光电子能谱技术测量负离子的能级结构^[8],这大大促进了人们对负离子的认识。但是受光电子能谱方法分辨率的限制,即使是简单的原子负离子,仍有很多元素的能级结构尚未被揭示。到20世纪末,人们只对电子结构比较简单的主族元素负离子有了一些了解,而元素周期表中很多过渡态族元素以及镧系铜系元素负离子的能级结构仍然是未知的。随着光电子能谱技术的发展,特别是最近引入的慢电子速度成像和冷离子阱相结合的方法,使得这一领域取得了很大突破。目前,除放

射性元素以外,绝大多数原子负离子能级结构都已经测量清楚了^[1]。

2 电子亲和势以及负离子能级结构的测量

2.1 负离子能级结构的测量方法

负离子的能级结构主要是通过光电子能谱学方法测量得到的。在典型的光脱附实验中,一束窄线宽激光束和负离子束交叉,负离子额外的电子被光脱附,然后探测产生的光电子或中性原子。负离子可以通过气体放电、激光溅射、电喷雾、或铯离子溅射等方法产生^[1, 2]。然而,一些电子亲和势很低的元素很难产生足够强的负离子束,这往往也是阻碍这类实验的最大障碍。在光脱附阈值附近,光电子的产额服从维格纳阈值定理,即:

$$\sigma_{\text{tot}} = \begin{cases} a(h\nu - \text{BE})^{l+\frac{1}{2}}, & h\nu > \text{BE} \\ 0, & h\nu \leq \text{BE} \end{cases}, \quad (1)$$

其中,σ_{tot}是光脱附总截面,BE是相应脱附通道的结合能,l是出射光电子的轨道角动量,a是比例常数。由于每个光子携带大小为一个ħ的角动量,光脱附原子的s壳层电子,出射光电子是p波(l = 1)。光脱附p电子,会有两个分波,即s波(l = 0)和d波(l = 2)。在阈值附近,只能观测到s波,d分波的贡献可以忽略不计。同样地,光脱附d电子,在阈值附近只能观测到p波。结合能BE反映了负离子的能级结构,是负离子的固有属性,由实验测量确定。如果初态负离子和末态中性原子都处于基态,BE和电子亲和势EA相等。实际实验中,初态负离子有可能处于亚稳态,末态中性原子也可能处于激发态,此时BE ≠ EA。根据(1)式,通过扫描激光频率,同时监测产生的光电子强度或中性原子强度的变化趋势,就可以确定结合能BE,这种方法称为阈值扫描方法^[8]。对s波脱附,这个方法测量精度很高,但对于p波测量误差较大。如图1所示,对s波脱附,当光子能量hν大于阈值BE时,光电子产额增加非常迅速,斜率很陡,可以精确测定阈值BE。早在1970

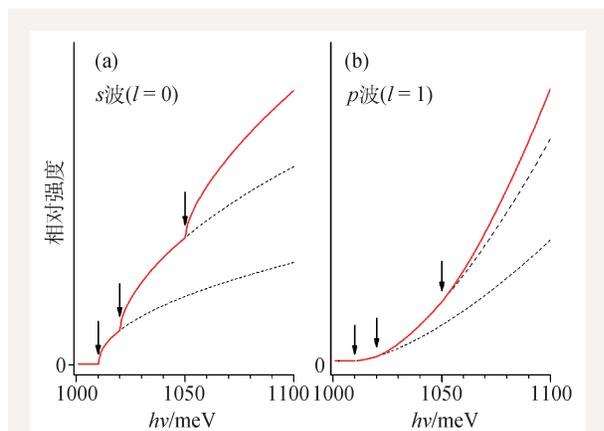


图1 依据维格纳阈值定理模拟的含三个相邻光脱附通道的光电子强度随光子能量hν的变化 (a) s波光脱附;(b) p波光脱附。图中箭头所指阈值分别是1010 meV, 1020 meV, 1050 meV^[1]

年,可调谐染料激光器诞生不久,Lineberger等人就用这个方法精确测定S的电子亲和势^[8]。但对p波脱附,由于光子能量 $h\nu$ 大于阈值时,光电子产额增加缓慢,很难精确确定阈值BE,尤其在多个能量间隔很小的脱附通道同时存在的情况下。

光脱附过程中能量守恒,由于原子比电子重很多,脱附前后原子动能改变很小,可以近似认为光电子带走了所有动能。测量光电子动能 E_k ,可得到结合能 $BE = h\nu - E_k$ 。测量光电子动能常见方法有半球形能量分析器法(图2(a))和飞行时间法(图2(b))^[9],这两种方法典型能量分辨率约为几个meV。此外,还有干涉条纹法(图2(c))^[10]和速度成像法(图2(d))^[11]。在干涉条纹实验中,将负离子放置在均匀电场中进行光

脱附,光电子在电场力作用下飞向荧光屏。对于荧光屏上每个可能的击打点,光电子都有两个路径可以达到:一是顺着电场飞;二是先逆着电场飞,再在电场作用下掉头飞向荧光屏。这两个路径之间有相位差,会产生干涉。要在荧光屏上清晰地观测到明暗相间的圆环,通常要求光电子动能约在0.1 meV左右。从干涉条纹图案可以得到电子的德布罗意波长 λ_d ,进而计算出光电子动能 $E_k = h^2/(2m_e\lambda_d^2)$ 。这个方法观测的是干涉条纹,和干涉显微镜有类似之处,所以又被称作光脱附显微镜法。干涉条纹法的测量精度很高,典型不确定度为几个 μeV 。但由于要求光电子动能约为0.1 meV,因此干涉条纹法只适用于s波测量。

在光电子速度成像实验中,利用线偏振激光脱附负离子。以线偏振方向为轴,出射光电子呈现旋转对称分布,其分布由下式描述:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)], \quad (2)$$

式中, Ω 是立体角; $P_2(\cos\theta)$ 是二阶勒让德多项式,即 $(3\cos^2\theta - 1)/2$; θ 是光电子出射方向相对于

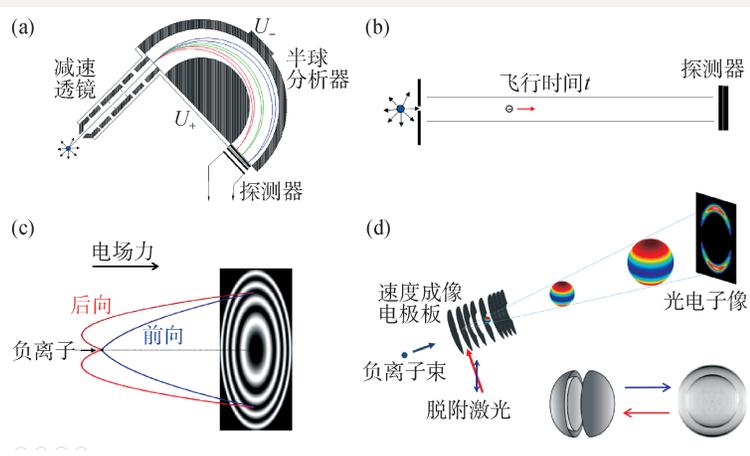
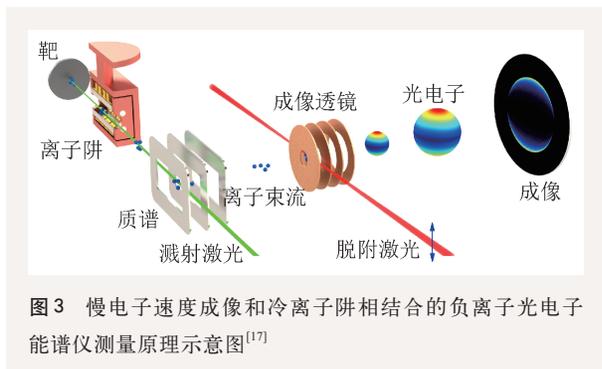


图2 测量负离子光电子能谱的常见方法 (a)半球形能量分析器法,图中半球分析器的内外半球分别加电压 U_+ 和 U_- , $U_+ > U_-$ 。两半球之间的曲线代表三种能量不同的电子轨迹,从内到外能量依次增加;(b)飞行时间法,测量光电子从产生到被探测器探测的飞行时间。若无外场,称为自由飞行时间法。自由飞行时间法收集立体角很小,效率低。为了增加收集效率,可以施加特定分布的磁场,如磁瓶能谱仪^[9];(c)干涉条纹法,在均匀电场中光脱附负离子,光电子的前向路径和后向路径之间产生干涉;(d)速度成像法,负离子束在速度成像电极板的作用区被一束线偏振光脱附。线偏振方向和荧光屏平行,竖直向上,如双向箭头所示。右下角显示的是三维球壳分布和投影后的二维分布一一对应关系。成像示意图只画了一个光脱附通道,而右下角的投影示意图中画了两个光脱附通道

光偏振方向的夹角; β 是各向异性参数,介于-1和2之间。 β 的数值依赖光电子动能和电子态。测量 β 可以帮助指认电子态。速度成像实验通常用多片电极产生特定的电场,使得速度相同但出发位置稍不同的光电子飞行一段距离后到达荧光屏同一位置。探测光电子的荧光屏和线偏振方向平行,实验记录每个电子击打屏幕的位置,通过多次积累得到投影后的二维分布。由于光电子分布具有旋转对称性,通过阿贝尔反变换,利用记录的二维分布可以重建原先的三维分布。速度成像实验中,速度大小一样的光电子分布在同一个球壳上,投影到荧光屏上,呈现环的特征,环有清晰的外边界,而内边界是缓变的,环的半径和光电子速度大小成正比。速度成像的典型相对能量分辨率约2%,其显著优点是对动能很低的电子也能保持较好的能量分辨率。这是因为,动能很低时光电子球壳很小,在环境残余电磁场作用下光电子球壳只发生整体偏移,不发生变形,对分辨率影响较小。针对这个特点,特别设计的速度成像又叫慢电子速度成像^[12],其能量分辨率

表1 测量原子电子亲和势的4种常见方法比较

测量方法	分辨率(分辨相邻跃迁)	典型精度	动态范围	适用性
光电子能谱法	如果能量间隔大于10 meV, 分立峰	约10 meV	几个eV	结构较简单的负离子
阈值扫描法	重叠的谱, 对s波分辨率很好, 但对p波很差	0.001—1 meV	约10 meV	主族元素和部分后过渡族元素
干涉条纹法	重叠的干涉条纹, 仅s波, 动能约0.1 meV	0.001—0.01 meV	约0.1 meV	IIIA-VIIA 主族元素
慢电子速度成像法	如果能量间隔大于1 meV, 分立峰	0.01—0.1 meV	几个eV	所有元素



可以达到 0.1 meV^[13]。与阈值扫描法和干涉条纹法需要预先知道电子亲和势的粗略值不同, 速度成像可以先在动能较大的情况下先进行粗略测量, 然后选定特定的脱附通道, 在这个通道阈值附近, 降低光电子动能, 再进行精确测量。慢电子速度成像的电子典型动能约10 meV, 这比接近零动能的阈值扫描法以及干涉条纹法的光脱附截面要大很多, 因此信噪比要好很多, 特别是对于p波脱附。阈值扫描方法在测量过程中, 还需要监测负离子束流和激光束的强度, 并确保两个束流的重叠保持不变。在负离子束流中, 有时可能存在质量和待测离子相同的其他种类离子, 这也会对测量造成干扰。这些因素导致阈值扫描方法容易低估其测量误差, 有时甚至给出错误的结果^[14]。表1比较了上述几种方法的各自特点。可以看出慢电子速度成像方法是测量过渡族、镧系和铜系负离子能级结构的最好方法^[1, 14, 15], 而阈值扫描法以及干涉条纹法主要限于主族元素负离子的测量。

2.2 过渡族、镧系和铜系负离子

过渡族、镧系和铜系原子负离子的价电子占据d, f或s壳层, 其在光脱附阈值附近通过p波脱附。因为d或f壳层没有填满, 由于自旋轨道耦合效应, 其原子的精细结构非常复杂, 传统的半球

形能量分析器法、阈值扫描方法和干涉条纹法都很难做到高分辨测量。而且这些元素的电子亲和势通常都较低, 很难产生比较强的负离子束流, 这也限制了测量方法的选择。测量这些元素负离子面临的另一个困难: 这些元素化学性质活泼, 又通常存在多个同位素, 很容易被氢化物负离子干扰。例如, 在测量Hf元素能级结构的实验中, 质量数为180的负离子包括¹⁸⁰Hf⁻, ¹⁷⁹HfH⁻和¹⁷⁸HfH₂⁻, 由于这些氢化物分子存在振动和转动激发, 在温度较高时, 能谱有很大的热展宽, 有可能和原子负离子的谱线重叠, 形成很大的干扰。慢电子速度成像和冷离子阱相结合的方法很好地解决了这个问题^[16]。装在氦制冷机冷头上的离子阱, 温度可控制在5—300 K之间, 被囚禁在阱中的离子和缓冲气体碰撞实现冷却。缓冲气体通常是20% H₂+80% He的混合气。当在低温下进行测量时, 分子负离子都处于振动基态和少数转动激发态, 热展宽大大减小, 谱也变得相对简单, 只剩下来自振动基态的少数几条锐利谱线, 从而大大减小了分子负离子对原子负离子测量的干扰。阱的另一个好处是可以通过积累一段时间的负离子来增强信号。此外, 还可以通过改变囚禁时间或改变缓冲气体来区分不同的激发态。碰撞过程中, 激发态会退激, 不同激发态的碰撞退激速率不同, 因此激发态在阱中的寿命和缓冲气体种类以及其数密度有关。碰撞退激寿命和光电子角分布信息都为态的指认提供了重要信息。最后需要指出的是, 中性原子的能级通过光谱都已经精确测定了, 有标准的数据库可以查阅。如果实验观测中的某几条谱线来自同一个负离子初态, 只是中性原子末态不同, 那么这些谱线的能量间隔就和中性原子的能级间隔是相同的, 这为谱线的指认提供了像指纹一样的信息。此外, 由于中性原子的激发态和基态能级差有精确的数据可查, 测

量原子亲和势的光脱附通道不限于从负离子的基态到末态中性原子的基态，末态也可以选择原子的激发态，这个自由度使得一台工作在可见光范围的染料激光器就可以满足大多数的测量需求，不一定需要红外激光器。图3展示了我们研制的这样一套装置的原理示意图。一束脉冲激光聚焦在样品靶上，溅射产生负离子，被射频八极杆离子阱收集和囚禁，在阱中碰撞冷却45 ms后，在阱的前后端盖上施加脉冲电场，负离子被抛出。离子运动到飞行时间质谱仪的加速区时，被脉冲电场加速到1000 eV。根据飞行时间的不同，选择感兴趣的负离子，在速度成像区进行光脱附，产生的光电子被荧光屏探测，并记录每个电子的位置。典型的一幅光电子像是积累5万发激光脉冲的结果。我们用硫负离子(S⁻)对系统进行了标定，得到EA(S⁻) = 16753.00(7) cm⁻¹，这和干涉条纹法给出的结果16752.9753(41) cm⁻¹符合得很好。括号中数字代表相应的不确定度。利用这套装置我们测量了30多种元素负离子的能级结构^[1, 14]。图4显示的是铀负离子(U⁻)的光电子能谱^[17]。在多个光子能量下采集能谱，然后把各能谱中高分辨部分(即低动能部分)拼接起来，可以得到一张高分辨能谱，如图4(b)所示。为了识别观测的各个谱峰，通过改变囚禁时间来观测峰强度的变化，如图4(c)所示，峰a和峰b变化趋势不同，显示它们来自不同的激发态。利用这个方法，我们系统研究了过渡族、镧系和锕系负离子的能级结构。在上述研究中，我们发现钍负离子(Th⁻)可以被激光冷却^[18]，详细讨论见下节。

至此，元素周期表中大多数非放射性元素的电子亲和势都被很好地测定了。对于电子亲和势很低的元素，很难制备足够强的负离子束进行谱学测量，因此物理学家们利用加速器质谱仪方法对这些元素电子的亲和势进行了粗略估计，如EA(Ho)⁻ < 0.005 meV^[19]。

另外，一些元素的电子亲和势目前还没有实验测量值，但有理论计算的预测值。例如，由于相对论效应的影响，理论预测超重惰性元素Og (Z = 118)可以形成负离子，其电子亲和势为0.056 meV^[20]。为了读者查阅方便，图5以元素周期表的形式总结了这些结果。

3 激光冷却负离子

激光冷却是发展成熟的获取冷原子的实验技术，其开拓了许多激动人心的新研究领域，如玻色—爱因斯坦凝聚体、精密测量等。早在1978年，Ba⁺和Mg⁺离子首先被冷却下来。接着在1985

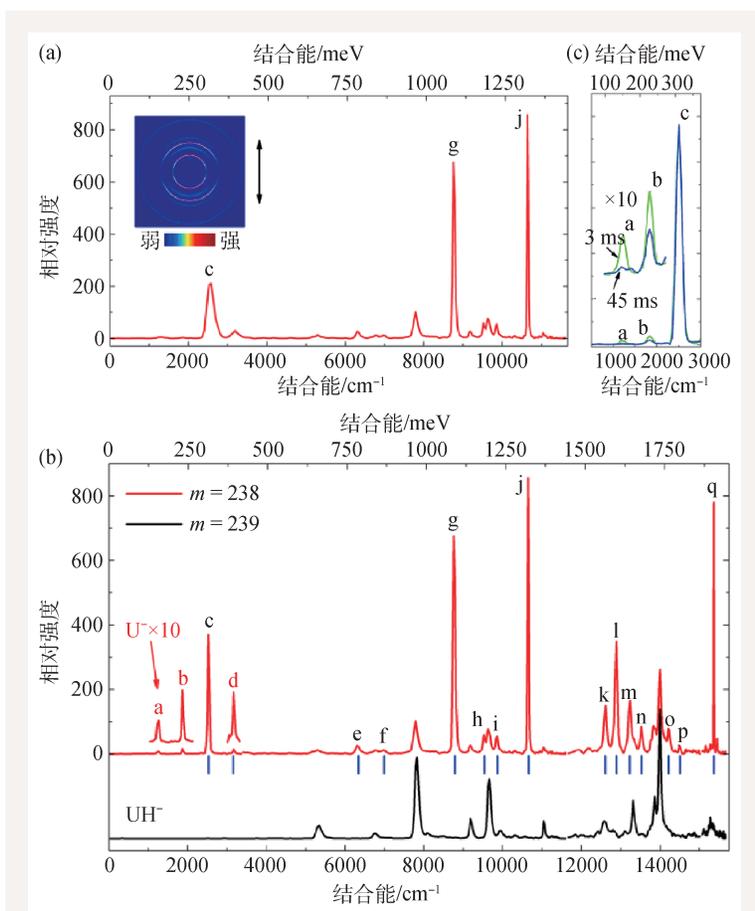


图4 铀负离子(U⁻)的光电子能谱 (a)光子能量为11590 cm⁻¹时的能谱和光电子像。左上小图是光电子计数率，旁边的双向箭头指示激光偏振方向；(b)多个光子能量下的高分辨拼接能谱图。由于UH⁻信号比U⁻强很多，质量m = 238的信号中含有部分来自UH⁻的漏信号，而m = 239的信号中只有UH⁻的贡献。谱下方的短竖线代表中性U原子的能级；(c)囚禁时间为3 ms (绿色线)和45 ms (蓝色线)的能谱比较，中间小图是峰a和峰b的局部放大图。各峰的标识(图中用英文字母标记各峰)与含义见文献[17]

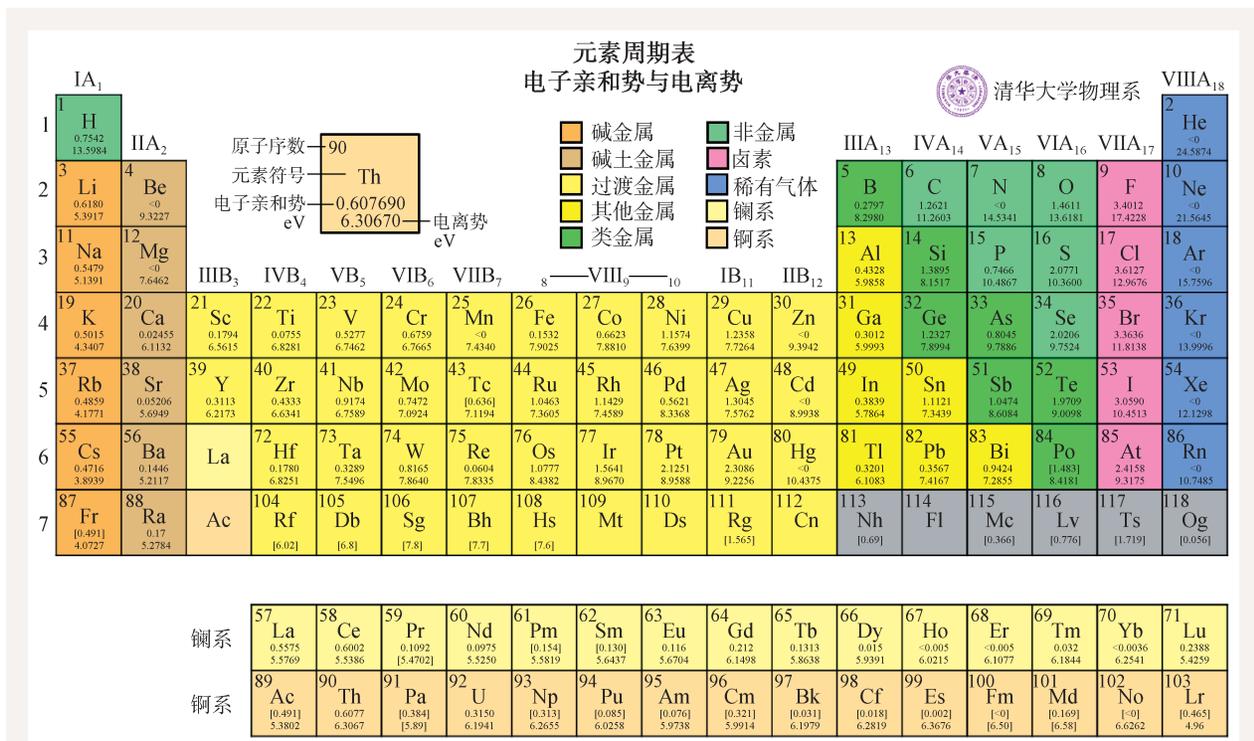


图5 元素周期表中的电子亲和势，每个元素下方的数值是电子亲和势与第一电离势。图中方括号[]中的数值是理论预测值，标识“<0”表示没有稳定的负离子。为了简洁，图中对有效数字进行了截断，精确的结果见文献[14]

年，中性的Na原子也被降到了240 μK的温度。之后四十多年过去了，负离子的激光冷却仍然没有被实现。原则上，一旦实现了某种负离子的激光冷却，我们便可以使用协同冷却技术冷却其他负离子，甚至反质子。

负离子的激光冷却一直没有实现的原因在于缺少合适的负离子体系。激光冷却要求体系存在一个合适的激发态，在激光的照射下，在基态与激发态之间闭合跃迁循环快速发生。由于负离子是一个弱束缚体系，额外的电子处于一个很浅的势场中，所以大部分负离子只有一个束缚态，不存在激发态。少部分重元素负离子拥有激发态，但激发态与基态宇称相同，无法发生快速的电偶极跃迁。经过对原子负离子的多年研究，目前，人们只在Os⁻，Ce⁻和La⁻，Th⁻内部观察到了电偶极跃迁^[21-23]。其中Os⁻对应的跃迁是自旋禁阻的，过去研究认为其辐射寿命为3(1) ms，由于太慢不适合进行激光冷却。不过，我们最近的测量表明，这个辐射寿命为201(10) μs的激发态，是一个潜在的候选者^[21]。Ce⁻因暗态太多不适合用于激光冷

却。La⁻曾经被认为是最有希望实现负离子激光冷却的体系。不过，要实现La⁻的激光冷却，目前还存在两个技术障碍：(1) La⁻负离子的激光冷却跃迁循环存在暗态，在激光冷却跃迁^{3F₂^e ↔ 3D₁ⁱ}循环过程中会导致部分La⁻布居在长寿命的亚稳态上，从而导致激光冷却循环终止；(2) ¹³⁹La的核自旋为7/2，其超精细结构很复杂。部分超精细能级的激光冷却循环涉及到暗态，这使得抽运暗态的回泵激光系统非常复杂^[22]。由于具有电偶极跃迁的原子负离子非常稀有，有研究者也建议激光冷却分子负离子，如C₂⁻，但由于分子有振动和转动自由度，要形成闭合的激光冷却循环，激光冷却需要非常复杂的回泵激光系统^[24]。太多的激光束还带来光脱附损失问题。目前在技术上用激光冷却分子负离子仍然是一个很大的挑战。

2019年，我们发现Th⁻具有宇称相反的束缚态，存在电偶极跃迁，因此Th⁻是比La⁻更适合实现负离子激光冷却的体系^[21-23]。我们使用慢电子速度成像方法准确测定了Th⁻的能级结构，与高精度的理论计算相结合，表明Th⁻基态^{4F_{3/2}}与激发

态 $^2S_{1/2}^o$ 之间是电偶极允许的跃迁,退激速率较快,实验给出的跃迁波长 $\lambda = 2428.4(6)$ nm。这里左上角标e和o分别代表偶宇称和奇宇称。最近,我们测量得到其冷却跃迁速率 $A = 3.33(10) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。激光冷却Th负离子涉及的电子态如图6所示。激光冷却循环中,Th $^-$ 有一定的几率会跃迁到长寿命的亚稳态 $^4G_{5/2}^o$ 上(寿命为51.3 ms),但比例很小,为 1.47×10^{-10} ,可以忽略,因而 $^4F_{3/2}^e$ 与 $^2S_{1/2}^o$ 的跃迁循环是闭合的。Th稳定的同位素只有一种 $m = 232$,核自旋为0,不存在超精细结构劈裂,也就不需要额外的激光将Th $^-$ 从暗态泵回,大大降低了激光冷却的实现难度。这使得Th $^-$ 是目前实现负离子激光冷却的最好候选体系。需要注意的是,和冷却正离子以及中性原子不同,在激光冷却负离子过程中,处于激发态的负离子可能会被冷却激光脱附掉其额外的电子,从而导致粒子数损失。幸运的是光脱附损失通常很小。例如,对激光冷却Th $^-$,如果用线宽为跃迁自然线宽的冷却激光,在2.8 s冷却周期内光脱附损失率仅为0.05%,可以忽略。

一旦获得冷的钍负离子,就可以利用协同冷却技术冷却其他负离子,然后利用一束激光在光脱附阈值附近把负离子的额外电子脱附,获得冷的中性原子或分子^[21]。协同冷却是指在离子阱中囚禁两种离子,激光冷却其中一种离子,通过离子间的库仑相互作用,使另一种离子与被冷却的离子交换能量,从而也被冷却下来。由于电子质量 m_e 远小于分子的质量 M ,脱附后中性分子的动能远小于电子动能。利用能量和动量守恒,电子动能为 E_k ,可以算出中性原子或分子的动能为 $(m_e/M)E_k$ 。例如,电子动能是1 meV,分子质量是100个原子单位,相应中性分子动能约 5.5×10^{-6} meV,换算成温度约64 μK 。对于s波脱附,电子动能可以更低,如0.1 meV,这时得到的中性原子或分子的温度只有6.4 μK 。绝大多数原子分子都有负离子,因此这是一个获得冷原子分子比较通用的方法。对那些难以用激光直接冷却的原子或分子,提供了一种新的冷却途径。例如,冷化学领域感兴趣的O原子和OH分子,测

量电子电偶极矩(EDM)的ThO分子^[25]。由于ThO不能用激光直接冷却,目前采用冷分子束方法产生的ThO,其温度仍然较高,平动速度较大,有效测量时间短。如果利用 μK 量级的冷ThO分子,可以大幅度增加有效测量时间,从而提高测量精度。激光冷却负离子还可用于协同冷却反质子^[22, 23],进而得到冷的反氢原子,这在反物质的精密光谱测量和反物质的重力加速度测量上都有潜在的应用。

4 偶极束缚态

电偶极子由紧邻的一个正电荷和一个等量的负电荷构成,是点电荷之外最简单的电荷体系。如果在电偶极子的势场中放一个电子,电子会被正电荷吸引,同时又被负电荷排斥,这样的势场能否束缚住这个电子呢?早在1947年,费米和泰勒就回答了这个问题。他们证明,如果电偶极矩 $d > 1.625$ Debye,电偶极子就可以束缚住一个电子,且只有一个束缚态,这个电子态叫偶极束缚态(dipole-bound state, DBS)^[26, 27]。这里的电偶极矩单位Debye是在静电制中定义的,简称为D, $1 \text{ D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。后来,人们通过极性分子在实验上观测到了偶极束缚态。由于实际分子有一定大小,目前实验给出的临界偶极矩经验值是 $d > 2.5 \text{ D}$ ^[28]。偶极束缚态的束缚能很小,典型值约

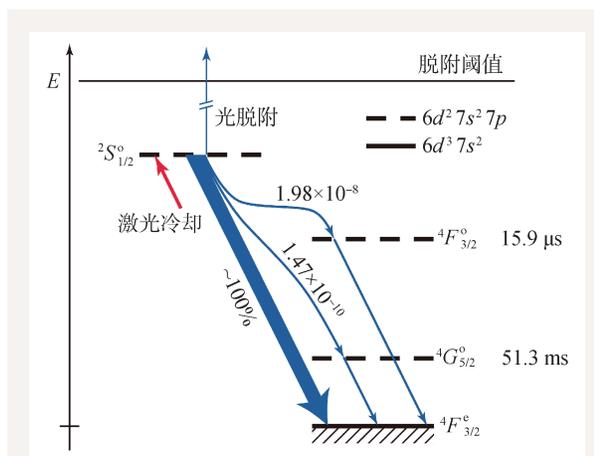


图6 钍负离子(Th $^-$)的激光冷却循环,箭头的粗细示意分支比的大小^[23]

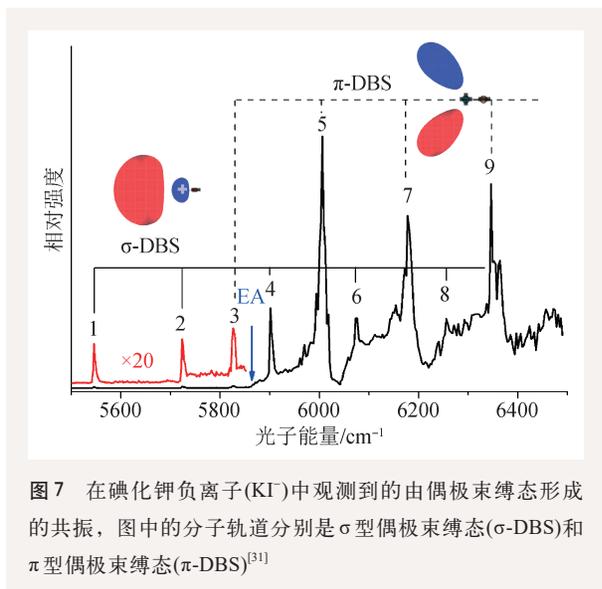


图7 在碘化钾负离子(KI⁻)中观测到的由偶极束缚态形成的共振, 图中的分子轨道分别是σ型偶极束缚态(σ-DBS)和π型偶极束缚态(π-DBS)^[31]

几个 meV, 电子非常松散地束缚在正电荷端, 其大小约 100 Å。由于偶极束缚态的结合能很小, 比典型的分子振动能还小一个量级, 因此, 如果一个偶极束缚态的分子芯处在振动激发态, 就可能发生振动自脱附现象, 即通过电子态和振动态的耦合, 分子把振动能传给电子, 导致电子被抛出。由于偶极束缚态结合能小, 实验上不容易直接制备处于偶极束缚态的负离子, 但如果这个极性分子还可以形成价电子束缚的负离子, 实验上可以先产生束缚在价电子基态的负离子, 再通过激光从基态共振激发到偶极束缚态。如果在激发过程中, 同时还激发了分子芯的振动态, 就可以观测到很多由振动导致的自脱附 Feshbach 共振^[29]。偶极束缚态和中性分子的里德伯态很像, 结合能很小, 电子云很弥散。但和里德伯态不同, 在脱附阈值附近通常只有一个偶极束缚态, 而中性分子在电离阈值附近有无数的里德伯态, 在电离阈值处能级非常密集。

理论还预测, 如果电偶极矩足够大, 可以形成不止一个偶极束缚态。对理想偶极子, 如果 $d > 9.6 \text{ D}$, 可以有两个偶极束缚态, 其中基态是 σ 型 ($l = 0$), 激发态是 π 型 ($l = 1$)^[30]。 l 是电子轨道角动量在分子轴上的投影分量。由于实际分子有一定大小, 所以产生偶极束缚激发态所需的偶极矩与理论预测有所不同, 基于第一性原理的数值计算曾预测在 NaF ($d = 8.2 \text{ D}$), NaCl ($d = 9.0 \text{ D}$) 等分

子中存在偶极束缚激发态。我们最近进行了相应的实验, 在上述分子中并没有观测到偶极束缚激发态, 直到我们尝试了偶极矩更大的 KI 分子 ($d = 10.8 \text{ D}$), 才观测到偶极束缚激发态^[31]。如图 7 所示, 实验中观测到两套谱线, 分别对应 σ 型偶极束缚态和 π 型偶极束缚态。在相应共振处测量光电电子角分布, 不同的角分布也验证了这一点。高精度的第一性原理计算也表明, KI 分子有一个 σ 型偶极束缚态和一个 π 型偶极束缚态, 很好地重现了实验结果。

因为负离子通常不发光, 过去研究负离子的结构主要依赖光电电子能谱法, 但由于分辨率的限制其很难分辨分子转动态。通过偶极束缚态的共振激发可以用光谱的方法研究负离子。光谱有很高的分辨率, 带电粒子探测有很高的灵敏度, 两者相结合大大丰富了对这类分子的认识。目前, 人们已经开始用这个方法研究复杂分子结构和电振耦合机制, 特别是那些很难大量制备的分子, 如自由基、过渡态分子等。

5 总结

负离子额外的电子和中性芯之间是较弱的短程相互作用, 这使得负离子的能级结构与正离子以及中性原子显著不同。例如, 负离子通常没有激发态, 而正离子和中性原子有无数个激发态, 这使得研究负离子需要采用不同的手段和方法。通过对原子负离子的系统研究, 我们发现钽负离子是实现激光冷却的最佳候选负离子。一旦实现钽负离子的冷却, 可以利用它协同冷却其他负离子, 然后通过阈值脱附得到冷的中性原子或分子, 这将大大拓宽冷原子分子的种类。激光冷却负离子还有可能用于反质子的协同冷却, 这在反物质精密光谱测量和反物质重力加速度测量上都有潜在的应用。

负离子光电子能谱还是研究团簇和反应过渡态的重要方法。团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的聚集体, 其物理和化学性质随所含的原子数目而变化, 是研究物质从原子分子向凝聚体过渡

的桥梁。反应过渡态由于不稳定,寿命短,很难用常规的光谱学方法研究。有些体系负离子是稳定的,光脱附其额外电子的过程非常快,分子结构还没来得及发生变化,而有些负离子的结构恰好对应反应过渡态的结构^[32],相应的光电子能谱就携带了反应过渡态的信息。慢电子速度成像和冷离子相结合所带来的高分辨,使人们看到了以前看不到的一些化学反应过渡态的细节,这和利用交叉分子束方法研究反应动力学形成了很好的互补。

参考文献

[1] Ning C G, Lu Y Z. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 2022, 51: 021502
[2] Andersen T. *Phys. Rep.*, 2004, 394: 157
[3] Chandrasekhar S. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960
[4] Chandrasekhar S, Breen F H. *Astrophys. J.*, 1946, 104: 430
[5] Wang X B, Wang L S. *Nature*, 1999, 400: 245
[6] Ning C G, Dau P D, Wang L S. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 263001
[7] Wang X B, Wang L S. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 3402
[8] Lineberger W C, Woodward B W. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25: 424
[9] Kruit P, Read F H. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, 16: 313
[10] Blondel C, Delsart C, Dulieu F. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3755
[11] Eppink A T J B, Parker D H. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, 68: 3477
[12] Neumark D M. *J. Phys. Chem.*, 2008, A 112: 13287
[13] Tang R L, Fu X X, Lu Y Z *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2020, 152: 114303
[14] Yan S T, Lu Y Z, Zhang R *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.*, 2023, 36: 1
[15] Luo Z H, Chen X L, Li J M *et al.* *Phys. Rev.*, 2016, A 93: 020501
[16] Tang R L, Chen X L, Fu X X *et al.* *Phys. Rev.*, 2018, A 98: 020501
[17] Tang R L, Lu Y Z, Liu H T *et al.* *Phys. Rev.*, 2021, A 103: L050801
[18] Tang R L, Si R, Fei Z *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 123: 203002
[19] Nadeau M J, Garwan M A, Zhao X L *et al.* *Nucl. Instrum. Methods*

极性分子还可以形成偶极束缚态,利用偶极束缚态,可以把光谱的高分辨和带电粒子的高灵敏探测相结合,大大丰富了人们对这类负离子的认识。一些化学反应的关键一步就是极性分子捕获一个自由电子形成偶极束缚态,再通过碰撞或辐射退激,形成稳定负离子。极性分子负离子的偶极束缚态共振,还有可能是天文上观测到的一些未知吸收谱线的候选者。观测表明,地球和一些行星的大气层中存在着大量负离子,这为研究大气化学和行星大气演化提供新的线索^[33]。

Phys. Res. Sect. B, 1997, 123: 521
[20] Eliav E, Kaldor U, Ishikawa Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 5350
[21] Lu Y Z, Zhang R, Song C X *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2023, 40: 093101
[22] Cerchiari G, Kellerbauer A, Safronova M S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2018, 120: 133205
[23] Tang R L, Si R, Fei Z J *et al.* *Phys. Rev.*, 2021, A 103: 042817
[24] Yzombard P, Hamamda M, Gerber S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114: 213001
[25] ACME Collaboration. *Nature*, 2018, 562: 355
[26] Fermi E, Teller E. *Phys. Rev.*, 1947, 72 (5): 399
[27] Turner J. *Am. J. Phys.*, 1977, 45 (8): 758
[28] Desfrancois C, Abdoul-Carime H, Schermann J P. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1996, 10: 1339
[29] Liu H T, Ning C G, Huang D L *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52: 8976
[30] Jordan K D, Wang F. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 367
[31] Lu Y Z, Tang R L, Ning C G. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12: 5897
[32] Kim J B, Weichman M L, Sjolander T F *et al.* *Science*, 2015, 349: 510
[33] Millar T J, Walsh C, Field T A. *Chem. Rev.*, 2017, 117: 1765

读者和编者

《物理》有奖征集封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用,均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649029。

《物理》编辑部