

# CO( A <sup>1</sup>Π ~ e <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> )混合激发态 碰撞传能过程的量子干涉效应

——跃迁振幅和相位角的时间特性\*

田红梅, 沙国河\*\*, 张存浩

(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:** 从含时微扰的一级波恩近似出发, 进一步研究了 CO( A ~ e )混合态在以 He 或 HCl 为碰撞伴时其跃迁振幅和相位角的时间特性. 计算显示跃迁振幅随时间显现衰减的振荡. 其振荡周期反比于初末态的能量差而衰减时间则决定于碰撞体系的分子间相互作用势能. 对于给定的碰撞参数和碰撞速度, CO 分子从初始转动态  $J$  到末态  $J'$  的跃迁可经过许多不同的通道, 包括 CO 的不同量子数  $M$  和碰撞伴的各种  $J$  和  $M$ . 所以实验的跃迁振幅及其实部和虚部是所有不同通道的平均结果. 当 He 为碰撞伴时, 所有的单重态和三重态通道的跃迁振幅矢量都处于复平面的第一象限, 而当 HCl 为碰撞伴时, 则单重态和三重态通道的跃迁振幅矢量分别处在第四和第一象限, 这就解释了以 He 为碰撞伴时干涉相位角小于 90° 而以 HCl 为碰撞伴时则大于 90° 的实验事实.

**关键词:** 碰撞量子干涉效应, 干涉相位角, 跃迁振幅

中图分类号: 064 文献标识码: A

## Quantum Interference in Collision-induced

## Energy Transfer Within CO( A <sup>1</sup>Π ~ e <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> ) Mixed States

——Temporal Behavior of Transition Amplitude and Phase Angle\*

Tian Hongmei, Sha Guohe\*\*, Zhang Cunhao

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

**Abstract** A further study on the temporal behavior of collision-induced transition amplitude and phase angle within CO( A ~ e ) mixed states is carried out based on the first order Born approximation of time dependent perturbation theory for He or HCl as the collision partners. The calculation shows that the transition amplitudes appear some damped oscillation with the period reciprocally proportional to the energy gap between the initial and final states while the damping time is determined by the inter-molecular potential of the collision system. For a given impact parameter and collisional velocity, the transition of CO from an initial rotational state  $J$  to the final state  $J'$  may proceed through many channels with different quantum numbers  $M$  of CO and different  $J$  and  $M$  quantum numbers of the collision partner. So the experimental transition amplitudes with its real and imaginary parts are the average of

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( 29973045 ).

\*\* Corresponding author, E-mail: ghsha@ms.dicp.ac.cn Received 7 January 2004.

all the possible channels. It is interesting to note that in the case of He as the collision partner, all the transition amplitude vectors for both singlet and triplet channels are located in the 1st quadrant of the complex plane, whereas for HCl as the collision partner the transition vectors of singlet and triplet channels are located respectively in the 4th and 1st quadrants. These results well explain the experimental fact that the interference phase angle is smaller than  $90^\circ$  for He as the collision partner, whereas it is larger than  $90^\circ$  for HCl as the collision partner.

**Keywords** Collisional quantum interference effect, Interference phase angle, Transition amplitude

## 1 引 言

近年来,沙国河的小组用双共振多光子电离方法研究激发态分子的碰撞诱导“态-态”传能,对多种碰撞体系的研究发现,处在单重-三重激发态的混合态上的双原子分子在碰撞电子-振动-转动能量转移时,会发生量子干涉(Collisional Quantum Interference effect,以下简称CQI)现象<sup>[1-3]</sup>. 1995年,他们首次得到了混合态  $\text{CO}(A^1\Pi, \nu=0 \sim e^3\Sigma^-, \nu=1) + \text{He}(\text{Ar})$  体系中的量子干涉效应的实验证据,并且引进了干涉相位角这一概念,成功地解释了干涉导致的传能截面的异常,这是经典碰撞传能理论所不能解释的<sup>[1]</sup>. 1996年,他们进一步用实验测定了该体系在不同碰撞伴及不同温度下的干涉相位角<sup>[2]</sup>. 2000年,该小组又与清华大学李丽的小组合作,用双共振激光诱导荧光技术在热管炉中研究了处在单三重混合态上的  $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+, \nu=8 \sim b^3\Pi_{ou}, \nu=14)$  分子与  $\text{Na}(3s)$  原子的碰撞传能过程,也观测到了明显的量子干涉现象<sup>[3]</sup>.

但是,上述实验观测到的干涉相位角无一例外都是小于  $90^\circ$  的锐角,比如在  $\text{CO}$  与  $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$  碰撞的情况下( $T=77\text{ K}$ ,  $J=9$ ),干涉角分别为  $58^\circ$ 、 $66^\circ$  和  $72^\circ$ . 直到2003年,刘杰等人测量了混合态  $\text{CO}(A^1\Pi, \nu=0 \sim e^3\Sigma^-, \nu=1)$  分子与极性双原子分子  $\text{HCl}$  碰撞诱导的传能截面后,才第一次观测到大于  $90^\circ$  的干涉相位角<sup>[4]</sup>,他们测得的干涉相位角分别为  $102^\circ$  ( $J_a=12$ ,  $T=268\text{ K}$ ) 和  $111^\circ$  ( $J_a=13$ ,  $T=268\text{ K}$ ). 实验结果证明,碰撞伴内相互作用的性质不仅影响传能截面的大小,而且还可以改变两传能通道间相位的极性. 为什么在完全相同的条件下,只是把碰撞伴从  $\text{He}(\text{Ne}, \text{Ar})$  换成  $\text{HCl}$ ,同一传能跃迁的干涉增强或减弱就会完全反过来,干涉相位角就会从小于  $90^\circ$  的锐角变为大于  $90^\circ$  的钝角? 根据沙等人提出的干涉相位角的概念<sup>[1,2]</sup>,在库仑场中单重态和三重态的跃迁是严格禁戒的,故自旋度不同的单重态-三重态的混合态间的跃迁振幅包含两部

分的贡献,一部分是纯的单重态到单重态的贡献,一部分是纯的三重态到三重态的贡献,即

$$A_{JJ'} = c_J c_{J'} A_{JJ'}^S + d_J d_{J'} A_{JJ'}^T \\ = c_J c_{J'} U_{JJ'}^S \exp(i\theta_S) + d_J d_{J'} U_{JJ'}^T \exp(i\theta_T)$$

其中,  $c_{X(J)}$  和  $d_{X(J)}$  分别为初态(末态)中单重态和三重态的混合系数;  $U_{JJ'}^{S(T)}$  和  $\theta_{X(T)}$  分别对应于单重态间(三重态间)的跃迁振幅的幅值大小和跃迁相位角. 干涉相位角定义为  $\theta_{ST} = |\theta_S - \theta_T|$ , 它表示混合态跃迁时单重态和三重态跃迁振幅矢量的相位角的差值. 由于计算跃迁几率时要对跃迁振幅的模求平方,所以传能截面公式中会出现干涉项的贡献,沙等导出的包含干涉相位角在内的传能截面的表达式:

$$\sigma_{JJ'} = c_J^2 c_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^S + d_J^2 d_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^T + \\ 2c_J c_{J'} d_J d_{J'} (\sigma_{JJ'}^S \sigma_{JJ'}^T)^{1/2} \cos\theta_{ST}' \quad (1)$$

这里,  $\sigma_{JJ'}^S$  和  $\sigma_{JJ'}^T$  分别为纯的单重态到单重态和纯的三重态到三重态内部的传能截面;  $\theta_{ST}'$  为积分干涉相位角,它是在气池实验中测得的不同碰撞参数和碰撞能量的相位角的平均值. 由于实验直接能测量的是  $\cos\theta_{ST}$  而非  $\theta_{ST}$ , 故测得的  $\theta_{ST}$  不仅决定于两传能跃迁通道的相位角,还与单重态和三重态两传能通道之间的相干程度有关.  $\theta_{ST}=0^\circ$  固然说明两通道的相位完全相同,且完全相干,而  $\theta_{ST}=90^\circ$  则既可能是两通道间相位垂直,也可能是由于传能过程中波包扩散导致相干程度的减弱,或是由于气池实验中不同碰撞的平均结果. 所以,干涉相位角大于  $90^\circ$  的实验结果的重要性在于它证明了碰撞过程的干涉不能被波包扩散或气池平均效应完全抹平. 但要完全搞清楚这一问题,我们必须从理论上详细分析影响干涉相位角的各种因素. 在本工作中,我们分析了不同分子( $\text{He}$  和  $\text{HCl}$ ) 作为碰撞伴时,混合态  $\text{CO}(A^1\Pi, \nu=0 \sim e^3\Sigma^-, \nu=1)$  分子传能过程中的跃迁振幅及其相位角的实时变化情况. 我们采用了量子非弹性散射理论的一级 Born 近似和直线轨迹近似<sup>[5,6]</sup>,分别考察了纯的单重态间的跃迁振幅以及纯的三重态间的跃迁振幅随着碰撞时间的变化规律,给出了碰撞过

程中的每一种跃迁通道的演化细节 ,从而解释了 He 为碰撞伴干涉角小于 90° 而 HCl 为碰撞伴干涉角大于 90° 的实验事实.

## 2 碰撞体系的波函数

双原子分子的玻恩-奥本海默本征态可以由一组量子数  $J, \Omega, M, \nu, S, \Lambda, \Sigma$  来标记<sup>[7]</sup> ,其中  $J$  为总角动量量子数 ,它在空间固定坐标系和分子固定坐标系的  $z$  轴上的投影分别为  $M$  和  $\Omega$  ; $\nu$  为振动能级量子数 ; $S$  为电子自旋量子数 ,它在分子固定坐标轴上的投影为  $\Sigma$  ; $\Lambda$  为电子轨道角动量在分子固定坐标轴上的投影. 状态函数  $|J\Omega M \nu S \Lambda \Sigma\rangle$  可以分解为两部分之积 ,一部分为转动波函数 ,另外一部分为描写振动运动和电子运动的波函数 ,即

$$|J\Omega M \nu S \Lambda \Sigma\rangle = |J\Omega M\rangle |\nu S \Lambda \Sigma\rangle \quad (2)$$

其中转动波函数正比于 Wigner 转动矩阵元<sup>[8]</sup> ,

$$|J\Omega M\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Omega M}^J(\alpha \beta \gamma) \quad (3)$$

CO 分子的 A<sup>1</sup>Π 和 e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 态都是玻恩-奥本海默本征态 ,前者属于完全洪德情况( a ) ,后者属于完全洪德情况( b ). 对于 A<sup>1</sup>Π 态 , $S = \Sigma = 0, \Lambda = \pm 1, \Lambda$  分裂为 Π<sup>+</sup> 和 Π<sup>-</sup> 两个能级<sup>[9,10]</sup> ,

$$|JM\nu\Pi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( |J, \Omega = 1, M, \nu, S = 0, \Lambda = 1, \Sigma = 0 \pm |J, \Omega = -1, M, \nu, S = 0, \Lambda = -1, \Sigma = 0 \rangle ) \quad (4)$$

其中 ,正号对应于 Π<sup>+</sup> ,负号对应于 Π<sup>-</sup> . 对于 e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 态 , $S = 1, \Sigma = 0, \pm 1, \Lambda = 0$  ,人们通常用  $F_1, F_2, F_3$  来标记这个三重态 ,

$$|JM\nu F_i\rangle = a_{i1} |J, \Omega = 1, M, \nu, S = 1, \Lambda = 0, \Sigma = 1 + a_{i2} |J, \Omega = -1, M, \nu, S = 1, \Lambda = 0, \Sigma = -1 + a_{i3} |J, \Omega = 0, M, \nu, S = 1, \Lambda = 0, \Sigma = 0\rangle \quad (5)$$

对于具有确定宇称的状态  $|F_1\rangle, |F_2\rangle$  和  $|F_3\rangle$  ,展开系数  $a_{i1}, a_{i2}, a_{i3}$  的值见表 1<sup>[11]</sup> .

CO 分子的电子态 A<sup>1</sup>Π 和 e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 的势能曲线在  $A(v=0)$  和  $e(v=1)$  处相交<sup>[12,13]</sup> ,此处两能级之间存在较强的微扰 ,使状态波函数产生混合 ,相应的能级发生位移. 微扰后的状态是一个单重态和三重态的混合状态

$$|JM\Psi_{CO}\rangle = c_j |J, M, \nu = 0, A^1\Pi\rangle + d_j |J, M, \nu = 1, e^3\Sigma^-\rangle \quad (6)$$

其中  $c_j$  和  $d_j$  分别是单重态和三重态的混合系数. 关于能级位移的大小和波函数的混合系数 ,沙等人

表 1 e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 态 CO 分子状态波函数  $|JM F_i\rangle$  的展开系数

Table 1 Coefficients of the wave function  $|JM F_i\rangle$  of CO e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> state

$F_i$	$a_{i1}$	$a_{i2}$	$a_{i3}$
$F_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$F_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_3$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

已经作了详细的计算<sup>[1]</sup> .

碰撞体系在碰撞前后的总波函数为两独立分子波函数之积 ,即

$$|\Psi\rangle = |J_a M_a \Psi_a\rangle |J_b M_b \Psi_b\rangle \quad (7)$$

其中  $a, b$  分别为 CO 和碰撞伴分子.

当惰性气体原子 He 做为碰撞伴时 ,它被看作是一个没有内部结构的粒子 ,碰撞体系 CO + He 的波函数只与 CO 的状态有关 ,而与 He 无关 ,式( 7 ) 中代表分子  $b$  的波函数将消失. 但是当极性双原子分子 HCl 作为碰撞伴时 ,碰撞体系 CO + HCl 的波函数不仅与 CO 有关 ,而且还与 HCl 的转动状态密切相关. 在刘等人的实验中<sup>[4]</sup> ,碰撞发生在单三重混合态 CO 分子和基态 HCl 分子之间. 基态 HCl 的状态波函数可写为

$$|JM\Psi_{HCl}\rangle = |J, M, \nu = 0, X^1\Sigma^+\rangle = |J, \Omega = 0, M, \nu = 0, S = 0, \Lambda = 0, \Sigma = 0\rangle \quad (8)$$

## 3 理论计算

双原子分子 CO 和原子 He 之间的相互作用势可以用如下的解析式表达<sup>[14]</sup>

$$V = -B_1 R^{-6}(t) - B_2 R^{-6}(t) \times \sum_m (-1)^m D_{m0}^{2*}(\alpha \beta \gamma) C_m^2(\theta \varphi) \quad (9)$$

其中  $R$  为两粒子质心之间的距离 ; $B_1, B_2$  为各向异性常数 ; $C_m^l(\theta \varphi)$  为 Racah 球谐函数.

两双原子分子 CO 与 HCl 之间的相互作用势可以展开成标准的多极矩序列<sup>[15,16]</sup>

$$V = \sum_{l_a l_b} (-1)^{l_b} \sqrt{\frac{(2l)!}{(2l_a)!(2l_b)!}} T_l(\vec{r}_a, \vec{r}_b) U_l(\vec{R}) \quad (10)$$

其中  $l = l_a + l_b$  ; $\vec{r}_a, \vec{r}_b$  分别为  $a$  分子和  $b$  分子中所有电子和核子的集体坐标 ; $\vec{R}$  为连接两分子质心的矢量 ; $T_l$  和  $U_l$  为两个  $l$  阶球张量 ,它们的分量分别为

$$T_{lm} = \sum_{m_a m_b} (l_a m_a l_b m_b | l m) \times Q_{l_a m_a}(r_a) Q_{l_b m_b}(r_b) \quad (11)$$

$$U_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} R^{-l-1} Y_m^l(R) \quad (12)$$

$(l_a m_a l_b m_b | l_a l_b l m)$  是 Clebsch-Gordan 系数, 球张量  $Q_{lm}$  是  $l$  阶电子多级矩算符的第  $m$  个分量, 它的定义式如下<sup>[17]</sup>:

$$Q_{lm} = e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i r_i^l Y_{lm}(\hat{r}_i) \quad (13)$$

HCl 是一个极性分子, 具有较大的偶极矩, 因此, 偶极-偶极相互作用是 HCl 与 CO 分子之间的主要相互作用, 特别是本计算是只对于  $\Delta J = \pm 1$  的情况, 所以我们只考虑偶极-偶极相互作用, 即式(12)中的量子数  $l_a, l_b$  都等于 1.  $Q_{lm}(l=1)$  算符在由式(2)定义的状态之间的矩阵元如下<sup>[15, 17]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle J' \Omega' M' \nu' S' \Lambda' \Sigma' | Q_{lm} | J \Omega M \nu S \Lambda \Sigma \rangle \\ &= \alpha S S' \alpha \Sigma \Sigma' \chi(-1)^{J'-M'} \times \\ & \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \times \\ & (\langle J' \Omega' \nu' S' \Lambda' \Sigma' \| Q_l \| J \Omega \nu S \Lambda \Sigma \rangle) \quad (14) \end{aligned}$$

此处  $\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix}$  是 3j 系数;  $(\dots \| \dots \| \dots)$  是约化矩阵元, 与磁量子数  $M, M', m$  无关.

$$\begin{aligned} & (\langle J' \Omega' \nu' S' \Lambda' \Sigma' \| Q_l \| J \Omega \nu S \Lambda \Sigma \rangle) \\ &= (-1)^{J'-\Omega'-S} Q_{\nu'\nu}^{J'\Lambda'-\Lambda} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ & \begin{pmatrix} J' & l & J \\ -\Omega' & \Lambda' - \Lambda & \Omega \end{pmatrix} \quad (15) \end{aligned}$$

$Q_{\nu'\nu}^{J'\Lambda'-\Lambda}$  是偶极矩算符在分子波函数下作内积时唯一不会消失的只和分子坐标系有关的数值. 在计算中我们会用到下列约化矩阵元

$$\begin{aligned} & (\langle J' \nu = 0 \Pi^- \| Q_1 \| J \nu = 0 \Pi^- \rangle) \\ &= (-1)^{J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ & (Q_{00}^1)_{\Pi} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\langle J' \nu = 1 F_2 \| Q_1 \| J \nu = 1 F_2 \rangle) \\ &= (-1)^{J'+J'+1} \sqrt{\frac{(J'-1)(J'+1)}{J'}} (Q_{00}^1)_{3\Sigma^-} \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\langle J' \nu = 0 X^1 \Sigma^+ \| Q_1 \| J \nu = 0 X^1 \Sigma^+ \rangle) \\ &= (-1)^{J'+J'} \sqrt{J'} (Q_{00}^1)_{1\Sigma^+} \quad (18) \end{aligned}$$

数值  $(Q_{00}^1)_{\Pi}, (Q_{00}^1)_{3\Sigma^-}, (Q_{00}^1)_{1\Sigma^+}$  分别为实验中测得的相应电子态上的偶极矩的大小.  $J^>$  等于  $J$  和  $J'$  中较大的那一个的数值.

一级 Born 近似下, 由初态  $|i\rangle$  到末态  $|f\rangle$  的跃迁

振幅为:

$$A_{ij} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega_{ij}t) f |V| i dt \quad (19)$$

其中,  $\omega_{ij} = (E_f - E_i)/\hbar$ ,  $E_i$  和  $E_f$  分别是初态和末态的能量. 在某一时刻  $t$ , 跃迁振幅的大小为

$$A_{ij}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \exp(i\omega_{ij}t') f |V(t')| i dt' \quad (20)$$

当 He 作为碰撞伴时<sup>[18-20]</sup>, CO 分子从单重态  $|J_a M_a \nu = 0, A^1 \Pi\rangle$  跃迁到单重态  $|J_a' M_a' \nu = 0, A^1 \Pi\rangle$  以及从三重态  $|J_a M_a \nu = 1, e^3 \Sigma^-\rangle$  跃迁到三重态  $|J_a' M_a' \nu = 1, e^3 \Sigma^-\rangle$  的随时间变化的跃迁振幅的表达式如下:

$$\begin{aligned} A_{\text{CO-He}}^{X(T)}(t) &= \frac{i}{\hbar} B_2^{X(T)} (-1)^{1+M_a'} \sqrt{(2J_a+1)(2J_a'+1)} \times \\ & \begin{pmatrix} J_a' & 2 & J_a \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_m (-1)^m \begin{pmatrix} J_a' & 2 & J_a \\ -M_a' & m & M_a \end{pmatrix} \times \\ & \int_{-\infty}^t \exp(i\omega^{X(T)}t') R^{-6} C_m^2 dt' \quad (21) \end{aligned}$$

当 HCl 作为碰撞伴时, 碰撞体系由单重态  $|J_a M_a \nu = 0, A^1 \Pi\rangle$   $|J_b M_b \nu = 0, X^1 \Sigma^+\rangle$  跃迁到单重态  $|J_a' M_a' \nu = 0, A^1 \Pi\rangle$   $|J_b' M_b' \nu = 0, X^1 \Sigma^+\rangle$  以及由三重态  $|J_a M_a \nu = 0, e^3 \Sigma^-\rangle$   $|J_b M_b \nu = 0, X^1 \Sigma^+\rangle$  跃迁到三重态  $|J_a' M_a' \nu = 0, e^3 \Sigma^-\rangle$   $|J_b' M_b' \nu = 0, X^1 \Sigma^+\rangle$  的随时间变化的跃迁振幅的表达式为:

$$\begin{aligned} A_{\text{CO-HCl}}^{X(T)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} (-1)^{J_a'+J_b'-M_a'-M_b'+1} \sqrt{30} \times \\ & (\langle J_a' \Psi_a^{X(T)'} \| Q_1 \| J_a \Psi_a^{X(T)} \rangle \langle J_b' \Psi_b' \| Q_1 \| J_b \Psi_b \rangle) \times \\ & \sum_{m_a m_b} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m_a & m_b & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_a' & 1 & J_a \\ -M_a' & m_a & M_a \end{pmatrix} \times \\ & \begin{pmatrix} J_b' & 1 & J_b \\ -M_b' & m_b & M_b \end{pmatrix} \int_{-\infty}^t \exp(i\omega^{X(T)}t') R^{-3} C_m^2 dt' \quad (22) \end{aligned}$$

因为在碰撞过程中, 两分子质心之间的距离和取向不断发生变化, 所以由公式(9)和(10)给出的相互作用势  $V$  是随着碰撞时间变化的. 在对时间做积分时, 我们采用了由 Gray 和 Kranendonk 提出的直线轨迹近似方法<sup>[21]</sup>.

对于碰撞伴 He 和 HCl, 跃迁几率分别为

$$P_{J_a \Psi_a J_b \Psi_b \rightarrow J_a' \Psi_a' J_b' \Psi_b'} = \frac{1}{2J_a+1} \sum_{M_a M_a'} |A_{ij}|^2 \quad (23)$$

$$P_{J_a \Psi_a J_b \Psi_b \rightarrow J_a' \Psi_a' J_b' \Psi_b'} = \frac{1}{(2J_a+1)(2J_b+1)} \times \sum_{M_a M_a' M_b M_b'} |A_{ij}|^2 \quad (24)$$

## 4 计算结果与讨论

由式(21)给出的以 He 为碰撞伴的跃迁振幅依赖于 CO 分子初态和末态的角动量在空间坐标系中的投影  $M_a$  和  $M_a'$ , 而式(22)给出的跃迁振幅则不仅依赖于  $M_a$  和  $M_a'$ , 同时还依赖于 HCl 分子的转动角动量量子数  $J_b$  和  $J_b'$  及其空间投影  $M_b$  和  $M_b'$ . 正是由于转动能级的  $(2J+1)$  重简并性, 使得转动能级间的传能跃迁变得复杂化. CO 分子从  $J_a$  到  $J_a'$  的跃迁实际上包含了许多条可能的通道. 拿 CO + He 碰撞体系来说,  $M_a$  可以从  $-J_a$  变化到  $J_a$ ,  $M_a'$  可以从  $-J_a'$  变化到  $J_a'$ , 它们分别有  $(2J_a+1)$  和  $(2J_a'+1)$  种取值, 所以从  $J_a$  到  $J_a'$  的跃迁一共有  $(2J_a+1)(2J_a'+1)$  种可能的通道. 根据式(23)求跃迁几率时, 需要对  $(2J_a+1)$  种可能的初始状态求平均, 对  $(2J_a'+1)$  种可能的末态求和, 也就是说  $(2J_a+1)(2J_a'+1)$  种通道的每一条通道对传能截面都有贡献, 只是每一条通道的贡献大小不一样而已. 对于 CO + HCl 碰撞体系, 情况就要更复杂了. 磁量子数  $M_a$ 、 $M_a'$ 、 $M_b$  和  $M_b'$  分别有  $(2J_a+1)$ 、 $(2J_a'+1)$ 、 $(2J_b+1)$  和  $(2J_b'+1)$  种可能的取值, 所以对于每一组确定的  $J_b$  和  $J_b'$ , 一共有  $(2J_a+1)(2J_a'+1)(2J_b+1)(2J_b'+1)$  种可能的传能通道. 根据式(24)求跃迁几率时, 首先要对  $(2J_a+1)(2J_b+1)$  种可能的初态求平均, 然后再对  $(2J_a'+1)(2J_b'+1)$  种可能的末态求和. 即使对磁量子数做求和平均处理后, 跃迁几率仍然与角动量量子数  $J_b$ 、 $J_b'$  有关. 为了能够得到与实验比较的物理量, 我们还要进一步对 HCl 的转动状态做求和平均. 不同于磁量子数的取值存在一定的范围,  $J_b$  和  $J_b'$  原则上可以取从零到无穷大的任意正整数, 但是当  $J_b$  和  $J_b'$  的取值越大或者  $J_b$  和  $J_b'$  之间的差值越大时, 初末态转动能级之间的能级差就越大, 而传能通道对截面的贡献是随着能级差呈指数衰减的, 所以这样的通道对截面的贡献就越小. 在确定温度下, 转动能级上的布居数是呈玻耳兹曼分布的. 刘等人的实验是在 268 K 下进行的, 在这个温度下,  $J_b=2$  上的布居数最大, 到  $J_b=10$  时, 分布几率已经降至最大处的 1%. 所以虽然原则上对于 CO 分子从  $J_a$  到  $J_a'$  的跃迁存在  $\sum_{J_b, J_b'} (2J_a+1)(2J_a'+1)(2J_b+1)(2J_b'+1) \rightarrow \infty$  条可能的通道, 但是实际上只有有限个数的通道对传能截面才有可观的贡献, 而其他那些通道都可以完全忽略. 无

论碰撞伴是简单的情性气体原子 He 还是复杂一些的极性双原子分子 HCl, 最终的跃迁振幅的大小和方向都取决于所有可能的通道的贡献.

根据式(21)和(22), 我们考察了当 CO 分子从转动能级  $J_a$  跃迁到转动能级  $J_a'$  时所有的传能通道的情况. 计算中需要用到的一些参数都列在表 2 中. 其中 CO( $e^3\Sigma^-$ ) 的偶极矩是估计的一个数值. 我们没有查到有关 CO( $e^3\Sigma^-$ ) 偶极矩实验值的报道. 考虑到 CO( $e^3\Sigma^- \nu=1$ ) 的核间距与 CO( $A^1\Pi \nu=0$ ) 的核间距基本相等, 我们取 CO( $e^3\Sigma^- \nu=1$ ) 的偶极矩大小等于 CO( $A^1\Pi \nu=1$ ) 的偶极矩大小.

图 1 和图 2 分别给出了 He 和 HCl 作为碰撞伴时, 几种代表情况下跃迁振幅的实部、虚部以及模的平方随碰撞时间的变化关系. 对碰撞伴 He, 计算中采用的碰撞参数的值为  $b=2.9 \text{ \AA}$ , 碰撞分子之间的相对运动速度的大小为  $v=1494.0 \text{ m/s}$ . 对碰撞伴 HCl,  $b=4.0 \text{ \AA}$ ,  $v=510.0 \text{ m/s}$ . 因为对应于不同碰撞时刻, 分子之间的距离是唯一确定的, 所以, 图中的横坐标处还给出了相应的分子之间距离的标度. 第 1、3 和 5 列是单重态到单重态的跃迁, 第 2、4 和 6 列是对应量子数下三重态到三重态的跃迁. 六种不同情况下的各个量子数的取值见表 3 和表 4.

表 2 计算中用到的一些参数

Table 2 Parameters used in this calculation

	Rotational constant /cm <sup>-1</sup> [ <sup>22</sup> ]	Dipole moment /D[ <sup>23-26</sup> ]
CO(A <sup>1</sup> Π)	1.6105	0.12
CO(e <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> )	1.2836	0.12
HCl(X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	10.5909	1.03
Reduced mass/a. u.	CO + He	CO + HCl
	3.5	15.84

表 3 对应图 1 中各图顺序的量子数取值

Table 3 The values of the quantum numbers corresponding to the six cases of the series No. in Fig. 1

	1	2	3	4	5	6
$J_a$	12	12	12	12	12	12
$J_a'$	13	13	13	13	13	13
$M_a$	2	2	-1	-1	0	0
$M_a'$	0	0	-1	-1	1	1

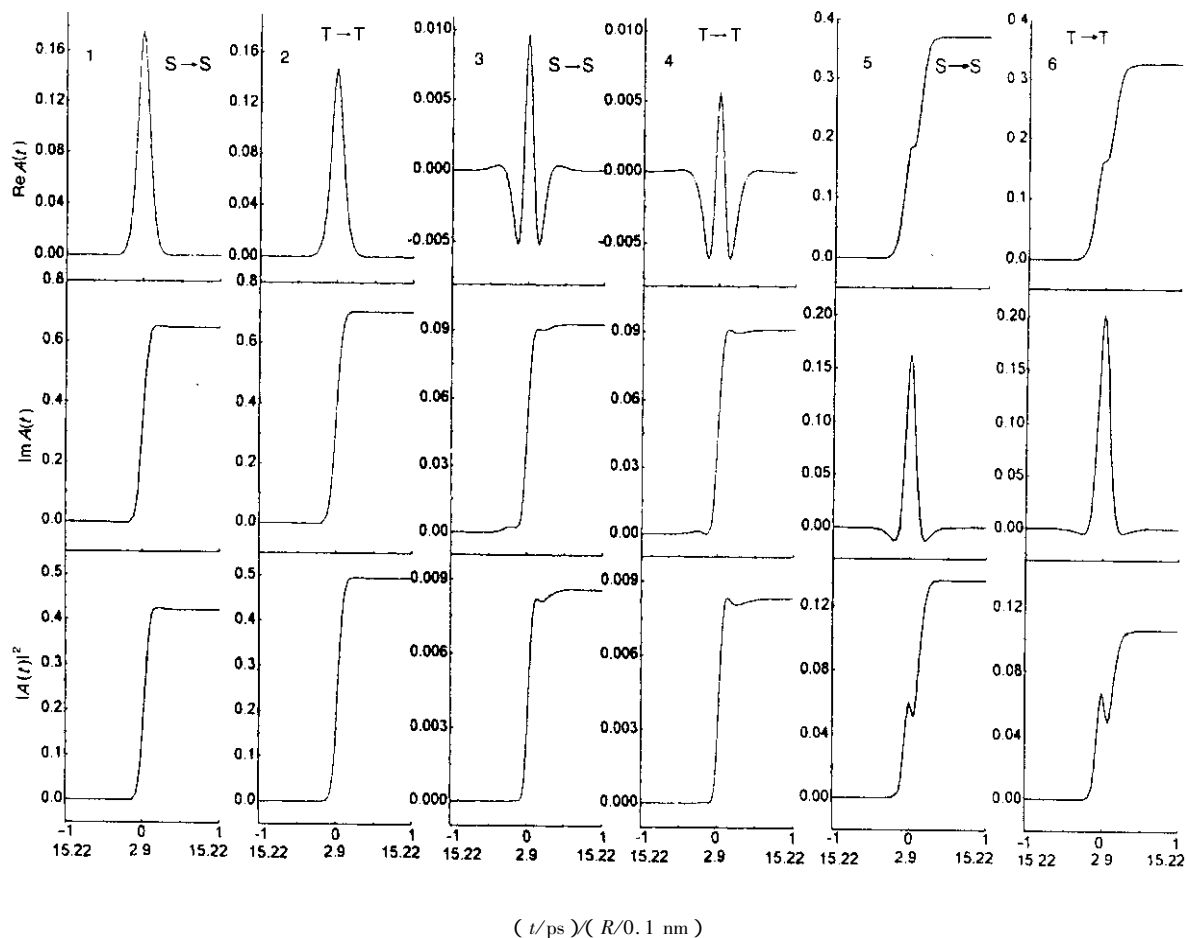


图1 碰撞伴为 He 时, 跃迁振幅的实部, 虚部以及模平方随时间和分子间距离的变化关系  
S 为单重态, T 为三重态, 碰撞体距离最近的时间取为时间零点.

Fig. 1 The real and imaginary parts and the square of the modulus of the transition amplitude versus time  $t$  and the distance between collision partners  $R$  with a collision partner being He

$S$  and  $T$  represent respectively the singlet and triplet states. The time is set to be zero when  $R$  is of the shortest.

表4 对应图二中各图顺序的量子数取值

Table 4 The values of the quantum numbers corresponding to the six cases of the series No. in Fig. 2

	1	2	3	4	5	6
$J_a$	12	12	12	12	12	12
$J_a'$	13	13	13	13	13	13
$M_a$	0	0	0	0	0	0
$M_a'$	1	1	1	1	-1	-1
$J_b$	2	2	1	1	3	3
$J_b'$	1	1	0	0	2	2
$M_b$	0	0	-1	-1	1	1
$M_b'$	1	1	0	0	0	0

从上面的计算结果可以看出碰撞诱导的能量转移的有效作用距离小于  $10 \text{ \AA}$ , 相应的有效作用时间小于  $1 \text{ ps}$ .  $\text{CO} + \text{He}$  的碰撞有效时间较之  $\text{CO} + \text{HCl}$  的碰撞有效时间更短, 更接近 infinite-order-sudden 情形. 这一方面是由于  $\text{CO} + \text{He}$  的约化质量比  $\text{CO} + \text{HCl}$  的约化质量小, 所以在相同温度下, 具有较大的相对运动速度, 另一方面, 是由于  $\text{CO}$  与  $\text{He}$  之间的相互作用弱于  $\text{CO}$  与  $\text{HCl}$  之间的相互作用, 所以更容易逃脱相互作用势的束缚.

对于  $\text{HCl}$  作为碰撞伴的情况, 我们还考察了跃迁振幅与能级差的关系. 图 3 给出了碰撞伴为  $\text{HCl}$  时六种不同情况下的跃迁振幅的实部、虚部以及模的平方随时间和分子间距离的变化关系. 这六种情况是按照能级差依次增大的顺序排列的. 跃迁振幅

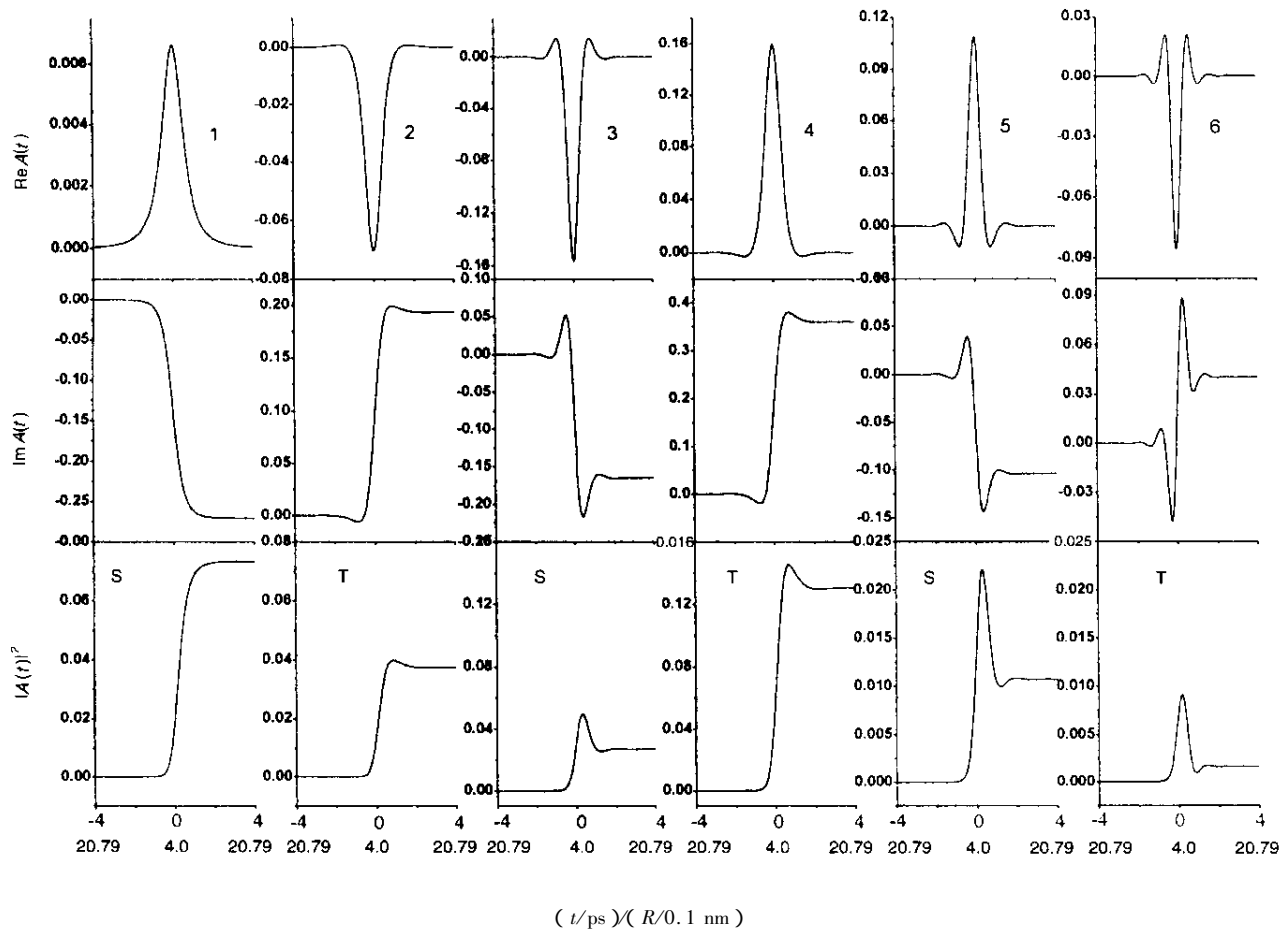


图 2 碰撞伴为 HCl 时, 跃迁振幅的实部, 虚部以及模平方随时间和分子间距离的变化关系  
S 为单重态, T 为三重态, 碰撞体距离最近的时间取为时间零点.

Fig. 2 The real and imaginary parts and the square of the modulus of the transition amplitude versus time  $t$  and the distance between collision partners  $R$  with a collision partner being HCl

S and T represent respectively the singlet and triplet states. The time is set to be zero when  $R$  is of the shortest.

表 5 对应图 3 中各图顺序的量子数取值及初末态能量差  
Table 5 The values of the quantum numbers and the energy gap between the initial and final states corresponding to the six cases of the series No. in Fig. 3

	1	2	3	4	5	6
$J_a$	12	12	12	12	12	12
$J_a'$	13	11	11	11	13	13
$M_a$	0	0	0	0	0	0
$M_a'$	1	1	1	1	1	0
$J_b$	2	0	2	3	1	2
$J_b'$	1	1	3	4	2	3
$M_b$	0	0	0	0	0	0
$M_b'$	1	1	1	1	1	0
$\Delta E/cm^{-1}$	-0.66	-17.32	33.35	54.53	75.06	105.25
	S to S	S to S	T to T	T to T	T to T	S to S

形式上的变化反映出能级差对它的影响. 六种不同情况下的各个量子数的取值见表 5, 同时, 参数  $b = 4.0 \text{ \AA}$ ,  $v = 510.0 \text{ m/s}$ . 从计算结果可以看到只有初末态能量差比较小 (小于  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) 的传能通道对最终的跃迁振幅才具有可观的贡献. 另一方面, 跃迁振幅随时间的变化同时表现出振荡和衰减的行为. 这里有两个时间尺度, 一个是振荡周期  $T_{\text{osil}}$ , 一个是衰减时间  $T_{\text{damp}}$ . 从式 (21) 和 (22) 可以看出, 振荡周期  $T_{\text{osil}} = 2\pi/\omega$ , 依赖于跃迁前后的能量差  $\Delta E$ ,  $\Delta E$  越大, 振荡周期就越短, 振荡越快. 而衰减时间  $T_{\text{damp}}$  则依赖于相互作用势的形式. 对于 CO + He 碰撞体系,  $T_{\text{damp}}$  正比于  $R^{-6}$ , 对于 CO + HCl 碰撞体系, 正比于  $R^{-3}$ . 所以, 后者的衰减比前者慢得多. 当衰减时间远大于振荡周期时, 跃迁振幅表现出强烈的振荡行为, 振荡的包络线呈现出衰减趋势, 跃迁振幅的大小

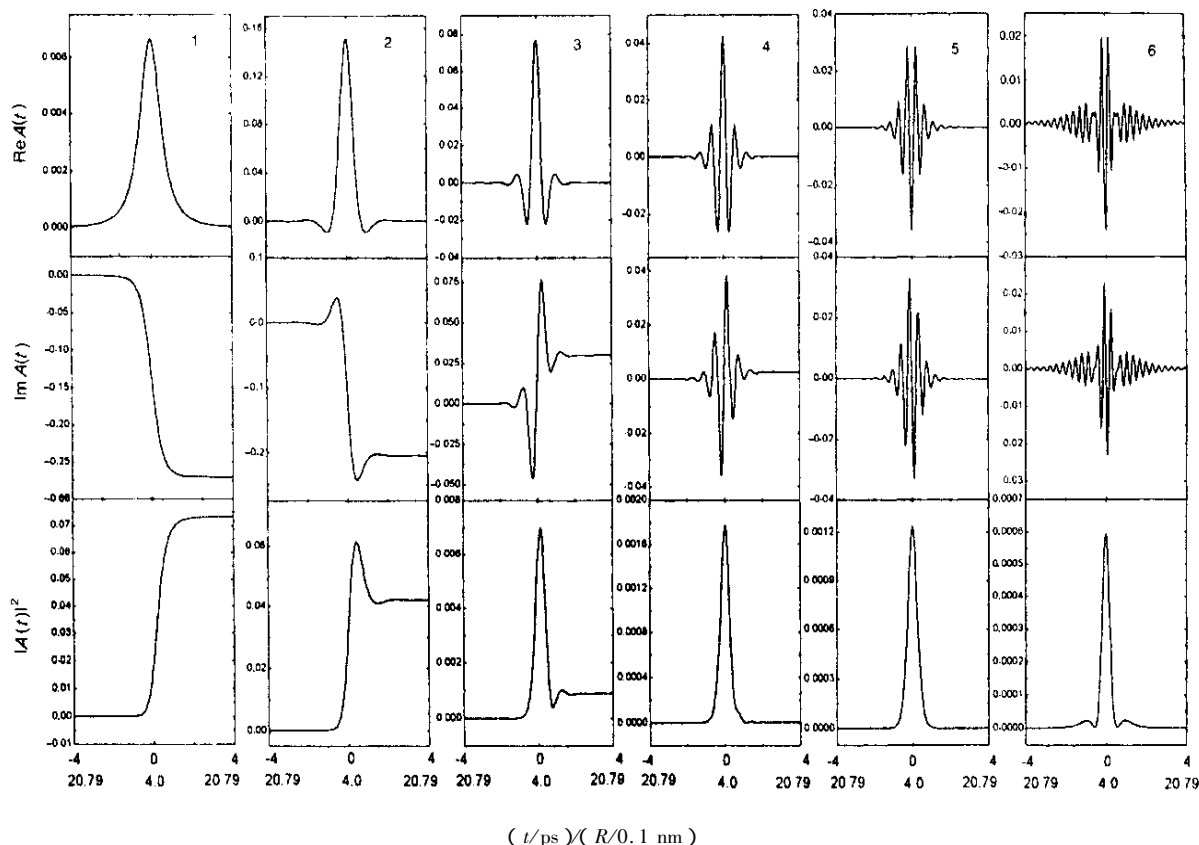


图 3 碰撞伴为 HCl 时,随着能级差从序号 1 至 6 的增大,跃迁振幅的渐变过程.

Fig. 3 The variation of the transition amplitude with the increase of the transition energy gap from No. 1 to No. 6 when the collision partner is HCl.

最终趋于零.反之,当振荡周期大于衰减时间时,跃迁振幅的时间变化行为比较简单,并且在碰撞完成之后,跃迁振幅具有不为零的数值.

由于我们的理论使用了一级 Born 近似、直线轨迹近似和长程相互作用势,所以,使得式(21)和(22)中的被积函数的实部和虚部总是具有相反的奇偶宇称性,即一个为偶函数一个为奇函数.对应于一组确定的量子数,如果对时间的积分从负无穷进行到正无穷,跃迁振幅只能是一个实数或者一个纯虚数.而且在计算中我们还发现,在 CO 的一组完全相同的量子数下,当 He 作为碰撞伴时,单重态到单重态的跃迁振幅  $A_S$  和三重态到三重态的跃迁振幅  $A_T$  总是具有相同的符号,而当 HCl 作为碰撞伴时,  $A_S$  和  $A_T$  的符号总是相反.

图 4 和图 5 分别给出了当 He 和 HCl 作为碰撞伴时,单重态到单重态以及三重态到三重态的跃迁振幅处在复平面各个坐标轴上的幅值加权几率.对于碰撞伴 He,单重态到单重态的跃迁振幅处在实轴

的正半轴和负半轴以及虚轴的正半轴和负半轴上的加权几率分别是 14.23%、4.26%、69.04% 和 12.47%.三重态到三重态的跃迁振幅处在实轴的正半轴和负半轴以及虚轴的正半轴和负半轴上的加权

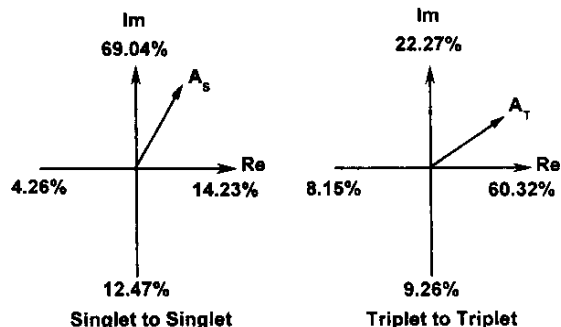


图 4 He 作为碰撞伴时,单重态到单重态以及三重态到三重态的跃迁振幅处在复平面各个坐标轴上的幅值加权几率

Fig. 4 The amplitude-weighted probability of locating on each axis in a complex plane for the singlet-singlet and triplet-triplet transition amplitude with He as collision partner



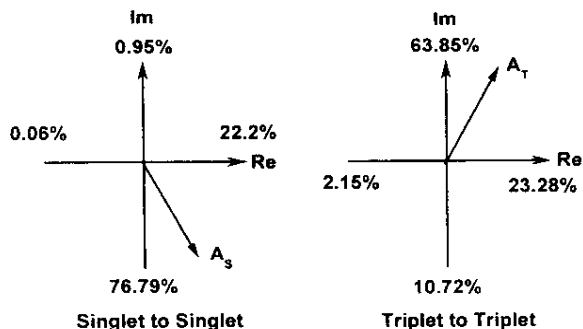


图 5 HCl 作为碰撞伴时, 单重态到单重态以及三重态到三重态的跃迁振幅处在复平面各个坐标轴上的幅值加权几率

Fig. 5 The amplitude-weighted probability of locating on each axis in a complex plane for the singlet-singlet and triplet-triplet transition amplitude with HCl as collision partner

几率分别是 60.32%、8.15%、22.27% 和 9.26%。由此可以确定, 单重态间的总的跃迁振幅和三重态间的总的跃迁振幅都是处在复平面第一象限的矢量。同处于第一象限, 它们之间的夹角必然小于  $90^\circ$ 。对于碰撞参数和碰撞能量的分布的积分并不改变夹角小于  $90^\circ$  的性质, 这就是为什么在  $\text{CO} + \text{He}$  碰撞体系中实验的干涉相位角小于  $90^\circ$  的原因。而对于碰撞伴 HCl, 单重态到单重态的跃迁振幅处在实轴的正半轴和负半轴以及虚轴的正半轴和负半轴上的加权几率分别是 22.2%、0.06%、0.95% 和 76.79%。三重态到三重态的跃迁振幅处在实轴的正半轴和负半轴以及虚轴的正半轴和负半轴上的加权几率分别是 23.28%、2.15%、63.85% 和 10.72%。所以单重态到单重态上的总的跃迁振幅矢量应该是一个第四象限的靠近虚轴负半轴的矢量。而三重态到三重态上的总的跃迁振幅矢量应该是一个第一象限的靠近虚轴正半轴的矢量。它们之间的夹角是大于  $90^\circ$  的。计算表明对碰撞参数和碰撞能量的分布的积分不改变干涉相位角大于  $90^\circ$  的属性, 这就解释了  $\text{CO} + \text{HCl}$  碰撞体系干涉相位角是大于  $90^\circ$  的实验结果。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Sha G H, He J B, Jiang B, Zhang C H, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102** : 2772  
 [ 2 ] Chen X L, Sha G H, Jiang B, He J B, Zhang C H, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105** : 8661  
 [ 3 ] Chen X L, Chen H M, Li J, Liu Y M, Dai X C, Sha G

H, Xie J C, Zhang C H, Li L. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **318** : 107  
 [ 4 ] Liu Jie (刘杰), Sun Mengtao (孙萌涛), Jiang Bo (姜波), Sha Guohe (沙国河). The 8th National Conference on Chemical Reaction Kinetics (第八届全国化学动力学会议论文摘要), Lushan (庐山), 2003, 3B05 : 41  
 [ 5 ] Cross R J, Gordon R G. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45** : 3571  
 [ 6 ] Sharma R D, Brau C A. *J. Chem. Phys.* 1969, **50** : 924  
 [ 7 ] Zare R N, Schmeltekopf A L, Harrop W J, Albritton D L. *J. Mol. Spectrosc.* 1973, **46** : 37  
 [ 8 ] Zare R N. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1988.  
 [ 9 ] Derouard J, Alexander M H. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85** : 134  
 [ 10 ] Lemoine D, Corey G C, Alexander M H. *Chem. Phys.*, 1987, **118** : 357  
 [ 11 ] Alexander M H, Dagdigian P J. *J. Chem. Phys.* 1983, **79** : 302  
 [ 12 ] Field R W. Ph. D. thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1971.  
 [ 13 ] Lefebvre-Brion H, Field R W. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, New York, 1986.  
 [ 14 ] Bernstein R B, *Atom-Molecule Collision Theory, A Guide for the Experimentalist*, Plenum Press, New York, 1979.  
 [ 15 ] Alexander M H. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76** : 429  
 [ 16 ] Chiu Y N. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55** : 5052  
 [ 17 ] Edmonds A R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University, Princeton, 1960  
 [ 18 ] Sun M T, Sha G H, Cong S L, Ma F C, Xie J C, Zhang C H. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **339** : 413  
 [ 19 ] Tian H M, Sun M T, Sha G H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4** : 5123  
 [ 20 ] Tian H M, Sun M T, Sha G H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5** : 1570  
 [ 21 ] Gray C G, Kranendonk J V. *Can. J. Phys.*, 1966, **44** : 2441  
 [ 22 ] Tilford S G, Simmons J D. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, **1** : 147  
 [ 23 ] Cooper D L, Kirby K. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87** : 424  
 [ 24 ] Fisher N J, Dalby F W. *Can. J. Phys.*, 1976, **54** : 258  
 [ 25 ] Drabbels M, Meerts W L, Meulen J J. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99** : 2352  
 [ 26 ] Schautz F, Flad H J. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110** : 11700