

分子角动量定向布居的 制备探测和它的碰撞弛豫*

高文斌**

(杭州电子工业学院 杭州 310037)

A. D. Rudert, J. Martin, H. Zacharias

(德国明斯特大学物理研究所)

J. B. Halpern

(美国华盛顿特区霍华德大学化学系)

摘要: 利用受激 Raman 泵浦,使线性分子 C_2H_2 选择性地制备振动态角动量定向布居参数 $A_0^{(1)}$ 达到 0.7~0.8,并测定了角动量定向布居碰撞诱导的弛豫速率常数,采用圆偏振的紫外激光诱导荧光方法,可表征分子角动量定向布居的制备和它的碰撞弛豫过程。

关键词: 受激 Raman 泵浦; 角动量定向布居; 碰撞弛豫

中图分类号: O644.18

文献标识码: A

1 引言

随着激光技术和实验装置的进展,分子内部单个量子态,如振、转态的制备和探测及其碰撞弛豫已有大量研究与报导^[1-3],而分子角动量的定向布居(Orientation)的制备与研究,由于各种原因,至今报导甚少,但化学反应中的立体效应在实验上研究目前已成为十分重要的课题,为了研究探索反应动力学的立体几何结构与因子,有必要控制碰撞发生前的分子轴运动和角动量定向布居。本文以线性分子 C_2H_2 为例,利用激光受激 Raman 泵浦,可使分子在振动激励态的分子角动量进行定向布居,选择性地制备振动态的分子角动量定向布居参数 $A_0^{(1)}$ 表明,分子角动量定向布居弛豫远比分子转动态消布居慢得多^[3]。

2 制备方法和原理

实验制备与探测分子角动量定向布居典型的泵浦探测系统如图 1 所示,以 C_2H_2 为例,首先利用受激 Raman 方式将 C_2H_2 分子从基态激励到电子基态 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 、 $v_2''=1$ 的振动态。由于 Raman 泵浦过程,选择定则为 $\Delta J=0, \pm 2$,所以有 O、Q、S 支可被激励,本文激励的是 S 支即

* 浙江省留学归国基金会资助课题。

** 通讯联系人, Email: hdky@public1hz.zj.cn

收稿日期: 1999-10-18; 修回日期: 2000-03-28。

$\Delta J = +2$ 。然后用波长近似为 242 nm 的紫外激光将电子基态 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 、 $v_2''=1$ 、 J' 振转态选择性地激励到第一电子激发态 \tilde{A}^1A_u 、 $v_3'=1$ 振动态, 所允许的跃迁, 其选择定则为 $\Delta J = 0, \pm 1$, 即 P、Q、R 支。从 $v_3'=1$ 自发辐射弛豫到基态发出的荧光可探测到分子角动量定向布居和弛豫。

本文分子角动量定向布居用二个反向圆偏振激光受激 Raman 泵浦制备, 利用 S 支 ($\Delta J = +2$)、 $\Delta M = 1$ 的跃迁, 我们可计算最终量子态的布居^[6]。

$$\sigma = |L_m^{(0)} M_k^{(0)} [(2J_f + 1)(2J_i + 1)]^{1/2} \times \begin{pmatrix} J_i & J_f & |\Delta J| \\ -M_i & M_f & -\Delta M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & J_f & |\Delta J| \\ -K_i & K_f & -\Delta K \end{pmatrix}|^2 \quad (1)$$

其中, J_i, J_f 分别为初态与终态; J, M, K 相应于 Raman 跃迁过程中的每个量子数变化; $L_m^{(0)}$ 为取决于 Raman 激励中光谱分子和两束 Raman 光的偏振态的几何因子; $M_k^{(0)}$ 是与初态和终态波函数对称性及 Raman 激励的分子光谱有关因子。

Greene 和 Zare 建立了准直因子概念 $A_q^{(K)}$ ^[7, 8], K 为参数, q 表示对称性。本文所研究的角动量定向布居为第 2 个因子 $A_0^{(1)}$, 可由下式计算

$$A_0^{(1)}(J) = \frac{\sum_M M \sigma(J, M)}{\sqrt{J(J+1)} \sum_M \sigma(J, M)} \quad (-1 \leq A_0^{(1)} \leq +1) \quad (2)$$

这里所采用的对称性, 当 $q=0$ 时, 准直因子为非零值。第 1 个因子 $A_0^{(0)}$ 为态的布居, 并定义当态全部布居时, $A_0^{(0)}=1$ 。

第 3 个因子称为分子角动量的定位布居 (Alignment) $A_0^{(2)}$, 其值为 $[-1, 2]$ 。剩下的第 4、5 个因子为 $A_0^{(3)}$ 和 $A_0^{(4)}$ 分别为 8 极和 16 极动量矩, 这两个因子比起角动量定向布居 $A_0^{(1)}$ 和定位布居 $A_0^{(2)}$ 要小得多。

从激光诱导探测到的荧光强度 I 可用准直因子展开^[6]。

$$I = SC \sum_{K, K_a, K} A_0^{(K)} \sum (K_a, K_a, K, 0, \Omega) b^{(K)}(K_a, K_a, K, J_a, J_a, J) \quad (3)$$

式 (3) 在计算时能够通过相同的指数 K 展开归纳成新的系数^[9], 并考虑到激发激光的偏振性 (左旋或右旋圆偏振) 则

$$\begin{aligned} I_{\text{右}} &\approx a_{\text{右}} A_0^{(0)} + b_{\text{右}} A_0^{(1)} + c_{\text{右}} A_0^{(2)} + d_{\text{右}} A_0^{(3)} + e_{\text{右}} A_0^{(4)} \\ I_{\text{左}} &\approx a_{\text{左}} A_0^{(0)} + b_{\text{左}} A_0^{(1)} + c_{\text{左}} A_0^{(2)} + d_{\text{左}} A_0^{(3)} + e_{\text{左}} A_0^{(4)} \end{aligned} \quad (4)$$

由于式 (3) 中参数的对称性, 对于左旋和右旋偏振探测光, 这些系数之间存在一种简单的关系。

$$a_{\text{右}} = a_{\text{左}}, \quad b_{\text{右}} = -b_{\text{左}}, \quad c_{\text{右}} = c_{\text{左}}, \quad d_{\text{右}} = -d_{\text{左}}, \quad e_{\text{右}} = e_{\text{左}} \quad (5)$$

参数 d 和 e 与其余三个相比小得多。因此在求和公式 (4) 中最后两个参数忽略时, 仍是很好的近似, 故

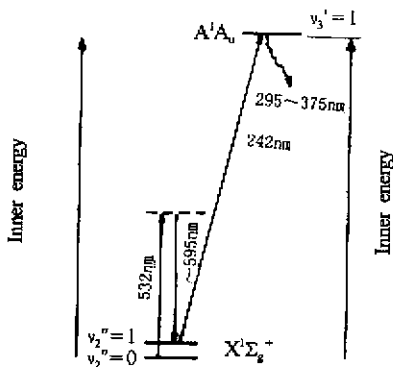


图 1 实验制备与探测分子角动量定向布居示意图

Fig. 1 Schematic principle diagram of the angular momentum orientation in prepared and probe experiment

$$I_{\text{右}} \approx a_{\text{右}} A_0^{(0)} + b_{\text{右}} A_0^{(1)} + c_{\text{右}} A_0^{(2)} \quad (6)$$

$$I_{\text{左}} \approx a_{\text{左}} A_0^{(0)} + b_{\text{左}} A_0^{(1)} + c_{\text{左}} A_0^{(2)}$$

为了探测角动量定向布居的信息,可测量左旋、右旋圆偏振探测激光产生的激光诱导荧光信号,且可用极化度进一步简化,极化度 α 为:

$$\alpha = \frac{I_{\text{左}} - I_{\text{右}}}{I_{\text{左}} + I_{\text{右}}} \quad (7)$$

利用式(5)、(6)计算极化度为

$$\alpha = \frac{b_{\text{左}} A_0^{(1)}}{a_{\text{左}} + c_{\text{左}} A_0^{(2)}} \quad (8)$$

测量二个不同支即 P 支和 R 支的极化度,即可由式(8)求出角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 。

3 实验装置

制备和探测角动量实验装置中,利用窄带(0.09 GHz)的由光二极管种子源注入的 Nd:YAG 激光(Quantaray, GCR-3),其脉冲宽度为 8 ns,每个脉冲总输出 350 mJ,波长为 532 nm,重复率为 10 Hz,将此激光分为两束,一束大约 290 mJ,用作泵浦染料激光器,染料激光由振荡器和三级放大构成(染料是诺丹明 B Tetrafluorberate 甲醇溶液),最后放大级是纵向泵浦,以改善光束质量。染料激光输出线宽为 1.2 GHz,每个脉冲能量为 40 ~ 50 mJ,波长为 595 nm 的红光;另一束 60 mJ 左右的绿光用 $\lambda/2$ 波片偏振成平行于实验平面,与垂直于实验平面的红光同时耦合到同一个偏振器,这样二束光完全垂直偏振,然后利用 $\lambda/4$ 波片,使成同向圆偏振或反向圆偏振。

探测过程是用一个种子源注入的三倍频 Nd:YAG 激光(Quanta-Ray, GCR-230)泵浦一个商业染料激光器(PDL3 Coumarine 102 甲醇)。激光输出经倍频并用 $\lambda/4$ 波片成为圆偏振光。

激光诱导产生的荧光由光电倍增管(EMI9804QB)探测,光电倍增管前放置二片滤光片,以便有效地抑制激光杂散光,荧光信号范围为 $295 \text{ nm} \leq \lambda \leq 375 \text{ nm}$ (FWHM),荧光信号经放大器放大,在示波器 Tektronics TDS220 积分并在 PC 计算机存储待后进行数据处理。实验详细情况见参考文献[5],与文献[5]不同的是本文制备与探测的激光均是圆偏振光,而文献[5]中二者为线偏振光。

4 实验结果

如果准直参数假定为常数且探测激光的偏振通过 $\lambda/4$ 波片一步步从左旋圆偏振到线偏振到右旋偏振光,从式(3)中计算表明为正弦行为,整个图形相应的实验与理论估算符合得很好(图2)。

4.1 分子角动量定向布居的制备与探测

图3给出了两束泵浦光为反向圆偏振,UV探测光为左旋和右旋圆偏振条件下, C_2H_2 分子气相压力为 26.7 Pa 时得到的 Raman 荧光信号随泵浦与探测光之间的延迟时间 t 的变化实验结果,图4给出了利用式(7)从图3结果得到的极化度 $\alpha \sim t$ 之间关系,将图4延迟时间 t 外推至零的截距即是制备态的极化度。

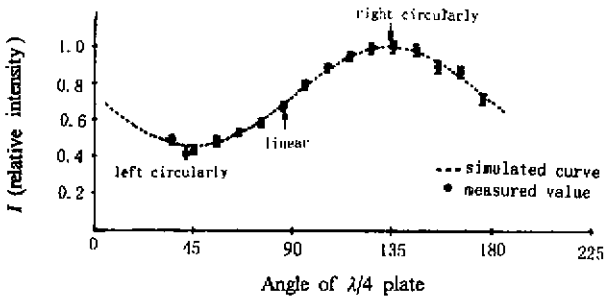


图 2 激光诱导荧光强度与探测光 $\lambda/4$ 波片角度之测量关系
制备是 $J=3$, Q 支, 探测光调至 R(3)

Fig. 2 LIF intensity as a function of angle of the $1/4$ wave plate for the probe laser
The prepared laser is selected on $J=3, Q$ branch, probe laser is selected on R(3)-branch.

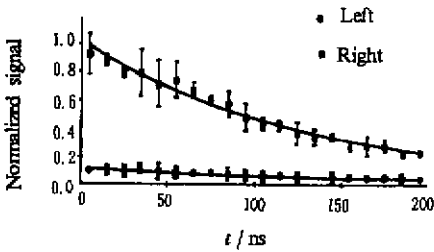


图 3 荧光信号随泵浦与探测光之间延迟时间 t 的关系
Stokes 光调谐在 $v_1''=1, J=13, S(11)$ 支探测光调
谐在 $v_1'=1, J=12, P(13)$ 支

Fig. 3 Fluorescence signal as a function of the delay time
between the pumping and probe laser

Stokes laser is selected on $v_1''=1, J=13, S(11)$ -branch,
probe laser is selected on $v_1'=1, J=12, P(13)$ -branch

值分别为 $0.80 \pm 0.15, 0.75 \pm 0.15, 0.78 \pm 0.2, 0.74 \pm 0.14, 0.73 \pm 0.19, 0.71 \pm 0.17, 0.73 \pm 0.11, 0.74 \pm 0.15, 0.73 \pm 0.15$.

4.2 $A_0^{(0)}$ 碰撞诱导弛豫

为了探测角动量定向布居碰撞诱导弛豫的速率常数,仍要用到图 3 的测量结果,从图 3 中可以看到荧光信号缓慢地达到平衡,在公式 (8) 中当 $A_0^{(0)}$ 设置为 0 时,可得出

$$A_0^{(0)} \approx \frac{a_{\pm}}{b_{\pm}} \alpha \quad (9)$$

故从图 4 对极化度进行指数拟合

$$\alpha(t) = \alpha_0 e^{-k_e t} \quad (10)$$

可得到极化度 α 的碰撞弛豫速率 K_e , 这也就是角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 的弛豫速率。实验测定不同压力下角动量定向布居弛豫速率,并作压力与弛豫速率关系 Stern-Vollmer 图,其斜率即为角动量定向布居碰撞弛豫速率常数。本文实验测得 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J)$ 态 $J=4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ 时角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 碰撞弛豫速率常数 K 分别为 $(76 \pm 9), (63 \pm 10), (87 \pm 11)$,

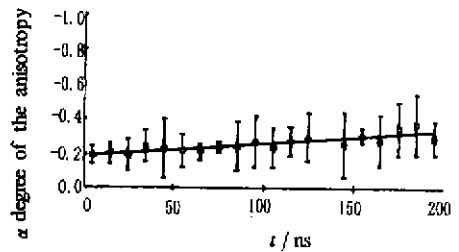


图 4 极化度 α 随 t 的关系图

Fig. 4 The degree of anisotropy α as
a function of the delay time t

由 P 支与 R 支实验获得 $t=0$ 的极化度,即可利用 (8) 式求出角动量的定向布居 $A_0^{(0)}$ 。对于 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J)$ 态,在 $J=4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ 时,实验测得的

(58 ± 19) 、 (87 ± 15) 、 (68 ± 7) 、 (76 ± 11) 、 (32 ± 3) (ms Pa) $^{-1}$ 。

5 讨论

5.1 角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 实验值与理论计算比较

因为实验只能测量相对信号强度, 在式 (4) 中我们可以选择归一化常数, 令 $a_{左} = a_{右} = 1000$, 由此计算出的三个不同探测支的参数 $b_{左}$ 到 $e_{左}$ 值列于表 1。

表 1 LIF 探测角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 的归一化参数 ($a=1000$)

Table 1 The normalized parameters for angular momentum orientation $A_0^{(0)}$ by LIF probe ($a=1000$)

j	P				Q				R			
	b	c	d	e	b	c	D	e	b	c	d	e
3	-1235	475	-75	70	-292	-435	-67	-63	952	289	53	13
4	-1203	473	-100	72	-225	-412	-58	-70	983	325	62	17
5	-1183	469	-107	68	-183	-399	-50	-74	1002	342	68	20
6	-1169	463	-109	63	-154	-392	-44	-76	1016	353	72	22
7	-1159	459	-109	60	-133	-387	-38	-77	1026	362	75	24
8	-1151	455	-109	57	-117	-384	-34	-78	1034	369	78	25
9	-1145	451	-108	55	-105	-381	-31	-79	1040	374	80	26
10	-1140	449	-107	54	-95	-380	-28	-79	1045	378	81	28
11	-1136	446	-106	52	-879	-379	-26	-80	1049	381	82	28

利用式 (3)、(7)、(8) 即可求出 $A_0^{(0)}$ 实验值, 图 5 给出了由式 (1)、(2) 计算得到 $A_0^{(0)}$ 的理论值与实验值比较。分子角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 的实验值在误差棒范围内与理论值一致, 图中看出 $A_0^{(0)}$ 的测量值均高于计算值, 这是由于 AC 斯塔克效应, 制备激光的电场使原来正常简并的 M_j 支能级分裂而产生的结果。更详细的讨论见文献 [10]。

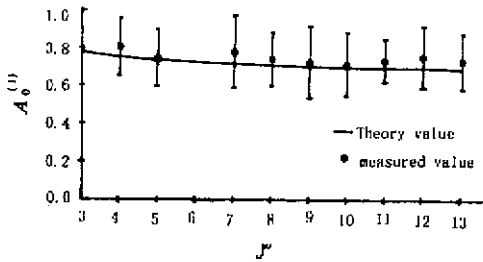


图 5 $A_0^{(0)} \sim J$ 关系

Fig. 5 $A_0^{(0)}$ as a function of the rotational quantum state J

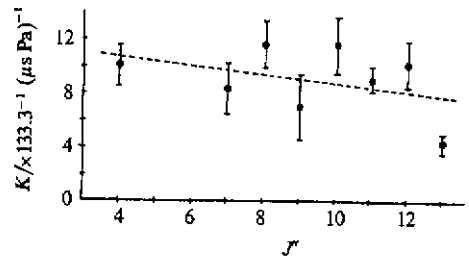


图 6 $K \sim J$ 之关系

Fig. 6 The rate constant K as a function of J

5.2 角动量布居 $A_0^{(0)}$ 弛豫与转动态布居弛豫比较

图 6 给出了角动量定向布居 $A_0^{(0)}$ 弛豫速率常数 K 与制备态 J 的关系图, $A_0^{(0)}$ 弛豫平均速率常数为 (68 ± 11) ms/Pa, 这比 C_2H_2 ($X^1\Sigma_g^+$, $v_2''=1$, J') 转动态布居弛豫慢得多, 该转动态布居弛豫的速率常数为 (188 ± 15) ms/Pa 0 。

这是因为转动态布居后, 可通过不同通道 (转动与振动) 进行能量转移而消布居, 而角动量定向布居 $A_0^{(0)}$, 通过碰撞从 m_j 转移到另一个 m_j' , m 布居仍是保持各向异性, 加上定向分子转

动由于进动而比较稳定。因而需要较长时间 m_j 才能从各向异性到各向同性分布。

综上所述,利用受激 Raman 泵浦,可使分子的角动量达到定向布居。这对进一步研究分子角动量空间分布及立体化学反应提供了有用的实验手段。这种分子角动量空间各向异性分布也可为更深入研究了解分子碰撞动力学及化学反应势能面提供十分有用的信息。

致谢:对德国科研基金会和德国 DAAD 王宽诚基金会科研资助及浙江省留学归国基金资助表示衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] Leone S R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**: 109
- [2] Kneba M, Wolfrum J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1980, **31**: 47
- [3] Hager J, Krieger W, Roegg T, Walther H. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 2859
- [4] Watson J K G, Herman M, Van Craen J C, Colin R. *J. Mol. Spectroscopy*, 1982, **101**: 95
- [5] Dopheide R, Cronath W, Zacharias H. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 5804
- [6] Lin S H, Fujimura Y, Neusser J, Schlag E W. *Multiphoton spectroscopy of Molecules*, Academic press, Orlando, 1985
- [7] Greene C H, Zare R N, Ann R N. *Rev. Phys. Chem.*, 1982, **33**: 119
- [8] Greene C H, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**: 6741
- [9] Kummel A C, Sitz G O, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 6707
- [10] Gao Wenbin (高文斌), Rudert A D, Martin J, Zacharias H, Halpern I B. (*物理化学学报*), 1999, **15**: 436

Preparation, Detection and Collision Decay of Angular Momentum Orientation in Molecules*

Gao Wenbin**

(Hangzhou Institute of Electronics Engineering, Hangzhou 310037)

A. D. Rudert, J. Martin, H. Zacharias

(Physikalisches Institut, Universitaet Muenster, Wilhelm-klemm str. 10, 48149 Muenster, BRD)

J. B. Halpern

(Chemistry, Howard University, Washington DC 20059 USA)

Abstract Using stimulated Raman pumping the angular momentum of molecules in a vibrationally excited state can be oriented. Linear molecules like acetylene can be prepared with rovibrational state selectivity with an orientation parameter of $A_0^{(0)}=0.7$ to 0.8. The rate constants of Orientation decay have been also at first time measured.

Key words Stimulated Raman pumping, Angular momentum orientation, Collision decay

* The project supported by the Foundation for returned scholars of Zhejiang province.

** To whom correspondence should be addressed, Email: hdky@public 1 hz.zj.cn