arXiv:2302.11958v1 [physics.atom-ph] 23 Feb 2023

分子负离子 C_2^- 的振动分辨内壳层光激发

S. Schippers, *[a] P.-M. Hillenbrand, +[a] A. Perry-Sassmannshausen, +[a] T. Buhr, +[a] S. Fuchs, +[a] S. Reinwardt, +[b] F. Trinter, +[c] A. Müller, +[a] M.Martins +[b]

利用同步辐射光源上的光子-离子合并束技术，以高分辨率对碳 $1s$ 芯层空穴激发的分子负离子 C_2^- 进行了实验研究。光致双电子脱附的实验截面呈现出显著的振动结构，分别对应于 C_2^- 基态能级和第一激发能级的 $1\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ 和 $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_u$ 芯层激发。详细的 Franck-Condon分析表明，在发生芯光激发后，C_2^- 分子负离子的键长强烈收缩了 0.2 埃。由此产生的分子转动惯量变化导致观测到的振动光谱特征出现明显的转动展宽。本分析对这种展宽进行了修正，并给出了 C_2^- $1\sigma_u^{-1}\,3\sigma_g^2\ ^2\Sigma_u^+$ 和 $1\sigma_g^{-1}\,3\sigma_g^2\ ^2\Sigma_g^+$ 内壳层激发能级的光谱参数。

引言

随着第三代同步辐射光源和X射线自由电子激光器的出现，自由分子的内壳层电离已成为实验研究的热点[1–7]。以中性分子为靶标，近年来人们已研究了许多基础问题，例如内壳层空穴的局域化[8]，复杂的多电子弛豫效应[9–12]，以及光子动量在分子解离过程中的作用[13,14]。尽管分子离子作为许多化学环境中的瞬态物种发挥着重要作用，例如火焰[15]，地球和土卫六的电离层[16,17]，或星际气体云[18,19]，但人们对它们的关注却少得多。这是因为，与中性物种相比，自由带电粒子靶标所能制备的靶标密度要低得多。不过，离子束和离子阱技术的最新进展促成了首次针对带正电分子离子[20–30]的高精度内壳层研究。

本文报道了带负电荷的分子离子 C_2^- 的内壳层光激发。大量关于 C_2^- 的实验工作利用多种光谱技术[31–39]研究了其价壳层。最近，C_2^- 被确定为一种很有前景的激光冷却分子物种[40]，，相应的跃迁也已得到高精度研究[41]。在本研究中，我们测量了 C_2^- 负离子内壳层光双脱附（PDD）的相对截面 $1s$，即该过程

$$h\nu + C_2^- \rightarrow C_2^+ + 2e^-. \qquad (1)$$

我们采用了足够高的光子能量分辨本领，从而能够分辨不同振动态之间的跃迁，为初始产生 C $1s$ 内壳层空穴后随即发生的高度相关的核与电子弛豫动力学提供了详细认识。此前关于分子负离子内壳层光吸收的研究，要么局限于内价壳层[42,43]，要么针对 K 壳层电子的光吸收采用了相当低的光子能量分辨本领[44,45]。

实验装置

本实验在光子-离子合并束装置 PIPE[46–48] 上进行。该装置是固定安装在 PETRA III 同步辐射光源 P04[49] 光子束线末端的实验站，由位于德国汉堡的 DESY 运行。按照此前使用原子 C^- 负离子[50]，开展实验时采用的相同程序，利用铯溅射离子源产生 C_2^- 离子束，将其加速至 6 keV 的动能，并通过磁分析筛选出具有所需质荷比的离子。随后，将按质荷比筛选出的 $^{12}C^{12}C^-$ 离子束准直，并以静电方式偏转，使其与反向传播的光子同轴运行，传播距离为 ∼1.7 m。光子-离子相互作用区内准直后的 C_2^- 离子束流通常为 10 nA；在光子能量为 280 eV、光子能量展宽为 500 毫电子伏时，光子通量为 $9\times10^{11}\,s^{-1}$。在本研究关注的光子能量范围内，光子通量相当低，这是因为光子束线光学元件表面的碳污染物产生了强烈的光吸收。

通过在 N_2 和 Ne 气体中进行光吸收测量，并对光子能量进行线性缩放，使测得的吸收共振特征的位置与已知能量相符[47,51,52]，从而校准光子能量标尺。另针对能量进行了额外修正，以考虑

[a] S. Schippers 教授、P.-M. Hillenbrand 博士、A. Perry-Sassmannshausen 博士、T. Buhr 博士、S. Fuchs、A. Müller 教授 第一物理研究所，吉森尤斯图斯-李比希大学，Heinrich-Buff-Ring 16，35392 Giessen，德国 电子邮箱: stefan.schippers@physik.uni-giessen.de http://www.uni-giessen.de/amp[b] S. Reinwardt、M. Martins 博士 实验物理研究所，汉堡大学，Luruper Chaussee 149，22761 汉堡，德国[c] F. Trinter 博士 核物理研究所，法兰克福歌德大学，Max-von-Laue-Strasse 1，60438 Frankfurt am Main，德国 分子物理，马克斯·普朗克学会弗里茨·哈伯研究所，Faradayweg 4–6，14195 柏林，德国[+] 这些作者对本文贡献相同。

主 C_2^- 离子束相对于光子束定向运动所导致的多普勒频移。当前校准能量标尺的不确定度为 ± 0.2 eV。

较长的光子-离子相互作用体积确保了光电离事件的数量足够多，因此尽管离子靶较为稀薄，仍能在合理的时间内将统计不确定性控制在可接受的较低水平。在光子-离子相互作用区后方，C_2^+ 反应产物经磁场分离，与C_2^- 初级离子束分开，并被引导至单粒子探测器。通过在无光子束的情况下进行单独测量，确定了与残余气体粒子发生电荷交换碰撞所产生的背景。在图1中第一共振峰值处，当光子能量展宽分别为500毫电子伏和50毫电子伏时，信号计数率分别约为1 kHz和150 Hz。两种情况下的背景计数率均约为10 Hz。扣除背景后的光产物计数率根据初级离子电流和光子通量进行了归一化；初级离子电流由法拉第杯连续测量，光子通量则由经校准的光电二极管监测。通过这一流程，得到C_2^- 负离子的光脱附相对截面，如图1所示。

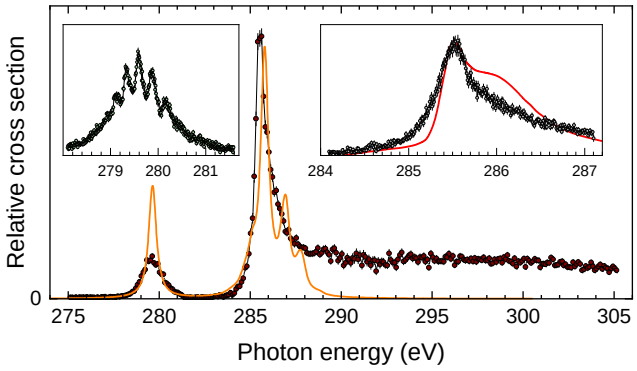


图 1。 C_2^- 光脱附的实验截面（符号）。主面板概览了整个实验光子能量范围，该范围以 $\Delta E_{\mathrm{exp}} \approx 500$ meV 的光子能量展宽进行扫描。橙色实线表示本工作中计算的理论光吸收截面（见正文），经过缩放并在能量上平移（ +10.5 eV）以匹配实验结果。插图显示了共振特征的高分辨率测量（$\Delta E_{\mathrm{exp}} \approx 50$ meV）。在所有情况下，统计误差棒均表示一个标准差。所有截面刻度均为线性。右侧插图中的红色实线表示 Douguet 等[45]，计算的 C_2^- 光脱附理论截面，该截面经过缩放以匹配实验截面，并平移了 -0.1 eV。

结果与讨论

图 1 的主图概述了 C_2^- 1σ 电离阈值附近的光脱附截面，该阈值的理论预测值为 284.1 eV[45]

截面呈现出两个共振特征，一个位于该阈值以下 ~4.5 eV，另一个位于阈值以上 ~1.4 eV。Berrah 和 Bilodeau 与 Douguet 等交流的实验数据中已观察到这两个特征[45]。这些数据是在与本文概览扫描相近的光子能量展宽下测得的。为更准确地了解这些共振特征，我们还在较低的光子能量展宽（约 50 毫电子伏）下测量了这两个特征。这揭示了第一个共振的振动结构（图 1 左侧插图）。然而，第二个共振（图 1 右侧插图）中看不出这样的振动结构。

图 1 的主面板还显示了 C_2^- 光吸收的理论截面。该截面使用 ORCA量子化学程序包[53]（版本 5.0.3）计算得到，采用了 def2-TZVPP[54] 和 def2/J[55] 基组，以及 20 个未收缩的高斯函数 s–和 p–型函数[56]，以更好地描述里德伯态。在含时密度泛函理论计算中，采用了 CAM-B3LYP[57] 泛函，并结合 RIJCOSX[58] 近似来计算矩阵元。为与实验数据进行比较，将计算得到的截面与半高全宽（FWHM）为 0.5 eV 的高斯函数进行卷积，乘以一个常数因子，并向高能方向平移 10.5 eV。

在讨论实验与理论的比较之前，应当指出，测得的双脱附截面并不直接对应于计算得到的吸收截面。除了双脱附之外，其他过程也会对光吸收有所贡献，例如单脱附，或分子解离为中性或带电的原子碎片。通常，各种末态通道的分支比取决于光子能量。例如，在直接.....的阈值以上 C $1s$ 脱附时，净单脱附变得不太可能，因为初级脱附过程形成的 C K 壳层空穴极有可能被俄歇过程填补，进而导致双脱附（此时分子保持完整；这正是本实验中观测到的情况）或发生碎裂。

就本次 ORCA 计算而言，实验与理论在两个实验观测到的共振特征之间的能量间隔方面一致（图 1）。这两个特征计算得出的相对强度与实验结果的吻合度较低。这可能归因于两个共振特征各自具有不同的双脱附分支比。此外，离子束中可能含有相当比例的亚稳态 C_2^- 负离子（见下文）；而计算中则假设所有离子均处于基态能级。阈上共振的不对称形状可用多个共振的存在来解释：随着能量增加，这些共振的强度逐渐减弱。然而，在实验截面中，这种共振结构比理论预测的更加模糊。理论计算未考虑 C $1s$ 电子的直接电离，而在约 288 eV 以上，直接电离主导实验截面。

C_2^- 光脱附的截面此前已由 Douguet 等[45] 计算过，他们只考虑了强烈的阈上共振。图 1 右侧插图中的红色实线显示了他们的结果，该结果按当前实验截面缩放，并在光子能量轴上向负方向平移了 -0.1 eV。此偏移量处于当前 ± 0.2 eV 的实验不确定度范围内。尽管实验与理论对这一共振特征的位置一致，但对其形状的描述略有差异，尤其是在峰值的高能侧，理论计算预测此处存在明显的肩部结构，而实验数据中并未出现这一结构。不过，还需再次注意，理论（单脱附）和实验（双脱附）所考虑的末态通道不同。根据计算，

该共振属于形状共振，与$1\sigma_g \rightarrow k\pi_u$ 偶极激发至 $^2\Pi_u$ 对称性的短寿命能级有关。这些能级在浅势能中弱束缚，该势能仅支持少数间隔很窄的振动态，即使采用我们的高分辨率测量也无法将其分辨出来。

C
$^-_2$ $1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,1\pi_u^4\,3\sigma_g$ $X\,^2\Sigma_g^+$ $1\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ $1\sigma_u^{-1}\,3\sigma_g^2$ $^2\Sigma_u^+$

基态能级的最低1σ 芯层激发是跃迁至该能级。对于等电子的 N_2^+ [25]，观测到了相应的振动分辨光吸收共振。因此，尽管正离子的振动结构与当前带负电的碳二聚体的振动结构存在显著差异，我们仍将 C_2^- 的振动分辨共振结构归因于同一电子跃迁。对于 N_2^+，最强的振动跃迁对应于 $v' = 0$ 激发振动态；随着振动量子数 v' 增大，较高振动态的贡献单调减小，因此只有在 $v' = 0$、 $v' = 1$和$v' = 2$处才能分辨出独立峰。对于 C_2^-，振动分布要宽得多，其最大值出现在 $v' = 5$ （图2）。正如下文讨论的弗兰克-康登分析所揭示的，这种行为与芯层激发时 C_2^- 键长的显著变化有关。

Franck-Condon分析

我们的Franck-Condon分析通过将一组沃伊特线型 $V(E,\ \Delta E_{\rm exp},\ \gamma,\ E_{vv'},\ f_{vv'})$ 拟合到高分辨率实验数据来完成，其中每个线型代表初始电子能级的振动态 v 与芯激发势能曲线的振动态 v' 之间的一次跃迁。沃伊特线型是光子能量 E 的函数。其宽度由实验光子能量展宽 $\Delta E_{\rm exp} = 0.05$ eV（高斯函数半高全宽）和洛伦兹宽度γ 表征，后者与芯激发能级的芯空穴寿命有关。原则上，洛伦兹宽度也应取决于 v 和 v'。然而，现有数据并未显示 γ 明显依赖于振动量子数。因此，我们在当前分析中未考虑这种依赖。各个沃伊特线型的中心位于振动跃迁能量 $E_{vv'}$处。跃迁的相对强度由相应的弗兰克-康登因子 $f_{vv'}$ 给出，这些因子根据下势能曲线和上势能曲线（莫尔斯势）的势参数计算得出。

具体而言，本次 Franck-Condon分析中的拟合函数为

$$\sigma(E) = b_0 + b_1 E + \sum_{k=1}^{k_{\max}} S_k \sigma_k(E) \qquad (2)$$

其中，系数 b_0 和 b_1 表示 L壳层脱离对应的连续态截面，而求和涵盖由求和指标 k 枚举的不同电子跃迁；因子 S_k 表示相应的表观（相对）跃迁强度。每个电子跃迁 k 对吸收截面的贡献为

$$\sigma_k(E) = \sum_{v=0}^{v_{\max}} n_{kv} \sum_{v'=0}^{v'_{\max}} \sum_{J=0}^{J_{\max}} \sum_{J'=J-1}^{J+1} s_{kJJ'} \times V\left(E, \Delta E_{\rm exp}, \gamma_k, E_{kvv'} + \Delta E_{kJJ'}, f_{kvv'}\right), \qquad (3)$$

其中， n_{kv} 表示电子跃迁 k中初始振动态 v 的分数布居。对转动量子数 J和 J' 求和，以及量$s_{kJJ'}$ 和 $\Delta E_{kJJ'}$ ，用于描述转动展宽，详情见下文。两个位移莫尔斯势之间弗兰克-康登因子的计算遵循 López 等人[59]提出的方法。该方法涉及数值积分，采用自适应 Gauss-Kronrod 算法和 boost C^{++} 库[60]所实现的扩展精度算术进行计算。我们通过复现 López 等人[59]列出的弗兰克-康登因子，验证了数值积分过程的准确性。

在下文的拟合中，同时改变方程2中的参数 b_0、 b_1、 S_k ，方程3中的 γ_k ， 以及芯激发莫尔斯势曲线[59] 的参数 $\hbar\omega_e$、$\hbar\omega_e\chi_e$和 R_e 。在每一步拟合中，均使用莫尔斯参数的当前值来计算振动能 $E_{kvv'}$ 和方程3中出现的弗兰克-康登因子 $f_{kvv'}$ 。另一个自由拟合参数是振动和转动自由度对应的温度。如下文所述，该温度决定方程3中的 n_{kv} 和 $s_{kJJ'}$ 的值。

考虑单个电子跃迁的拟合

在第一次拟合中，仅考虑了来自 $X\,^2\Sigma_g^+$电子基态能级的 $1\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ 跃迁。该能级的势能参数取自近期的理论

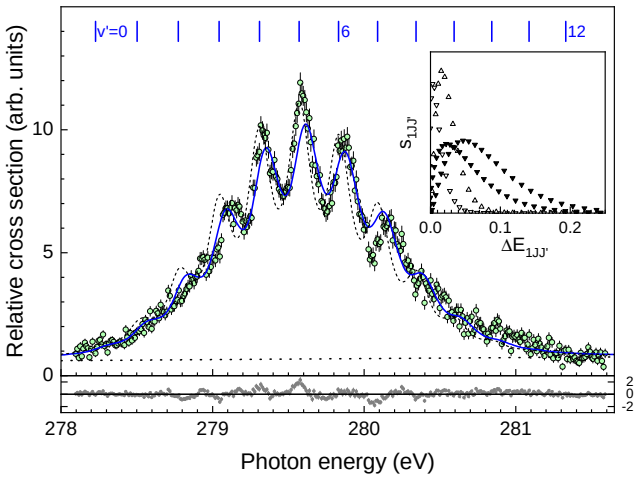


图2.. C_2^- 的光脱附实验截面（带统计误差棒的符号表示一个标准差）以及仅针对 $X\,^2\Sigma_g^+$基态能级的 $1\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ 芯层激发，利用方程2和3及 $k_{\max} = 1$、 $v_{\max} = 1$ 和$v'_{\max} = 12$ 得到的拟合结果（蓝色实线）。点线表示拟合得到的 L壳层脱附连续态截面。竖线标示拟合得到的 $v = 0 \rightarrow v'$ 跃迁的振动能。若将转动温度设为零且其他拟合参数保持不变，则得到虚线曲线。该曲线可用于评估转动展宽对光谱形状的影响。插图显示了温度为 $T = 1100$ K（实心符号，拟合中所用）和 $T = 300$ K（空心符号，以供比较）时，较低的 $X\,^2\Sigma_g^+$与较高的 $^2\Sigma_u^+$ C_2^- 转动能级之间， J为偶数的 $J \rightarrow J' = J + 1$ （上三角）和 $J \rightarrow J' = J - 1$ （下三角）跃迁所对应的转动能（方程4）分布。由于核自旋统计， J 为奇数的情形以及$J \rightarrow J' = J$ 跃迁均不会出现。下图显示拟合残差及实验误差棒。拟合的约化 χ^2 为3.19。
</output>

工作[61]，，其中理论结果与现有实验数据[33,34]取得了极好的一致性。芯激发势能曲线的势能参数在拟合中进行了调整。该拟合结果显示于图2中。它再现了整体共振结构，尽管并非每个细节都完全一致。然而，拟合表明，最大的振动跃迁强度出现在 $v = 0 \to v' = 5$ 跃迁处，这与芯层激发后 C_2^- 的键长大幅缩短近 -0.2 埃有关。对于等电子的 N_2^+，相应的缩短量仅为 -0.04 埃[25]，，因此与 C_2^- 相比，其振动共振结构截然不同。

C_2^- 键长在芯层激发后的显著变化，导致分子转动惯量发生显著改变。这一变化以及~1100 K的高分子温度（见下文）使振动光谱结构出现明显的转动展宽。在对N_2^+[25]振动分辨的内壳层脱附进行分析时，并未考虑这一效应；在该体系中，光致键长变化相对温和，且分子离子的内部温度更低。在我们的拟合中，我们在刚性转子近似下量化了转动展宽。因此，转动常数 B_e 与 R_e^{-2}成比例。对于 $\Delta R_e = -0.2$ 埃，较高 $^2\Sigma_u^+$ 能级的转动常数 $B'_e = B_e[R_e/(R_e + \Delta R_e)]^2$ 比 $X\,^2\Sigma_g^+$ 基态能级的 B_e 大40%以上。芯$_2^-$ 在 $1s$ 芯层激发后的相关转动能变化取决于低能级和高能级分别对应的转动量子数 J 和 J'。其数值为

$$\Delta E_{JJ'} = hc\left[B'_e J'(J'+1) - B_e J(J+1)\right]. \qquad (4)$$

假设 $X\,^2\Sigma_g$ 电子基态的转动能级服从玻尔兹曼分布，并考虑核自旋统计[62] 以及相对转动跃迁强度（亨尔-伦敦因子[63] 在方程3中记为 $s_{kJJ'}$），可得图2插图所示的转动能分布。温度为 1100 K 时，分布呈显著不对称。平均能量位移为 54.2 毫电子伏，标准差为 3.2 毫电子伏，因此振动共振会发生显著位移和展宽；这一点可从图2中拟合曲线与虚线的对比看出。虚线采用同一组拟合参数计算，但未考虑转动效应。

考虑两个电子跃迁的拟合

图2中拟合曲线与实验曲线的吻合度并不理想。我们曾尝试纳入较高初始振动态的非热布居，但这会使振动共振结构变得模糊，因此未再继续。我们转而考虑从第一电子激发能级 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^2\ A\,^2\Pi_u$出发的第二个电子跃迁。在铯溅射源中，碳从阴极溅射出来后穿过覆盖阴极的铯单分子层，从而形成 C_2^- 负离子。铯的价电子转移至 C_2 二聚体后，会生成处于电子基态和电子激发态[36]的 C_2^- 负离子。 $A\,^2\Pi_u$ 能级的激发能为 ~0.5 eV，寿命分别为 50 μs（对应 $v = 0$）和 40 μs（对应 $v = 1$[61,64]）。这些寿命与离子的飞行时间处于同一量级

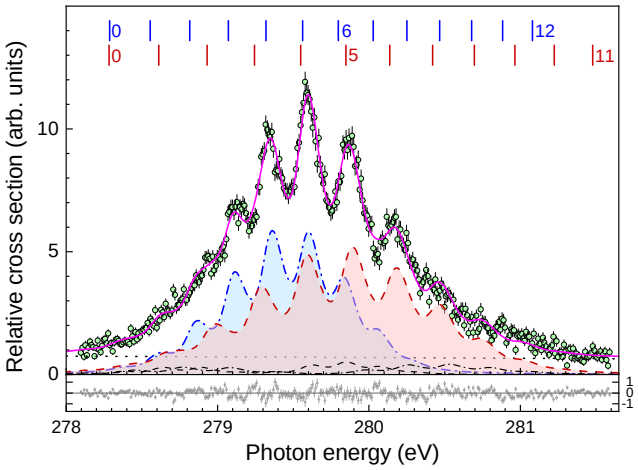


图3.. C_2^- 光脱附的实验截面（符号及统计误差棒表示一个标准差），以及用方程2和3进行的拟合（粉色实线），其中 $v_{\max} = 1$ 和 $v'_{\max} = 12$ 对应两种电子跃迁（$k_{\max} = 2$）。蓝色点划阴影曲线和红色虚线阴影曲线分别表示 $k = 1$ 和$k = 2$的 $S_k\sigma_k(E)$。黑色细点划线和虚线分别表示 $v = 1$ 初始振动态的贡献。点线表示通过拟合得到的 L壳层脱附连续态截面。竖线标出振动能 $E_{k0v'}$，上（下）排分别对应 $k = 1$ （$k = 2$）。这些振动能以激发电子能级的振动量子数 v' 标记。下方面板显示拟合残差及实验误差棒。拟合的约化 χ^2 为1.80。

从离子源到合并束相互作用区。因此，可以预期有一部分 C_2^- an$^-$ 离子处于这一亚稳电子激发态。C_2^- 的第二电子激发态，即 $B\,^2\Sigma_u^+$ 态，

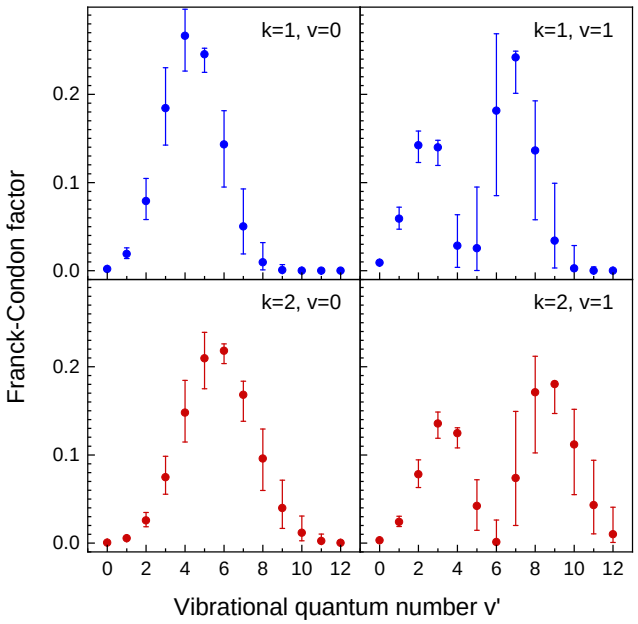


图4.. 由方程2和3拟合实验数据（图3）得到的弗兰克-康登因子 $f_{kvv'}$。振动量子数 v 和 v' 分别对应电子跃迁 k的下能级和上能级。误差棒是通过在表1给出的相应不确定区间内，独立改变上能级参数 R_e 、 $\hbar\omega_e$和$\hbar\omega_e\chi_e$ 而获得的。

表1.. 将方程2和3拟合到图3所示实验数据后得到的光谱参数，即势能曲线的最低点 T_e 、谐振频率 ω_e、非谐性系数 $\omega_e\chi_e$、平衡键长 R_e以及自然线宽 γ。莫尔斯势的深度和反程范围分别计算为 $D = \hbar\omega_e^2/(4\omega_e\chi_e)$ 和$\beta = \sqrt{2\mu\omega_e\chi_e}/\hbar$[59]。在后一表达式中， μ 表示约化质量。此外，还给出了转动常数 B_e 以及上下能级键长之差 ΔR_e 。 $X\,^2\Sigma_g^+$基态能级和 $A\,^2\Pi_u$ 亚稳态能级的参数取自[61]。括号中的数字表示拟合得到的（非相关）误差。此外， T_e 还受到 ±0能量校准的系统实验不确定度影响。2 eV。

k	能级	T_e [eV]	$\hbar\omega_e$ [毫电子伏]	$\hbar\omega_e\chi_e$ [毫电子伏]	D [eV]	β [埃$^{-1}$]	B_e [厘米$^{-1}$]	R_e [埃]	ΔR_e [埃]	γ [毫电子伏]
1	$(1\pi_u^4\,3\sigma_g)\;\;X\,^2\Sigma_g^+$	0.0	220.84	1.4289	8.5330	2.0253	1.7438	1.2689	–	-
1	$1\sigma_u^{-1}\,1\pi_u^4\,3\sigma_g^2\;^2\Sigma_u^+$	278.26(2)	274(8)	3.2(6)	5。9(12)	3。0 (3)	2.42(1)	1.077(2)	−0.191(2)	124(12)
2	$(1\pi_u^3\,3\sigma_g^2)\,A\,^2\Pi_u$	0.49655	206.90	1.3387	7.9939	1.9604	1.6424	1.3075	–	-
2	$1\sigma_g^{-1}\,1\pi_u^4\,3\sigma_g^2\;^2\Sigma_g^+$	278。38(3)	342(6)	3。7(5)	7.9(14)	3。3(3)	2。30(2)	1.105(4)	−0.202(4)	154(21)

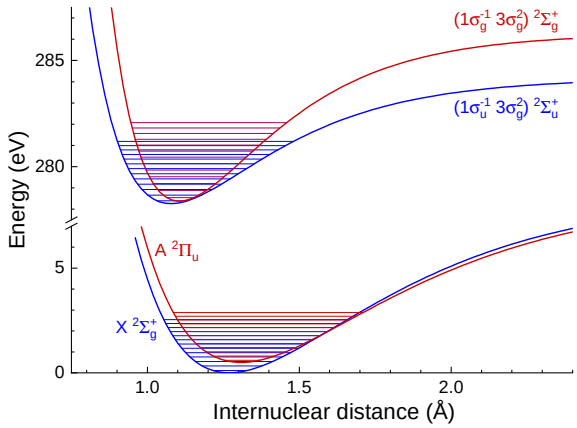


图5.. 根据表1所给光谱参数得到的莫尔斯势及其最低的12个振动态。

其激发能为 ≈ 2.3 eV，寿命不到 80 ns[31,61,64]，远短于离子飞行时间。因此，本分析未将这一态纳入考虑。

$A\,^2\Pi_u$ 能级的最低芯激发通道是跃迁至 $1\sigma_g^{-1}1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2\;^2\Sigma_g^+$能级的 $1\sigma_g \to 1\pi_u$ 跃迁。将从 $X\,^2\Sigma_g^+$和 $A\,^2\Pi_u$ 能级分别跃迁至近简并的 $1\sigma_u^{-1}\,3\sigma_g^2\;^2\Sigma_u^+$ 和 $1\sigma_g^{-1}\,3\sigma_g^2\;^2\Sigma_g^+$ 能级的 $1\sigma_u \to 3\sigma_g$ 和 $1\sigma_g \to 1\pi_u$ 跃迁都纳入考虑后，得到了图3所示的显著改进的拟合。通过该拟合确定的势参数列于表1，相应的弗兰克-康登因子$f_{kvv'}$ （方程3）绘于图4。

拟合表明， $A\,^2\Pi_u$能级对光脱附截面的贡献相当显著（55 ± 7%）。需要注意的是，这一百分比并不对应于该能级的初始布居。它还反映了芯激发 $1\sigma_g \to 1\pi_u$ 跃迁的相对谱线强度，而该强度可能大于从 $X\,^2\Sigma_g^+$基态能级出发的 $1\sigma_u \to 3\sigma_g$ 跃迁的谱线强度。

图5展示了表1中对应 D 和 β 数值的莫尔斯势。分子在经历 1σ 芯层激发后明显收缩。与 $X\,^2\Sigma_g^+$和 $A\,^2\Pi_u$ 势能相比，芯激发势能曲线的极小值分别向更短的核间距移动了 -0.19 和 -0.20 埃。这些键长变化远大于等电子分子物种N_2^+ 中报道的变化；该物种的 $X\,^2\Sigma_g^+$基态能级发生芯层激发时，相应数值为 -0.04 埃[25]。C_2^- 和N_2^+ $X\,^2\Sigma_g^+$能级发生芯层激发时，ΔR_e 之间0.15埃的差异完全源于 $X\,^2\Sigma_g^+$ 平衡键长的差异，二者分别为1.27埃和1.12埃。值得注意的是，芯激发 $^2\Sigma_u^+$ 能级的键长为1.08埃，在这两种分子物种中相同；也就是说，芯光激发后，C_2^- 似乎失去了阴离子特性。

两个芯激发 $1\sigma_{u/g}^{-1}\,3\sigma_g^2\;^2\Sigma_{u/g}^+$ 能级的势能曲线竟然不同，这多少令人惊讶，因为人们原本会预期它们近简并。不过需要指出的是，两个能级的莫尔斯参数 D 和 β 之间的差异均在彼此的拟合不确定度范围内（表1）。我们还尝试了一种拟合，额外约束 $\hbar\omega_e$、 $\hbar\omega_e\chi_e$和 R_e 在两个芯激发能级中相同。该拟合的结果与图2中的拟合曲线相差不大，也就是说，两个芯激发势能曲线之间存在一定差异，似乎是实现更佳拟合的必要条件。

在拟合中，按照上文所述考虑了转动展宽。由此得到的转动温度为 1095 ± 137 K，大致相当于我们铯溅射离子源中铯蒸气的预期温度。此外，我们假设同一温度也决定了 $X\,^2\Sigma_g^+$和 $A\;^2\Pi_u$ 振动态的布居数。因此， $X\,^2\Sigma_g^+$（$A\,^2\Pi_u$） $v = 0$ 和 $v = 1$ 振动态的相对布居数 n_{kv}（方程3）分别为91%（90%）和9%（10%）。在此方法下，所有更高振动态的初始布居数都可以忽略不计。正如上文所述，更高振动态的贡献若更大，就会使观测到的振动共振结构变得模糊，因此与实验观测不符。

除转动展宽外，寿命展宽也由拟合得出。目前得到的寿命宽度为124(12)毫电子伏和154(21)毫电子伏（表1），与其他含碳小分子更精确的数值相当接近，例如CO_2[65]的99(2)毫电子伏和C_2H_2[66]的100(1)毫电子伏。在所有拟合中，仪器宽度固定为其标称值 $\Delta E = 50$ 毫电子伏。

结论

我们采用光子-离子合并束技术，测量了一种分子负离子的内壳层光吸收。该实验方法具有很强的通用性，今后还将进一步用于研究高能辐射与反应性分子物种之间的相互作用。PETRA III 同步辐射光源 P04 光束线在光子通量和分辨本领方面具备的有利条件，使我们能够分辨出芯层激发的 C_2^- 分子能级中的各个振动跃迁，并提取其势能

参数；通过详细的 Franck-Condon分析，该分析一致地考虑了振动效应和转动效应。分析表明，二碳阴离子在 1σ 芯层激发后，键长显著缩短了 0.2 埃。对于其他阴离子分子体系的光激发，也可能出现同样强烈的几何结构变化。

本研究结果或有助于探测低温宇宙气体云中的 C_2^- 。在这些气体云中，已鉴定出多种氢化 C_nH^- 物种，这得益于它们较大的偶极矩[19]。迄今为止，红外非活性的 C_2^- 阴离子尚未在太空中被发现。目前测得的 C_2^- 双脱附截面在软 X 射线光谱范围内呈现出明显的谱学特征，有助于利用 Athena[67] 等即将投入使用的高分辨率 X 射线望远镜识别星际 C_2^- 。我们还希望本研究能推动理论工具（例如 Huang 等人[68]所述工具）的进一步发展，以更精确地处理芯层激发分子。

致谢

我们感谢亥姆霍兹联合会 HGF 成员单位 DESY（德国汉堡）提供实验设施。本研究的部分工作在 PETRA III 上开展，我们感谢 Kai Bagschik、Frank Scholz、Jörn Seltmann 和 Moritz Hoesch 在使用 P04 光束线时给予的协助。我们感谢德国联邦教育与研究部通过“联合研究”资助计划（资助编号：05K19GU3、05K19RF2 和 05K19RG3）以及德国研究联合会（DFG，项目编号：389115454）提供支持。M.M. 感谢德国研究联合会通过 SFB925/A3 项目提供的支持。

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突 t.

关键词： 碳二聚体阴离子 • 光子-离子合并束方法 • 内壳层光吸收 • 弗兰克-康登分析 • 分子势能曲线

参考文献

[1] K. Ueda，《物理学杂志*B*》**2003**，*36*，R1。[2] U. Hergenhahn，《物理学杂志*B*》**2004**，*37*，R89。[3] R. Feifel，M. N. Piancastelli，《电子能谱学与相关现象》**2011**，*183*，10。[4] C. Miron，P. Morin，《高分辨率内壳层光电离、光电子与符合光谱学》，载于 M. Quack、F. Merkt（编），《高分辨率光谱学手册》，第1655–1689页，John Wiley & Sons, Ltd. **2011**。[5] L. Young，K. Ueda，M. Gühr，P. H. Bucksbaum，M. Simon，S. Mukamel，N. Rohringer，K. C. Prince，C. Masciovecchio，M. Meyer，A. Rudenko，D. Rolles，C. Bostedt，M. Fuchs，D. A. Reis，R. Santra，H. Kapteyn，M. Murnane，H. Ibrahim，F. Légaré，M. Vrakking，M. Isinger，D. Kroon，M. Gisselbrecht，A. L’Huillier，H. J. Wörner，S. R. Leone，《物理学杂志*B*》**2018**，*51*，032003。

[6] K. Ueda, E. Sokell, S. Schippers, F. Aumayr, H. Sadeghpour, J. Burgdörfer, C. Lemell, X.-M. Tong, T. Pfeifer, F. Calegari, A. Palacios, F. Mar- tin, P. Corkum, G. Sansone, E. V. Gryzlova, A. N. Grum-Grzhimailo, M. N. Piancastelli, P. M. Weber, T. Steinle, K. Amini, J. Biegert, N. Berrah, E. Kukk, R. Santra, A. Müller, D. Dowek, R. R. Lucchese, C. W. McCurdy, P. Bolognesi, L. Avaldi, T. Jahnke, M. S. Schöffler, R. Dörner, Y. Mairesse, L. Nahon, O. Smirnova, T. Schlathölter, E. E. B. Campbell, J.-M. Rost, M. Meyer, K. A. Tanaka, 《物理学杂志B》 2019, 52, 171001. [7] M. N. Piancastelli, T. Marchenko, R. Guillemin, L. Journel, O. Travnikova, I. Ismail, M. Simon, 《物理学报告》 2020, 83, 016401. [8] M. S. Schöffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke, K. Cole, L. P. H. Schmidt, A. Czasch, D. Akoury, O. Jagutzki, J. B. Williams, N. A. Cherepkov, S. K. Se- menov, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, C. L. Cocke, T. Osipov, S. Lee, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, T. Weber, R. Dörner, 《科学》 2008, 320, 920. [9] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Käsz, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, T. Weber, H. Schmidt- Böcking, K. Ueda, R. Dörner, 《物理评论快报》 2007, 99, 153401. [10] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neu- mann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, R. Dörner, 《物理评论快报》 2010, 104, 133401.[11] T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, I. Higuchi, Y. Tamenori, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, D. Zhang, D. Ding, A. I. Kuleff, S. D. Stoychev, P. V. Demekhin, N. Saito, K. Ueda, 《物理评论快报》 2011, 107, 053401. [12] F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. P. H. Schmidt, M. S. Schöf- fler, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, T. Jahnke, R. Dörner, 《物理评论快报》 2013, 111, 233004. [13] E. Kukk, T. D. Thomas, D. Céolin, S. Granroth, O. Travnikova, M. Berholts, T. Marchenko, R. Guillemin, L. Journel, I. Ismail, R. Püttner, M. N. Piancastelli, K. Ueda, M. Simon, 《物理评论快报》 2018, 121, 073002. [14] M. Kircher, J. Rist, F. Trinter, S. Grundmann, M. Waitz, N. Melzer, I. Vela-Perez, T. Mletzko, A. Pier, N. Strenger, J. Siebert, R. Janssen, V. Honkimäki, J. Drnec, P. V. Demekhin, L. P. H. Schmidt, M. S. Schöffler, T. Jahnke, R. Dörner, 《物理评论快报》 2019, 123, 193001. [15] B. Chen, H. Wang, Z. Wang, J. Han, A. B. S. Alquaity, H. Wang, N. Hansen, S. M. Sarathy, 《燃烧与火焰》 2019, 202, 208. [16] N. S. Shuman, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, 《化学评论》 2015年, 115, 4542. [17] J.-K. Hsu, W.-H. Ip, 《行星科学杂志》 2021, 2, 160. [18] T. P. Snow, V. M. Bierbaum, 《分析化学年度评论》 2008, 1, 229. [19] T. J. Millar, C. Walsh, T. A. Field, 《化学评论》 2017,

117, 1765. [20] J.-P. Mosnier, E. T. Kennedy, P. van Kampen, D. Cubaynes, S. Guilbaud, N. Sisourat, A. Puglisi, S. Carniato, J.-M. Bizau, 《物理评论A》 2016, 93, 061401(R). [21] S. Klumpp, A. A. Guda, K. Schubert, K. Mertens, J. Hellhund, A. Müller, S. Schippers, S. Bari, M. Mar- tins, 《物理评论A》 2018, 97, 033401. [22] S. Bari, L. Inhester, K. Schubert, K. Mertens, J. O. Schunck, S. Dörner, S. Deinert, L. Schwob, S. Schip- pers, A. Müller, S. Klumpp, M. Martins, 《物理化学化学物理》 2019, 21, 16505. [23] K. Schubert, A. A. Guda, K. Mertens, J. O. Schunck, S. Schippers, A. Müller, S. Bari, S. Klumpp, M. Mar- tins, 《物理化学化学物理》 2019, 21, 25415. [24] E. T. Kennedy, J. P. Mosnier, P. Van Kampen, J. M. Bizau, D. Cubaynes, S. Guilbaud, S. Carniato, A. Puglisi, N. Sisourat, 《物理学杂志: 会议系列》 2019, 1289, 012003. [25] R. Lindblad, L. Kjellsson, R. C. Couto, M. Timm, C. Bülow, V. Zamudio-Bayer, M. Lundberg, B. von Issendorff, J. T. Lau, S. L. Sorensen, V. Carravetta, H. Ågren, J.-E. Rubensson, 《物理评论快报》 2020, 124, 203001.[26] R. C. Couto, L. Kjellsson, H. Ågren, V. Carravetta, S. L. Sorensen, M. Kubin, C. Bülow, M. Timm, V. Zamudio-Bayer, B. von Issendorff, J. T. Lau, J. Söderström, J.-E. Rubensson, R. Lindblad, 《物理化学化学物理》 2020, 22, 16215. [27] S. Carniato, J.-M. Bizau, D. Cubaynes, E. T. Kennedy, S. Guilbaud, E. Sokell, B. McLaughlin, J.-P. Mosnier, 《原子》 2020年, 8, 67. [28] M. Martins, S. Reinwardt, J. O. Schunck, J. Schwarz, K. Baev, A. Müller, T. Buhr, A. Perry-Sassmannshausen, S. Klumpp, S. Schippers, 《物理化学快报》 2021, 12, 1390.[29] R. Lindblad, L. Kjellsson, E. De Santis, V. Zamudio- Bayer, B. von Issendorff, S. L. Sorensen, J. T. Lau, W. Hua, V. Carravetta, J.-E. Rubensson, H. Ågren, R. C. Couto, 《物理评论A》 2022年, 106, 042814. [30] J. Schwarz, F. Kielgast, I. Baev, S. Reinwardt, F. Trin- ter, S. Klumpp, A. Perry-Sassmannshausen, T. Buhr, S. Schippers, A. Müller, S. Bari, V. Mondes, R. Flesch, E. Rühl, M. Martins, 《物理化学化学物理》 2022年, 24, 23119. [31] S. Leutwyler, J. P. Maier, L. Misev, 《化学物理快报》 1982, 91, 206. [32] U. Hefter, R. D. Mead, P. A. Schulz, W. C. Lineberger, 《物理评论A》 1983, 28, 1429. [33] R. D. Mead, U. Hefter, P. A. Schulz, W. C. Lineberger, 《化学物理学杂志》 1985, 82, 1723. [34] B. D. Rehfuss, D.-J. Liu, B. M. Dinelli, M.-F. Jagod, W. C. Ho, M. W. Crofton, T. Oka, 《化学物理学杂志》 1988, 89, 129. [35] K. M. Ervin, W. C. Lineberger, 《物理化学杂志》 1991, 95, 1167. [36] H. B. Pedersen, C. Brink, L. H. Andersen, N. Bjerre, P. Hvelplund, D. Kella, H. Shen, 《化学物理学杂志》 1998, 109, 5849. [37] A. E. Bragg, R. Wester, A. V. Davis, A. Kammrath, D. M. Neumark, 《化学物理快报》 2003, 376, 767. [38] S. Iida, S. Kuma, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiro- maru, 《物理化学快报》 2020, 11, 10526. [39] M. Iizawa, S. Kuma, N. Kimura, K. Chartkunchand, S. Harayama, T. Azuma, Y. Nakano, 日本物理学会杂志 2022年, 91, 084302. [40] P. Yzombard, M. Hamamda, S. Gerber, M. Doser, D. Comparat, 《物理评论快报》2015年, 114, 213001. [41] M. Nötzold, R. Wild, C. Lochmann, R. Wester, 《物理评论A》2022年, 106, 023111.[42] R. C. Bilodeau, C. W. Walter, I. Dumitriu, N. D. Gibson, G. D. Ackerman, J. D. Bozek, B. S. Rude, R. Santra, L. S. Cederbaum, N. Berrah, 《化学物理快报》2006年, 426, 237. [43] B. A. Laws, S. T. Gibson, B. R. Lewis, R. W. Field, 自然·通讯 2019, 10, 5199.[44] N. Berrah, R. C. Bilodeau, I. Dumitriu, D. Toffoli, R. R. Lucchese, 《电子能谱及相关现象》 2011, 183, 64. [45] N. Douguet, S. Fonseca dos Santos, T. N. Rescigno, 《物理评论A》2020年, 101, 033411. [46] S. Schippers, S. Ricz, T. Buhr, A. Borovik Jr., J. Hell- hund, K. Holste, K. Huber, H.-J. Schäfer, D. Schury, S. Klumpp, K. Mertens, M. Martins, R. Flesch, G. Ul- rich, E. Rühl, T. Jahnke, J. Lower, D. Metz, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, J. B. Williams, L. Glaser, F. Scholz, J. Seltmann, J. Viefhaus, A. Dorn, A. Wolf, J. Ullrich, A. Müller, 《物理学杂志B》 2014, 47, 115602. [47] A. Müller, D. Bernhardt, A. Borovik Jr., T. Buhr, J. Hellhund, K. Holste, A. L. D. Kilcoyne, S. Klumpp, M. Martins, S. Ricz, J. Seltmann, J. Viefhaus, S. Schip- pers, 天体物理学杂志 2017, 836, 166. [48] S. Schippers, T. Buhr, A. Borovik Jr., K. Holste, A. Perry-Sassmannshausen, K. Mertens, S. Reinwardt, M. Martins, S. Klumpp, K. Schubert, S. Bari, R. Beer- werth, S. Fritzsche, S. Ricz, J. Hellhund, A. Müller, X射线光谱学 2020, 49, 11. [49] J. Viefhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter, F. Siewert, 核仪器与方法物理研究A辑 2013, 710, 151. [50] A. Perry-Sassmannshausen, T. Buhr, A. Borovik Jr., M. Martins, S. Reinwardt, S. Ricz, S. O. Stock, F. Trin- ter, A. Müller, S. Fritzsche, S. Schippers, 《物理评论快报》2020年, 124, 083203. [51] R. N. S. Sodhi, C. E. Brion, 《电子能谱及相关现象》1984年, 34, 363. [52] A. Müller, E. Lindroth, S. Bari, A. Borovik Jr., P.- M. Hillenbrand, K. Holste, P. Indelicato, A. L. D. Kil- coyne, S. Klumpp, M. Martins, J. Viefhaus, P. Wil- helm, S. Schippers, 《物理评论A》2018, 98, 033416. [53] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, 《化学物理学杂志》 2020, 152, 224108. [54] F. Weigend, R. Ahlrichs, 《物理化学化学物理》2005, 7, 3297. [55] F. Weigend, 《物理化学化学物理》 2006, 8, 1057. [56] K. Kaufmann, W. Baumeister, M. J ungen, 《物理学杂志B》1989, 22, 2223. [57] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, 《化学物理快报》2004, 393, 51. [58] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, 《化学物理》 2009, 356, 98. [59] J. C. López V., A. L. Rivera, Y. F. S mirnov, A. Frank, 国际量子化学杂志 2002, 88, 280. [60] boost C^{++} 库（版本1.7.5）， [在线]。可访问: https://www.boost.org。[61] W. Shi, C. Li, H. Meng, J. Wei, L. Deng, C. Yang, 计算理论化学 2016, 1079, 57. [62] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, 分子光谱学，载于

《原子、分子与光学物理*2*：分子与光子——光谱学与碰撞》，施普林格，柏林，海德堡 **2015年**，第5.6.6章。[63] A. Hansson, J. K. G. Watson, 《分子光谱学杂志》**2005年**, *233*, 169.[64] P. Rosmus, H.-J. Werner, 《化学物理学杂志》**1984年**, *80*, 5085.[65] T. X. Carroll, J. Hahne, T. D. Thomas, L. J. Sæthre, N. Berrah, J. Bozek, E. Kukk, 《物理评论*A*》**2000年**, *61*, 042503.[66] M. Hoshino, K. Nakagawa, C. Makochekanwa, T. Tanaka, N. Kuze, M. Matsumoto, K. Fujiwara, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Kitajima, H. Tanaka, K. Ueda, 《化学物理快报》**2006年**, *421*, 256. [67] D. Barret, A. Decourchelle, A. Fabian, M. Guainazzi, K. Nandra, R. Smith, J.-W. den Herder, 《天文学新闻》**2020年**, *341*, 224. [68] M. Huang, C. Li, F. A. Evangelista, 《化学理论与计算杂志》**2022年**, *18*, 219.