

微波共振制备分子的长寿命局域模振动

双丰 朱清时*

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

提要 研究了用微波共振抑制分子内振动能量转移(IVR)的可行性。结果表明,与强激光一样,足够强的微波共振也可以抑制 IVR 过程,从而制备长寿命的局域模态。这个方法可以克服强激光场合产生分子多光子离解的困难,因此有实际应用的可能性。

关键词 选键化学, IVR, 局域模, 微波共振

1 引言

近二十年来,人们一直期望着用激光激发分子的局域模振动,以便使化学反应朝着预定的方向进行。但是,实际的进展却没有象人们想象的那么顺利,原因是分子局域模振动激发后的化学反应未发生时,能量便已经向分子中的其它键转移了。快速的分子内能量转移(IVR)是人们实现选键化学的最大障碍。

随着高分辨率光谱和激光技术的发展,对分子振动激发态和分子内动力学的研究引起了人们的极大兴趣。M. Child^[1]等人发展的局域模理论已经成为描述多原子分子伸缩振动激发态的有力工具。朱清时等人^[2]通过对 GeH₄ 和 SiH₄ 等分子的高分辨光谱的研究,证实了长寿命局域模振动态的存在,并揭示了非谐性造就局域模振动的机制^[3,4],为实现选键化学带来了希望。但是在高振动能区,伸缩振动和弯曲振动之间的耦合会造成分子内能量转移,缩短了局域模振动态的寿命。淬灭分子的这种因耦合而产生的内传能是在一般场合中实现选键化学的必经之路。

最近我们讨论了用单色与多色激光场与分子相互作用制备长寿命局域模态的可行性^[5,6]。虽然理论是乐观的,但是在实际场合强激光场可能造成分子的多光子离解,因而使这种强光场的方法受到限制。与激光相比,微波技术更加方便可行而且可以避免强光场造成的多光子离解。考虑到这一点,本工作研究用微波共振抑制 IVR 过程制备长寿命局域模态的可能性。

2 理论模型

人们对孤立分子的能量转移及其机理已有比较成熟的理论和实验研究^[7],通常采用的模型假设激光只将分子从基态激发到 $|s\rangle$ 态上(称“Bright State”),在 $|s\rangle$ 态附近有很多背景态

* 通信联系人。

收稿日期: 1996—09—09; 收到修改稿日期: 1996—12—16

$|i\rangle (i = 1, 2, \dots)$, 它们和基态之间的跃迁耦极矩很小(称为“Dark States”), 但是由于 $|s\rangle$ 态和 $|i\rangle$ 态之间有耦合, $|s\rangle$ 态上的能量会迅速向 $|i\rangle$ 态转移。如果分子是一个孤立体系, $|s\rangle$ 和 $|i\rangle$ 态都不是它的哈密顿算符的本征态, 这种能量转移是它的固有性质。但是在实际场合我们可以用外场与分子耦合, 从而抑制这种能量转移。

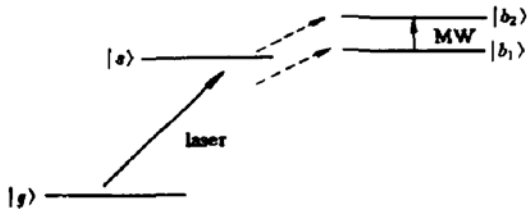


图 1 分子、激光与微波相互作用的能级示意图

Fig. 1 Energy level diagram describing the interaction between laser, MW and molecule

设背景态之间的能级间隔很小, 处在微波范围内(这是较常见的情况)。在实际场合中和 $|s\rangle$ 态耦合较强的背景态只是少数, 为方便起见, 我们假设 $|s\rangle$ 态仅与两个相距很近的背景态耦合, 而忽略它与其它背景态的耦合, 这样就简化为四能级系统。考虑用一束单色微波场在这两个背景态之间的跃迁共振, 一束单色激光场与 $|s\rangle$ 态和 $|g\rangle$ 态的跃迁共振。其中对激光场强度要求不高, 这样就可以避免多光子离解。原理如图 1 所示。

将此体系的哈密顿量写作

$$H = H_0 + H' + H_{int} \tag{1}$$

其中 H_0 表示零级近似(即局域模近似)下分子的哈密顿量, H' 表示 $|s\rangle$ 态与 $|b_1\rangle$ 、 $|b_2\rangle$ 态的相互作用项(它是 IVR 的根源), H_{int} 表示分子与激光和微波的相互作用项。它们的矩阵形式是

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{b_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{b_2} \end{pmatrix} \tag{2a}$$

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_1 & d_2 \\ 0 & d_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2b}$$

$$H_{int} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}R_L e^{i\omega_L t} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}R_L e^{-i\omega_L t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}R_M e^{i\omega_M t} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}R_M e^{-i\omega_M t} & 0 \end{pmatrix} \tag{2c}$$

在激光和微波都共振的场合, 有

$$\hbar\omega_L = E_s - E_g, \quad \hbar\omega_M = E_{b_2} - E_{b_1} \tag{3}$$

设分子波函数为

$$\vec{C}(t) = \begin{pmatrix} C_g(t) \\ C_s(t) \\ C_{b_1}(t) \\ C_{b_2}(t) \end{pmatrix}$$

为求解 Schrodinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{C}(t) = H\vec{C}(t) \quad (4)$$

作变换

$$\vec{\tilde{C}}(t) = B^{-1}e^{iAt}\vec{C}(t) \quad (5)$$

其中 $A = \begin{pmatrix} \omega_M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_M + \omega_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_M + \omega_L \end{pmatrix}$, $B = \begin{pmatrix} J & 0 \\ 0 & J \end{pmatrix}$ 和 $J = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$, 得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{\tilde{C}}(t) = \tilde{H}\vec{\tilde{C}}(t) \quad (6)$$

其中等效哈密顿量

$$\tilde{H} = B^{-1}e^{iAt}(H - A)e^{-iAt}B =$$

$$\begin{pmatrix} E_g - \omega_M + \frac{1}{2}R_L & 0 & \frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_1e^{i\omega_M t} & \frac{1}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_1e^{i\omega_M t} \\ 0 & E_g - \omega_M - \frac{1}{2}R_L & -\frac{1}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_1e^{i\omega_M t} & -\frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_1e^{i\omega_M t} \\ \frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_1e^{-i\omega_M t} & -\frac{1}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_1e^{-i\omega_M t} & E_{b_1} - \omega_L + \frac{1}{2}R_M & 0 \\ \frac{1}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_1e^{-i\omega_M t} & -\frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_1e^{-i\omega_M t} & 0 & E_{b_1} - \omega_L - \frac{1}{2}R_M \end{pmatrix} \quad (7)$$

当

$$\begin{aligned} (E_g - \omega_M - \frac{1}{2}R_L) - (E_{b_1} - \omega_L - \frac{1}{2}R_M) &\gg \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \\ (E_{b_1} - \omega_L + \frac{1}{2}R_M) - (E_g - \omega_M + \frac{1}{2}R_L) &\gg \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \end{aligned} \quad (8)$$

即

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}R_M &\gg \frac{1}{2}(d_1 + d_2) + (E_{b_1} - E_g - \omega_L + \omega_M) + \frac{1}{2}R_L \\ \frac{1}{2}R_M &\gg \frac{1}{2}(d_1 + d_2) - (E_{b_1} - E_g - \omega_L + \omega_M) + \frac{1}{2}R_L \end{aligned} \quad (9)$$

时,用微扰论可得

$$\tilde{C}_{b_1}(t) = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(-d_2 \frac{1 - e^{-i\Delta_1 t}}{\Delta_1} - d_1 \frac{1 - e^{-i(\Delta_1 + \omega_M)t}}{\Delta_1 + \omega_M} + d_2 \frac{1 - e^{-i\Delta_2 t}}{\Delta_2} + d_1 \frac{1 - e^{-i(\Delta_2 + \omega_M)t}}{\Delta_2 + \omega_M} \right) \quad (10a)$$

$$\tilde{C}_{b_2}(t) = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(-d_2 \frac{1 - e^{-i\Delta_3 t}}{\Delta_3} + d_1 \frac{1 - e^{-i(\Delta_3 + \omega_M)t}}{\Delta_3 + \omega_M} + d_2 \frac{1 - e^{-i\Delta_4 t}}{\Delta_4} - d_1 \frac{1 - e^{-i(\Delta_4 + \omega_M)t}}{\Delta_4 + \omega_M} \right) \quad (10b)$$

其中

$$\Delta_1 = E_g - \omega_M + \frac{1}{2}R_L - (E_{b_1} - \omega_L + \frac{1}{2}R_M)$$

$$\Delta_2 = E_g - \omega_M + \frac{1}{2}R_L - (E_{b_1} - \omega_L - \frac{1}{2}R_M)$$

$$\Delta_3 = E_g - \omega_M - \frac{1}{2}R_L - (E_{b_1} - \omega_L + \frac{1}{2}R_M)$$

$$\Delta_1 = E_s - \omega_M - \frac{1}{2}R_L - \left(E_{b_1} - \omega_L - \frac{1}{2}R_M \right)$$

易见 R_M 趋于无穷时, $\tilde{C}_{b_1}(t) \rightarrow 0, \tilde{C}_{b_2}(t) \rightarrow 0$;

$$C_{b_1}(t) = \frac{\sqrt{2}}{2}e^{-i\omega_M t}\tilde{C}_{b_1}(t) + \frac{\sqrt{2}}{2}e^{-i(\omega_M+\omega_L)t}\tilde{C}_{b_2}(t) \quad (11a)$$

$$C_{b_2}(t) = \frac{\sqrt{2}}{2}e^{-i\omega_M t}\tilde{C}_{b_1}(t) - \frac{\sqrt{2}}{2}e^{-i(\omega_M+\omega_L)t}\tilde{C}_{b_2}(t) \quad (11b)$$

因此这时有 $C_{b_1}(t) \rightarrow 0, C_{b_2}(t) \rightarrow 0$ 。

这就说明只要微波强度足够大,就可以有效地抑制背景态上的布居数,从而有效地抑制能量转移。

3 数值计算

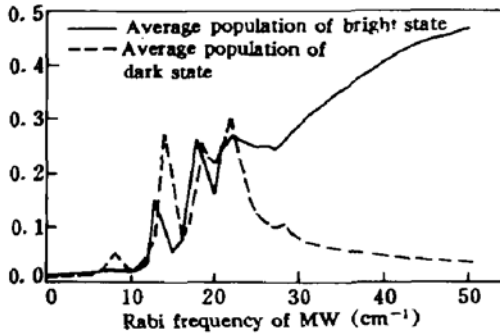


图2 s 态和背景态的平均布居数与微波 Rabi 频率的关系

Fig. 2 The average population of the bright state and dark states against Rabi frequency induced by a MW field

用数值计算验证上述近似分析的结论。计算中采用的分子哈密顿矩阵为

$$H_{\text{Molecular}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3000 & 3 & 4 \\ 0 & 3 & 3005 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 3007 \end{pmatrix} \quad (12)$$

其中已设激光场的 Rabi 频率 $R_L = 1 \text{ cm}^{-1}$, 频率 $\omega_L = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 微波频率 $\omega_M = 2 \text{ cm}^{-1}$, 如图 2 所示。可见,微波足够强时背景布居数 (b_1 态与 b_2 态的布居数之和) 趋于 0, 而 s 态的布居数趋于 0.5。

4 结 论

强度足够大的微波在背景态之间共振时可以有效地抑制所要制备的分子从初始态向背景态的能量转移,从而可以制备长寿命的局域模态。这种方法避免了强激光场制备局域模态时的多光子离解。

致谢 此文得到了郭光灿老师的启发和指导,特此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 M. S. Child, L. Halonen. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture. *Advan. Chem. Phys.*, 1984, 1: 57
- 2 Q. S. Zhu. The high resolution spectroscopic study of silane local mode vibrational states. *Sci. China*, 1991, B4: 337
- 3 Q. S. Zhu, H. F. Li, X. G. Wang. Anharmonicity; a route to vibrational localization. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 212: 403

- 4 Qing-shi Zhu, Xiao-gang Wang, Lu-yuan Hao *et al.*. Spectroscopy: perspectives and frontiers. New Delhi India : A. P. Roy (Ed), Narosa Publishing House, 1997, 192~205
- 5 程继新, 史 强, 双 丰. 强激光与分子耦合制备长寿命的局域模振动. 物理学报, 1997, 5 : 850
- 6 程继新, 史 强, 双 丰. 多色强激光场与分子耦合制备长寿命局域模振动. 物理学报, 1997, 5 : 1079
- 7 T. Uzer. Theories of intramolecular vibrational energy transfer. *Phys. Rep.*, 1990, 199 : 75

Making Local Mode Vibrational State Long-lived by Using Strong Resonant Maser Fields

Shuang Feng Zhu Qingshi

(*Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract This paper discusses the possibility of selectively eliminating the intra-molecular vibrational redistribution (IVR) in polyatomic molecules by using a strong resonant microwave (MW) field. The results show that when the MW intensity is strong enough, IVR process is significantly eliminated, and the initially prepared local mode vibrational state can be long-lived. This approach may avoid the difficulty caused by the possible multi-photon dissociation, so that it may be used in the practical case.

Key words bond-selective chemistry, IVR, local mode, MW resonance