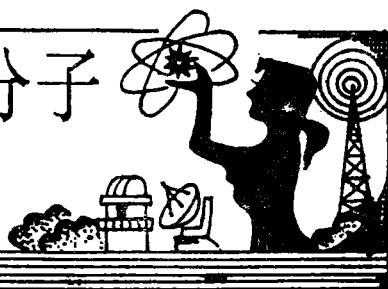


快电子与原子分子 碰撞实验

徐克尊



原子分子结构是原子分子物理学的基本问题，光谱实验和碰撞实验是获得原子分子结构实验数据的基本方法。当前原子分子的激发态结构和碰撞动力学仍然是原子分子物理的最重要的前沿研究领域之一，特别是原子分子高激发态、原子超精细结构和原子团簇更是十分活跃。原子分子及离子的碰撞过程不仅与原子结构、分子结构及其状态密切相关，而且普遍存在于天体、星际空间、地球大气、等离子体以及化学反应过程中。因此这些碰撞过程的基本数据和实验技术对于能源项目、军事技术和许多学科的发展有着密切关系。这些学科包括核物理、凝聚态物理、材料科学、等离子体物理、空间物理、天体物理、化学物理、分子生物学等。

在进行原子分子激发态结构和动力学研究中使用的最重要的一种探针是电子束。在电子与原子分子碰撞研究中，按入射粒子的能量可以分为慢电子与快电子。平常所说的慢电子是指速度可以与所研究的原子分子壳层的电子速度相接近的电子。由于原子分子的价电子激发态和电离态能量一般不超过 10eV ，因此，能量小于 100eV 的电子就属于慢电子范围。能量在 $100\text{eV}—10\text{keV}$ 的电子称为中能电子，速度远大于壳层电子的速度的电子称为快电子。我们这儿讨论的快电子是在中能区。几百 eV 的电子对价壳层研究是快电子，几 keV 电子对低原子序数的内壳层原子研究来说是快电子，至于重元素的 K 壳层激发和电离要用高能电子。

电子碰撞实验虽然自从 1914 年弗兰克和赫芝实验之后就一直不断地进行，但早期原子分子能级特性基本上依靠光谱学和光吸收等光学方法得到，电子碰撞实验主要从事一些截面测量工作。直到 60 年代后，电子碰撞实验才由于电子能谱仪的发展而大大发展。

慢电子碰撞实验主要用来研究原子分子的价壳层电子激发态和动力学问题。快电子碰撞主要用在研究原子分子内壳层激发和电离，许多情况下也可用作价电子激发。早期对原子分子内壳层的研究是用测量 X 射线发射谱或吸收谱的方法来进行的，集中在获得内壳层结合能知识。由于低原子序数的原子或较外壳层电子（如 M 、 N 电子）的荧光产额很低，俄歇效应显著，

研究起来有一定困难。1957 年 K. Siegbahn 发展了光电子能谱方法，首先用测量光电离电子能谱的方法代替测量 X 射线发射或吸收能谱的方法来研究原子能级结合能，得到高得多的精度，并发现了结合能的化学位移，从而开辟了用电子能谱方法研究分子能级结构的方法。此后其他人发展了测量俄歇电子能谱的方法来研究原子分子能级结构。前者称为光电子能谱方法（PES），后者称为俄歇电子能谱方法（AES）。

在发展用 X 射线激发的电子能谱方法的同时，用电子碰撞激发的电子能谱方法（EIS）也得到了发展。对散射电子能量的测量本质上也就是测量了电子被原子分子散射后的能量损失，因此 EIS 又叫电子能量损失谱（EELS）方法。电子碰撞实验工作除了这种用来测量原子分子激发能谱的 EELS（即 (e, e) ）之外，还有电子碰撞总截面和散射电子微分截面测量工作，以及测量散射电子与碰撞产生的各种次级粒子的符合实验，例如电子光子符合 $(e, e\gamma)$ 、电子电子符合 $(e, 2e)$ 以及电子离子符合 (e, eA^+) 等。特别是用快电子的 $(e, 2e)$ 反应是在 1969 年首先由德国人 H. Ehrhardt 和意大利人 Jr. Amaldi 等发展起来的，除了能得到原子分子电离能谱和电离截面之外，还能获得电子在单个壳层的动量分布即电子动量谱（EMS）。当然还有一些其它研究课题。本文着重讨论快电子的能量损失谱、激发截面和 $(e, 2e)$ 符合三方面研究概况。

一、电子能量损失谱

光吸收方法对应于原子吸收能量为 $h\nu$ 的光子后跃迁到激发态： $h\nu + A \rightarrow A^*$ 。由于光子动量很小，原子的反冲动能可忽略，原子激发能 E_i 即为光子能量 $E_i = h\nu$ 。因此，如果改变单色光的能量，测量光通过靶物质后的吸收就会得到一系列的吸收峰，相应于原子的各个激发能。

在电子碰撞实验中用非弹性碰撞得到原子分子的激发能信息： $e^- + A \rightarrow e^- + A^*$ 。如果入射和散射电子的能量分别为 E_0 和 E_s ，反冲原子动能为 T_A ，电子和原子的质量分别为 m 和 M ，散射角为 θ ，如图 1 所示，则由能量和动量守恒定律可得到散射电子能量为：

$$E_a = \frac{1}{(m+M)^2} [(M^2 - m^2)E_0 - (m+M)ME_i + 2m^2 \cos^2 \theta E_0 + 2m \cos \theta E_0] \times \sqrt{m^2 \cos^2 \theta + (M^2 - m^2) - (m+M)ME_i/E_0}$$

由于 $m \ll M$, 因此 $T_A \approx 2mE_0/M \ll E_0$, $E_a \approx E_0 - E_i$, 电子能量损失值 E 近似为激发能 $E = E_0 - E_a \approx E_i$. 因此, 通过测量电子被原子分子散射的能量损失谱也可以直接得到原子的各激发能量. 与光电子能谱方法相比, 电子能量损失谱方法的一个优点是决定入射电子能量的直流高压可以很容易地连续改变, 另外由于快电子通过原子时相当于一个有各种能量的虚光子场作用到原子上, 因此一个简单的直流电源就可以实现从红外直到 X 射线很宽能量范围的扫描. 这是光学方法做不到的, 一台激光器的调节范围有限, 即使是同步辐射也需要若干个不同的复杂单色器.

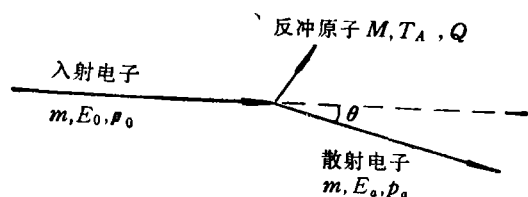


图 1 电子与原子非弹性散射

电子能量损失谱仪的能量分辨率 ΔE 受静电分析器的限制, 当确定分析器后, ΔE 与要分析的能量关系不大, 基本保持常数, 用快电子碰撞可以做到 50 meV 以下, 低能电子还可达到 10 meV, 而在光学实验中, ΔE 不是常数, 有关系式 $\Delta E = hc\Delta\lambda/\lambda^2$, 随光子能量增加很快变坏. 例如: 目前最好的晶体谱仪在光子能量为 40、120 和 800 eV 时的 ΔE 分别为 4、17 和 300 meV. 因此在可见光和真空紫外区域, 光谱仪的能量分辨率远比能损谱仪好, 但在软 X 射线区段能损谱仪的能量分辨率甚至超过光谱仪. 这是电子碰撞方法的第二个优点. 另一方面, 它不受电偶极辐射跃迁选择定则的限制, 可以研究偶极禁戒跃迁所涉及的能级特性.

总之, 低能电子能损谱仪的分辨率虽不如光学方法好, 由于可以研究禁戒跃迁, 因而在原子分子物理中仍然是一种常用方法. 它特别在表面物理中得到了巨大的应用, 是研究固体表面和吸附质原子分子的电子态和振动态的最重要工具之一, 对研究表面原子化学键的性质及吸附位置和状态有重要意义.

中能电子能损谱仪具有以上几个优点. 由于激光方法很难达到软 X 射线区域, 同步辐射虽然覆盖了真空紫外和 X 射线区域, 但设备复杂、昂贵, 必须分波段在不同的单色器上使用, 特别是能损谱仪的能量分辨率好得多, 因此它已成为光吸收方法在原子分子内壳

层研究方面的一个有力竞争对手, 它所得到的原子内壳层电离阈值附近区域精细的丰富的激发态结构甚至超过了 EXAFS 方法所得到的. 被称为“穷人的同步辐射装置”, 这些年得到了长足的发展.

最早的快电子能损谱仪是 1970 年由加拿大的 C. E. Brion 等建造的, 最大入射电子能量 2.5 keV, 散射角 $\theta = 2^\circ$, 能量分辨率 $\Delta E = 500$ meV. 1978 年经过不断努力, 第二台加半球单色器, 达到 80 meV 分辨率. 1984 年建造了第三台, 最大入射电子能量 3 keV, 能量分辨率 55 meV, 并能在 0° 角测量. 他们测量了不少种原子分子, 主要是作分子态化合物研究. 在他们测量的 SO_2 中 S 的 2p 壳层激发的能量损失谱中, 一些精细的能级分裂已经可以分开, 它们和理论上考虑到自旋-轨道耦合作用分裂 ($2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$)、反键态 (b_1^* , \bar{b}_1^* ; a_1^* , \bar{a}_1^* 和 b_2^* , \bar{b}_2^*) 和里德伯态 (在反键态之上, 有两系列: $i-y$ 和 $\bar{i}-\bar{y}$) 符合得很好.

另一家是巴西的 G. G. B. Souta 等在 1985 年建成的一台, 最大电子入射能量 $E = 1.3$ keV, 能量分辨率 600 meV, 最小散射角 $\theta = 1 - 2^\circ$, 1988 年后发表了一些工作.

第三家是日本的 H. Suzuki 实验室, 有二台, 一台建成于 1983 年, 最高入射能量 800 eV, 能量分辨率 40 meV, 散射角不能达到 0° . 另一台于 1990 年建成, 最高入射能量 10 keV, 能量分辨率 80 meV, 可以到 0° , 主要作原子物理研究用.

我们的能量损失谱仪的设计能量范围 1—5 keV, 能量分辨率 50—100 meV, 能在 -3° — 15° 范围内固定一个角度测量. 既可得到内壳层能量损失谱, 也可得到外壳层能量损失谱. 它主要包括电子枪 (产生电子束)、单色器 (减少电子束的能量分散)、作用室和能量分析器 (测量散射电子能量) 等部分.

二、激发截面

这一段分三个方面讨论: 总截面、微分散射截面和光学振子强度.

1. 总截面

早在 1921 年, Ramsauer 和 Townsend 分别进行总截面测量. 直到今天仍不断有这方面的工作. 过去实验集中在低能范围进行, 现在这方面研究工作仍在进行, 向更低能方向努力, 也有不少进行电子和正电子与原子分子散射截面的比较研究. 1980 年以后开展了能量在 500 eV 以上的中能电子碰撞全截面测量工作.

测量快电子的总截面一般均用直线透射技术, 使反应室与能量分析器分开, 静电分析器的入口直接对着入射电子束, 未作用的电子和 0° 附近弹性和非弹性散射电子进入分析器, 其它的电子由于碰撞而被偏离开. 少数也用 Ramsauer 型磁聚焦分析器技术和其它方法.

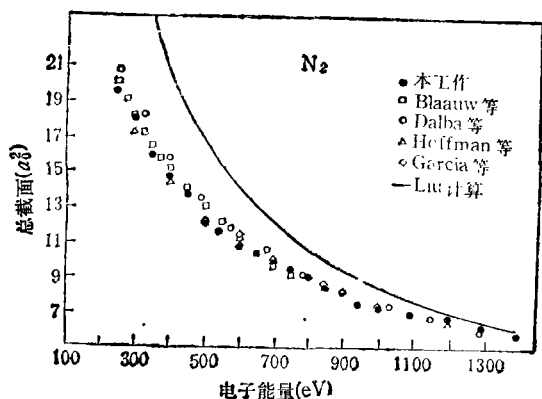


图2 N_2 分子的全截面

直线透射技术测量总截面的基本原理是指数减弱定律: $I_c = I_0 e^{-\mu L} = I_0 e^{-\sigma N L}$. 其中 I_0, I_c 是电子束流在碰撞前后的大小, L 为碰撞区长度, μ, N 为气体的线性吸收系数和单位体积内原子或分子数, σ 为全截面, $\mu = \sigma N$. 由此得 Lambert-Beer 定律:

$$\sigma = (NL)^{-1} \ln(I_0/I_c)$$

这一公式是在束流无限窄和探测器接受立体角无限小的理想情况下才成立. 实际上如果要求测量结果精度高还必须修正.

作过快电子碰撞总截面测量工作的有: 荷兰 FOM 研究所的 F.J. de Heer 等 (1980 年开始), $E_0 = 15 - 750 \text{ eV}$; 美国的 K. R. Hoffman 等 (1982 年开始), 最大能量为 700 eV ; 意大利的 A. Zecca 等 (1980 年开始), 最初最大能量为 1600 eV , 现在 $80 - 4000 \text{ eV}$; 西班牙的 G. Garcia 等 (1988 年开始), $E_0 = 600 - 5000 \text{ eV}$. 现在已经测量了一些原子和分子. 电子能量超过 750 eV 的只有二家, 我们是第三家使用直线透射技术. 能量在 $200 - 3000 \text{ eV}$. 图 2 是我们测量的 N_2 结果, 表明理论还需改正.

2. 微分散射截面

除了测量总截面外, 微分散射截面测量特别是非弹性散射微分散射截面测量也很重要. 在快电子与原子作用下, 在非相对论条件下用一级玻恩近似可得用原子单位表示的非弹性散射微分散射截面为:

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = \frac{p_0}{p_0} |f_i|^2 = \frac{p_0}{p_0} \frac{4}{q^4} |A_i(q)|^2$$

其中 f_i 是散射振幅, $A_i(q)$ 是原子矩阵元, 它们与原子能级特性和动量转移 q 有关. 通过微分散射截面测量可以得到许多原子分子能级结构性质.

利用前述的能损谱仪, 使散射电子能量分析器围绕作用点转动就能测量非弹性散射微分散射截面. 随着入射电子的能量增加, 向前的小角度散射急剧增加, 因此快电子的微分散射截面既可以在大角度范围测量, 更常在小角附近测量.

加拿大的能量损失谱仪不能转动角度, 因而不能

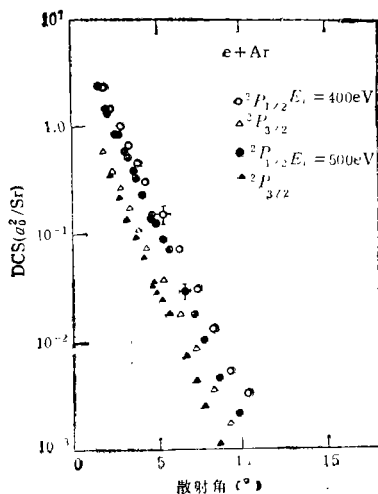


图3 Ar 原子的微分散射截面

测微分散射截面. 巴西的能量损失谱仪的转动范围 $\theta = 2^\circ - 14^\circ$. 日本的能量损失谱仪的转动 $\theta = -30^\circ - 100^\circ$, 但目前仅测量 $0^\circ - 12^\circ$. 他们建成不久, 刚做了惰性气体原子的小角微分散射截面. 我们设计的能量损失谱仪能转动 $-3^\circ - 15^\circ$, 能做小角度范围内微分散射截面测量. 由于同时还测量散射电子的能量, 因此实际上能够测量的是小角度范围内的双微分散射截面. 图 3 为日本测量的氩的 $(^2P_{1/2})4S$ 和 $(^2P_{3/2})4S$ 的微分散射截面结果.

3. 光学原子强度

光学原子强度不仅用光学方法测量, 也用小动量转移下的快电子碰撞能量损失谱仪测量. 后者可以克服前者存在的线饱和和带宽效应的缺点. 对于慢电子碰撞, 必须把人射粒子和靶看作一体来处理, 因而很复杂. 快电子碰撞较为简单, 一定能量和动量转移过程的截面表达式由两部分因子组成. 一个仅涉及入射粒子, 并不重要; 另一个仅涉及靶原子, 称为广义原子强度, 这是研究的中心.

在快电子非相对论情况下, 忽略交换效应. 根据 1930 年 Bethe 理论, 电子碰撞非弹性散射微分散射截面与描述跃迁几率的表现广义原子强度 $f(E_i, q, T)$ 间的关系, 用原子单位为: $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2p_0}{E_i q^2 p_0} f(E_i, q, T)$ 分

立谱激发; $\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{2p_0}{E q^2 p_0} \frac{df(E, q, T)}{dE}$ 连续谱激

发. 这里 p_0, p_m 是入射和散射电子的动量, $q^2 = p_0^2 + p_m^2 - 2p_0 p_m \cos \theta$. E_i 和 E 是分立激发和连续激发能量, T 是能量损失值. 当入射电子能量 T 很高时, 玻恩近似成立, $f(E, q, T)$ 和 $df(E, q, T)/dE$ 趋于广义原子强度和广义原子强度密度. (待续)