

由激光诱导荧光方法探测 光碎片分子取向的理论研究

丛书林*

(大连理工大学物理系,大连 116024)

李亚民, 尹鸿鸣, 孙巨龙, 韩克利

(中国科学院大连化学物理研究所,分子反应动力学国家重点实验室,大连 116023)

摘要: 采用密度矩阵方法,推导了从激光诱导荧光(LIF)强度中抽出光碎片取向参数的表达式.光碎片的取向由分子态多极矩描述.用于解离母分子和激发碎片分子的激光均为线偏振光,而探测荧光为非偏振光.激光诱导荧光强度是光碎片分子初始态多极矩、线强度因子和解离—激发几何因子的函数.光碎片的取向参数可以由测量荧光偏振比和计算动力学因子而获得.

关键词: 分子取向;激光诱导荧光;光碎片

中图分类号:O56 文献标识码:A

1 引言

反应物分子的不同定向(orientation)和取向(alignment)将对化学反应产生不同程度的影响,控制反应物分子的定向和取向是立体化学动力学的一个重要课题.为了全方位地了解分子在化学反应过程中的矢量效应及其对反应通道的影响,还必须探测产物分子的定向和取向,测量产物分子的定向和取向是立体化学动力学另一个重要课题.激光诱导荧光(LIF)技术已经广泛地用于探测产物分子角动量的定向和取向^[1-3].几个典型理论方案已经用于从测量的荧光强度中抽出分子定向或者取向参数.Zare及其合作者^[4,5]使用角动量球张量公式探讨了如何确定产物分子布居和取向问题.Case等人^[6]和Docker采用连接密度矩阵(JDM)方法讨论了双原子分子角动量的取向^[6,7].Bain和McCaffery使用张量密度矩阵和态多极矩公式研究了基态和激发态分子角动量的各向异性分布^[8].我们使用张量密度矩阵理论探讨了如何从荧光强度中抽出对称陀螺分子(含双原子分子)定向和取向参数问题^[9-11].

最近,我们一直在进行光碎片取向测量的实验研究.例如,利用线偏振激光将 CH_3ONO 、 NCNO 和

CF_3NO 等分子解离,并用 $(1+1)$ LIF探测光碎片 NO 、 CH_3O 、 NC 和 CF_3 等分子的布居和取向.从光谱实验数据中提取光碎片分子布居和取向信息必须依赖于理论分析才能完成.本工作结合我们的实验装置提出从 $(1+1)$ LIF光谱数据中提取光碎片分子布居和取向信息的理论处理方法,给出计算光碎片分子布居和取向参数的理论公式.

2 理论

设 ρ_i 、 ρ_e 和 ρ_f 分别表示光碎片分子初始态、激发态和末态密度矩阵,在电偶极矩跃迁近似下, ρ_f 和 ρ_i 之间的关系为

$$\rho_f = P_f(\hat{\epsilon}_2 \cdot \hat{\mu})P_e(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\mu})P_i\rho_i \times P_i'(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\mu})^*P_e'(\hat{\epsilon}_2 \cdot \hat{\mu})^*P_f' \quad (1)$$

其中, $P_k = \sum_{M_k} |\Gamma_k M_k\rangle \langle \Gamma_k M_k|$, $k = i, e, f$ (2)

是投影算符. $\hat{\epsilon}_1$ 和 $\hat{\epsilon}_2$ 分别为激发和探测光子偏振方向的单位矢量; $\hat{\mu}$ 为分子的电偶极矩算符.光碎片分子波函数可以写成电子波函数 $|\phi_k\rangle$ 、分子振动波函数 $|\nu_k\rangle$ 和转动波函数 $|J_k K_k M_k\rangle$ 的乘积形式,即

$$|\Gamma_k M_k\rangle = |\phi_k \nu_k J_k K_k M_k\rangle, \quad k = i, e, f \quad (3)$$

我们以对称陀螺分子为例进行理论处理.若光碎片

* 通讯联系人, E-mail: slcong@dlut.edu.cn

收稿日期:2002-02-25.

是双原子分子,则用量子数 Ω_k (Hund 情况 a) 或者 Λ_k (Hund 情况 b) 取代量子数 K_k .

碎片分子态多极矩 (state multipole) 与密度矩阵元之间的关系为^[10]

$$\rho_{l_k}^{(L_k)}(\Gamma_k, \Gamma'_k) = \sum_{M_k M'_k} (-1)^{l_k - M_k} \hat{L}_k \begin{pmatrix} J_k & L_k & J'_k \\ -M_k & l_k & M'_k \end{pmatrix} \times \Gamma_k M_k | \rho_k | \Gamma'_k M'_k \quad (4)$$

其中,

$$\rho_{l_f}^{(L_f)}(\Gamma_f, \Gamma'_f) = \sum_{L_i L_e N_1} \sum_{L_j L_e N_2} \sum_{q_1 q_1' q_2 q_2'} (-1)^{\hat{N}_1 \hat{N}_2} \hat{L}_i \hat{L}_e \hat{L}_f \hat{J}_i \hat{J}_e \hat{J}_e' \hat{J}_f \hat{J}_f' \rho_{n_1}^{(N_1)}(\hat{k}_1) \rho_{n_2}^{(N_2)}(\hat{k}_2) \rho_{l_i}^{(L_i)}(\Gamma_i, \Gamma'_i) \times U(i, i', e, e', f, f') \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_i \\ K_e & q_1 & -K_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i' & 1 & J_e' \\ K_i' & -q_1' & -K_e' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_e \\ K_f & q_2 & -K_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_e' & 1 & J_f' \\ K_e' & -q_2' & -K_f' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} L_i & L_e & N_1 \\ -l_i & l_e & n_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_e & L_f & N_2 \\ -l_e & l_f & n_2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i' & L_i \\ 1 & 1 & N_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e' & L_e \\ J_f & J_f' & L_f \end{matrix} \right\} \quad (6)$$

其中,

$$S = L_i - l_i + L_e - l_e + J_i - K_i + J_i' - K_i' + J_e - K_e + J_e' - K_e' - n_1 - n_2 \quad (7)$$

$$U(i, i', e, e', f, f') = \mu_{q_1}^{(1)}(e, i) \mu_{q_1'}^{(1)*}(e', i') \times \mu_{q_2}^{(1)}(f, e) \mu_{q_2'}^{(1)*}(f', e') \quad (8)$$

$$\mu_{q_j}^{(1)}(k, l) = \phi_{k\nu_k} | \mu_{q_j}^{(1)} | \phi_{\nu_l} \quad (9)$$

$$\rho_{n_1}^{(N_1)}(\hat{k}_1) = \sum_{Q_1 Q_1'} (-1)^{J+Q_1} \hat{N}_1 \epsilon_{-Q_1}^{(1)} \epsilon_{-Q_1'}^{(1)*} \times \begin{pmatrix} N_1 & 1 & 1 \\ -n_1 & Q_1 & -Q_1' \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$\rho_{n_2}^{(N_2)}(\hat{k}_2) = \sum_{Q_2 Q_2'} (-1)^{J+Q_2} \hat{N}_2 \epsilon_{-Q_2}^{(1)} \epsilon_{-Q_2'}^{(1)*} \times \begin{pmatrix} N_2 & 1 & 1 \\ -n_2 & Q_2 & -Q_2' \end{pmatrix} \quad (11)$$

其中, $\rho_{n_1}^{(N_1)}(\hat{k}_1)$ 和 $\rho_{n_2}^{(N_2)}(\hat{k}_2)$ 分别为激发光和荧光光子的态多极矩. 在式(9)中, 已经将电偶极矩 $\hat{\mu}$ 从实验室坐标系中的矢量算符变换为分子坐标系中的球张量算符 $\mu_{q_j}^{(1)}(q_j = 0, \pm 1)$. 在式(10)和式(11)中, $Q_j = 0, \pm 1$ ($j = 1, 2$) 分别对应线偏振光、右圆和左圆偏振光. 对于圆偏振光和非偏振光, \hat{k}_1 (\hat{k}_2) 代表沿着激发(探测)光传播方向的单位矢量; 而对于线偏振光, \hat{k}_1 (\hat{k}_2) 代表沿着激发(探测)光偏振方向的单位矢量. 根据我们的实验安排, 选择解离—激发—探测几何如下, 解离和激发激光分别沿着空间固定坐标系 Y 和 $-Y$ 轴方向传播, 解离光的偏振方向 \hat{e}_d 位于 $X-Z$ 平面内且与 Z 轴成 θ 夹角, 激发激

$$\hat{L}_k = (2L_k + 1)^{1/2} \quad (5)$$

表示一种缩写. 态多极矩又称为统计张量 (statistical tensor). 当 L_k 是奇数和偶数时, $\rho_{l_k}^{(L_k)}(\Gamma_k, \Gamma'_k)$ 分别表示处于 $|\Gamma_k M_k\rangle$ 态的分子角动量的定向和取向; 当 $L_k = 0$ 时, $\rho_0^{(0)}(\Gamma_k, \Gamma'_k)$ 表示分子处于 $|\Gamma_k M_k\rangle$ 态的布居.

利用(1)(4)式, 并对所有磁量子数 M_k 求和, 得到分子末态多极矩为^[11]

光为偏振方向 \hat{k}_1 沿着 Z 轴的线偏振光; 探测荧光为传播方向 \hat{k}_2 沿着 Z 轴的非偏振光. 非偏振荧光可以看成沿着 Z 轴方向传播的左圆和右圆偏振光的合成^[8]. 激发光和荧光光子态多极矩分别为

$$\rho_{n_1}^{(N_1)}(\hat{k}_1) = \rho_0^{(N_1)}(Z) = -\hat{N}_1 \begin{pmatrix} N_1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \rho_{n_2}^{(N_2)}(\hat{k}_2) &= \rho_0^{(N_2)}(Z) \\ &= \frac{1}{2} [\rho_0^{(N_2)}(Z, R) + \rho_0^{(N_2)}(Z, L)] \\ &= \frac{1}{2} [1 + (-1)^{N_2}] \rho_0^{(N_2)}(Z, R) \\ &= \frac{1}{2} [1 + (-1)^{N_2}] \hat{N}_2 \begin{pmatrix} N_2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (13) \end{aligned}$$

其中, R 和 L 分别为右圆和左圆偏振光. 在式(12)和(13)中, $n_1 = 0, N_1 = 0, 2; n_2 = 0, N_2 = 0, 2$. 当 $N_1 = 0$ 和 2 时, $\rho_0^{(N_1)}(Z)$ 分别取 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 和 $-\sqrt{\frac{2}{3}}$; 当 $N_2 = 0$ 和 2 时, $\rho_0^{(N_2)}(Z)$ 的取值分别为 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 和 $\frac{1}{\sqrt{6}}$.

辐射荧光强度与分子末态布居多极矩成正比. 探测荧光为转动分辨跃迁辐射时, 求得荧光强度为

$$\begin{aligned} I_r(\Gamma_{ief}, \theta) &= \hat{J}_f \rho_0^{(0)}(\Gamma_f, \Gamma'_f) \\ &= C_{ief} \sum_{L_i N_i N_2} (-1)^{L_i + N_2} \hat{N}_1 \hat{N}_2 \hat{L}_i \rho_0^{(N_1)}(Z) \rho_0^{(N_2)}(Z) \times \rho_{l_i}^{(L_i)}(\text{axis}(J_i)) P_{L_i}(\cos \theta) \begin{pmatrix} L_i & N_2 & N_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & N_2 \\ 1 & 1 & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & L_i \\ 1 & 1 & N_1 \\ J_e & J_e & N_2 \end{matrix} \right\} \quad (14)$$

$$C_{ief} = (-1)^{J_e+J_f+1} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \hat{J}_f^2 \left| \mu_{q_1}^{(1)}(\chi_e, i) \right|^2 \times \left| \mu_{q_2}^{(1)}(\chi_f, e) \right|^2 \left(\begin{matrix} J_e & 1 & J_i \\ K_e & q_1 - K_i & \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} J_f & 1 & J_e \\ K_f & q_2 - K_e & \end{matrix} \right)^2 \quad (15)$$

$$\rho_0^{L_i}(\Gamma_i, \Gamma_i) = \rho_0^{L_i}{}^{\text{diss}}(J_i) P_{L_i}(\cos\theta) \quad (16)$$

其中, $q_1 = K_i - K_e = 0, \pm 1$; $q_2 = K_e - K_f = 0, \pm 1$; $L_i = 0, 2, 4$; $l_i = n_1 = n_2 = 0$. 由于光碎片是由母分子经单光子解离而成, 故碎片分子初始态多极矩主要为 $\rho_0^{(0)}(\Gamma_i, \Gamma_i)$ 和 $\rho_0^{(2)}(\Gamma_i, \Gamma_i)$, 我们可以忽略 $\rho_0^{(4)}(\Gamma_i, \Gamma_i)$. 在 (14) 和 (16) 式中, 我们已经将探测坐标系中的分子态多极矩 $\rho_0^{L_i}(\Gamma_i, \Gamma_i)$ 变换为解离光子坐标系中的分子态多极矩 $\rho_0^{L_i}{}^{\text{diss}}(\Gamma_i)$, 其中 $P_{L_i}(\cos\theta)$ 为勒让德多项式, θ 为解离光偏振方向与激发光偏振方向(沿着 Z 轴)之间的夹角.

当探测荧光为转动未分辨跃迁辐射时, 求得荧光强度为

$$I_u(\Gamma_{ie}, \theta) = \sum_{J_f K_f} \hat{J}_f \rho_0^{(0)}(\Gamma_f, \Gamma_f) \\ = C_{ie} \sum_{L_i N_1 N_2} (-1)^{L_i} \hat{N}_1 \hat{N}_2 \hat{L}_i \rho_0^{N_1}(\chi_Z) \rho_0^{N_2}(\chi_Z) \times \rho_0^{L_i}{}^{\text{diss}}(\Gamma_i) P_{L_i}(\cos\theta) Q(N_2) \begin{pmatrix} L_i & N_2 & N_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \left(\begin{matrix} J_e & J_e & N_2 \\ K_e - K_e & 0 & \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & L_i \\ 1 & 1 & N_1 \\ J_e & J_e & N_2 \end{matrix} \right\} \quad (17)$$

$$C_{ie} = (-1)^{J_e - K_e + 1} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \hat{J}_f^2 \left| \mu_{q_1}^{(1)}(\chi_e, i) \right|^2 \left(\begin{matrix} J_e & 1 & J_i \\ K_e & q_1 - K_i & \end{matrix} \right)^2 \quad (18)$$

$$Q(N_2) = \sum_{q_2} (-1)^{q_2} \left| \mu_{q_2}^{(1)}(\chi_f, e) \right|^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 & N_2 \\ q_2 & q_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

式中 $q_2 = 0, \pm 1$.

3 碎片分子初始态布居和取向参数的确定

考虑转动分辨跃迁辐射荧光, 荧光强度可写为

$$I_r(\Gamma_{ief}, \theta) = \frac{S_{ief}^r}{2J_i + 1} n(J_i) \times [a^{(0)} + a^{(2)} P_2(\cos\theta) A_0^{(2)}(J_i)] \quad (20)$$

$$S_{ief}^r = \frac{1}{9} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \hat{J}_f^2 \left| \mu_{q_1}^{(1)}(\chi_e, i) \right|^2 \left| \mu_{q_2}^{(1)}(\chi_f, e) \right|^2 \times \left(\begin{matrix} J_e & 1 & J_i \\ K_e & q_1 - K_i & \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} J_f & 1 & J_e \\ K_f & q_2 - K_e & \end{matrix} \right)^2 \quad (21)$$

$$n(J_i) = \hat{J}_i \rho_0^{(0)\text{diss}}(J_i) \quad (22)$$

$$A_0^{(2)}(J_i) = \left[\frac{(2J_i + 3)(2J_i - 1)}{5J_i(J_i + 1)} \right]^{1/2} \times \frac{\rho_0^{(2)\text{diss}}(J_i)}{\rho_0^{(0)\text{diss}}(J_i)} \quad (23)$$

$$a^{(0)} = 1 + 3\sqrt{5}(-1)^{J_e+J_f} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \times$$

$$\left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ 1 & 1 & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 0 \\ 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & 2 \end{matrix} \right\} \quad (24)$$

$$a^{(2)} = 15\sqrt{2}(-1)^{J_e+J_f} \times \left[\frac{J_i(J_i + 1)(2J_i + 1)(2J_e + 1)}{(2J_i + 3)(2J_i - 1)} \right]^{1/2} \times \left[\left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 0 \\ 1 & 1 & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & 0 \end{matrix} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ 1 & 1 & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & 2 \end{matrix} \right\} - \sqrt{\frac{5}{7}} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ 1 & 1 & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & 2 \end{matrix} \right\} \right] \quad (25)$$

其中, S_{ief}^r 为线强度因子, $n(J_i)$ 和 $A_0^{(2)}(J_i)$ 分别为碎片分子初始态布居和取向参数.

对于转动未分辨跃迁辐射荧光, 荧光强度可以改写为

$$I_u(\Gamma_{ie}, \theta) = \frac{S_{ie}^u}{2J_i + 1} n(J_i) \times [b^{(0)} + b^{(2)} P_2(\cos\theta) A_0^{(2)}(J_i)] \quad (26)$$

$$S_{ie}^u = \frac{1}{3\sqrt{3}} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \left| \mu_{q_1}^{(1)}(\chi_e, i) \right|^2 \times Q(0) \left(\begin{matrix} J_e & 1 & J_i \\ K_e & q_1 - K_i & \end{matrix} \right)^2 \quad (27)$$

$$b^{(0)} = 1 + \sqrt{15}(-1)^{J_e - K_e + 1} \hat{J}_i^2 \hat{J}_e^2 \frac{Q(2)}{Q(0)} \times$$

$$\left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ K_e - K_e & 0 & \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 0 \\ 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & 2 \end{matrix} \right\} \quad (28)$$

$$b^{(2)} = 5\sqrt{6}(-1)^{J_e - K_e + 1} \times$$

$$\left[\frac{J_i(J_i+1)(2J_i+1)(2J_e+1)}{(2J_i+3)(2J_i-1)} \right]^{1/2} \times$$

$$\left[\begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 0 \\ K_e & -K_e & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} - \\ \frac{Q(2)}{2Q(0)} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ K_e & -K_e & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} - \\ \sqrt{\frac{5}{7}} \frac{Q(2)}{Q(0)} \left\{ \begin{matrix} J_e & J_e & 2 \\ K_e & -K_e & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & J_i & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \end{matrix} \right] \quad (29)$$

其中 S_{ie}^u 为转动未分辨荧光强度因子。

在实验中,取 $\theta = \theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ (θ_c 称为“魔角”)则 $P_2(\cos\theta) = 0$, 由(20)或(26)式可以求出光碎片分子初始态布居 $n(J_i)$ 。为了确定光碎片分子初始态取向参数,定义荧光偏振比(polarization ratio)为

$$R_r = \frac{I_r(\Gamma_{ief}, 0) - I_r(\Gamma_{ief}, 90^\circ)}{I_r(\Gamma_{ief}, 0) + 2I_r(\Gamma_{ief}, 90^\circ)} \quad (30)$$

由(20)和(30)式得

$$A_0^{(2)}(J_i) = \frac{a^{(0)}}{a^{(2)}} R_r \quad (31)$$

其中, R_r 由实验测得; $a^{(0)}$ 和 $a^{(2)}$ 分别由(24)和(25)式计算。

类似地,对于转动未分辨荧光,取向参数为

$$A_0^{(2)}(J_i) = \frac{b^{(0)}}{b^{(2)}} R_u \quad (32)$$

其中 R_u 的定义与 R_r 类似。

4 结 论

我们采用张量密度矩阵理论推导了光子态多极矩、分子初始态与激发态多极矩和激光诱导荧光强度表达式。激光诱导荧光强度是光碎片分子初始态多极矩、线强度因子和解离—激发几何因子的函数。我们选择了实验上容易操作的解离—激发—探测几

何进行讨论,即让解离光的偏振方向位于 $X-Z$ 平面内且与 Z 轴成 θ 夹角,激发激光沿着 Z 轴方向偏振,探测荧光为非偏振光,并沿着 Z 轴方向传播。我们已经给出了利用 $(1+1)$ 激光诱导荧光确定光碎片分子布居 $n(J_i)$ 和取向参数 $A_0^{(2)}(J_i)$ 的理论公式。当调整解离光偏振方向与激发光偏振方向之间的夹角为魔角 $\theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ 时,我们可以直接从测量的激光诱导荧光强度中抽出光碎片分子的布居 $n(J_i)$ 。光碎片分子取向参数 $A_0^{(2)}(J_i)$ 只与荧光偏振比 R_r (或者 R_u) 和动力学因子 $a^{(0)}$ 及 $a^{(2)}$ (或者 $b^{(0)}$ 及 $b^{(2)}$) 有关。在理论上求出 $a^{(0)}$ 及 $a^{(2)}$ (或者 $b^{(0)}$ 及 $b^{(2)}$) 并在实验上测出 R_r (或者 R_u) 就可以确定光碎片分子的取向。

致谢:作者(丛书林和韩克利)十分感谢恩师楼南泉教授多年来的关怀和教育。在恩师 80 寿诞之际,我们特撰写此文以示敬贺。

参 考 文 献

- [1] Orr-Ewing A J, Zare R N. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1994, **45**: 315
- [2] Dubs M, Bruhlmann U, Huber J R. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 3106
- [3] Bruhlmann U, Dubs M, Huber J R. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**: 1249
- [4] Greene C H, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**: 6741
- [5] Kummel A C, Sitz G O, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 6707
- [6] Case D A, McClelland G M, Herschbach D R. *Mol. Phys.*, 1978, **35**: 541
- [7] Docker M P. *Chem. Phys.*, 1988, **125**: 185
- [8] Bain A J, McCaffery A J. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 2627; 2632; 2641
- [9] Cong S L, Han K L, Lou N Q. *Chem. Phys.*, 1999, **249**: 183
- [10] Cong S L, Han K L, Lou N Q. *Mol. Phys.*, 2000, **98**: 139
- [11] Cong S L, Han K L, Lou N Q. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 9429

Theoretical Study of Detecting Photofragment Alignment Using Laser-Induced Fluorescence

Cong Shulin^{*}

(*Physics Department , Dalian University of Technology , Dalian 116024*)

Li Yamin , Yin Hongming , Sun Julong , Han Keli

(*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023*)

Abstract Expressions used for extracting the alignment parameter of photofragment from the laser-induced fluorescence (LIF) intensity are derived by employing the density matrix approach. The alignment of photofragment is described by molecular state multipoles. Both lasers used to dissociate parent molecule and to excite photofragment are linearly polarized lights. And detection fluorescence is an unpolarized light. The LIF intensity is a function of the initial molecular state multipoles , the line strength factor and the dissociation-excitation geometrical factor. The alignment parameter of photofragment can be found by measuring the polarization ratio of fluorescence and calculating the dynamic factors.

Key words Molecule alignment , Laser-induced fluorescence , Photofragment

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail : slcong@dlut.edu.cn