

文章编号 : 0253-2239(2002)03-0272-04

# 分子角动量定位和定向布居的制备与探测<sup>\*</sup>

高文斌<sup>1)</sup> Rudert A D<sup>2)</sup> Dopheide R<sup>2)</sup> Martin J<sup>2)</sup> Zacharias H<sup>2)</sup>

(1), 杭州电子工业学院物理系, 杭州 310037  
(2), 德国明斯特大学物理研究所, 德国明斯特 D-48149)

摘要: 利用线偏振和圆偏振激光受激拉曼抽运技术, 选择性地制备了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 线性分子电子基态中红外非激活振动模  $v_2=1$  的单一转动态  $J(X^1\Sigma_g^+, v''=1, J')$  的角动量定向布居和定位布居。并从线偏振及圆偏振紫外激光诱导的  $A_0^{1*} A_0(v_3=1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_2=1)$  的电子跃迁荧光光谱中, 直接测定了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+, v''=1, J'=4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ ) 的角动量定向布居值  $A_0^{(1)}$  为 0.7~0.8 之间, 对于  $J'=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11$  的角动量定位布居值  $A_0^{(2)}$  为 -0.7~-0.9。这一结果表明, 人们可利用上述激光抽运技术可控制 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子在反应前的角动量空间布居。

关键词: 受激拉曼抽运; 角动量定向布居; 角动量定位布居

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

## 1 引 言

利用激光技术研究分子内部单个量子态, 如选择性地激励制备分子振、转态, 探测分子能量转移和弛豫研究已有 20 多年的历史<sup>[1-4]</sup>。而分子角动量或分子核轴矢量的空间布居, 诸如角动量的定位布居和定向布居至今报道极少, 这与实验研究技术的难度有关。随着激光技术和实验装置的改进, 这种分子角动量空间布居的研究已有所报道<sup>[5, 6]</sup>。这项研究工作与探索反应动力学的立体几何结构和因子密切相关, 如化学反应速率  $\Phi = PTE$ , 其中  $P$  就是反应分子的立体因子,  $T$  为输运量,  $E$  为能量。因此分子立体因子直接影响到反应的速率。例如, 稳态的 Xe\* 与 IBr 反应生成 XeI\* 和 XeBr\*, 发现 Xe\* 平行接近 IBr 转动平面时具有最大的反应截面, 而当 Xe\* 垂直接近 IBr 转动平面时反应截面最小<sup>[7]</sup>。因而控制碰撞发生前的分子轴运动和角动量的定向分布就显得十分重要。本文以线性分子 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 为例, 利用拉曼共振技术选择性地制备和探测了该分子的角动量定向和定位布居, 为有效地研究立体化学反应提供了有价值的研究结果。

## 2 分子角动量定向布居与定位布居

分子转动角动量为  $|J| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ , 其中  $J$

为转动量子数, 而转动角动量矢量在轴  $z$  上投影只能等于  $\hbar$  的整数倍,  $L_z = m\hbar$ ,  $m$  为磁量子数, 转动量子数为  $J$  的磁量子数  $m_j$  绝对值  $|m_j| \leq J$ , 角动量与  $z$  轴夹角

$$\theta_{m_j} = \arccos \left[ \frac{m_j}{\sqrt{J(J+1)}} \right].$$

Greene 和 Zare<sup>[8]</sup>引进了准直因子  $A_q^{(K)}$ ,  $K$  是参数,  $q$  表示对称性, 当  $q=0$  时, 准直因子为非零值。第一因子  $A_0^{(0)}$  为态的布居, 并定义当态全部布居时,  $A_0^{(0)} = 1$ , 角动量定向布居为第二个因子  $A_0^{(1)}$ :

$$A_0^{(1)}(J) = \sum_{m_j} \frac{m_j}{\sqrt{J(J+1)}} \alpha(J, m_j),$$
$$-1 \leq A_0^{(1)} \leq +1 \quad (1)$$

其中  $\alpha(J, m_j) = N(J, m_j) / \left[ \sum_{m_j} N(J, m_j) \right]$  为不同  $m_j$  态在  $J$  态分子的归一化布居。当负的  $m_j$  布居占优势时,  $A_0^{(1)} < 0$ , 正的  $m_j$  布居占优势时,  $A_0^{(1)} > 0$ , 如图 1 所示。

角动量定位布居为第三个因子  $A_0^{(2)}$ :

$$A_0^{(2)}(J) = J \left[ (3J_z^2 - J^2) J^2 \right] J =$$
$$\sum \frac{3m_j^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \alpha(J, m_j),$$
$$-1 \leq A_0^{(2)} \leq 2 \quad (2)$$

$A_0^{(2)}$  表示  $m_j$  在相同值不同符号 (+, -) 时具有相同的布居。当较大的  $m_j$  绝对值倾向于  $z$  轴有大的布居时, 则  $A_0^{(2)} > 0$ , 如图 2(a)。

当较小的  $m_j$  的绝对值具有倾向于垂直  $z$  轴有大

\* 浙江省留学归国基金会资助课题。

的布居时 则  $A_0^{(2)} < 0$ , 如图 3(b) 所示。图 3 给出了制备、探测  $C_2H_2$  分子  $A_0^{(1)}$ 、 $A_0^{(2)}$  的原理图, 利用激光

诱导荧光技术从光电倍增管接收的荧光信号强度  $I$ , 是从  $v_3 = 1 J'$  自发辐射  $P$ 、 $Q$ 、 $R$  支的总和。

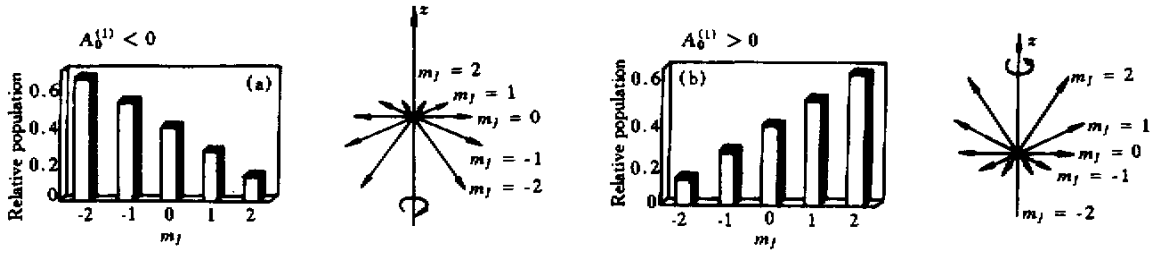


Fig. 1 At angular momentum orientation, relative population is as a function of  $m_j$ . (a)  $A_0^{(1)} < 0$ ; (b)  $A_0^{(1)} > 0$

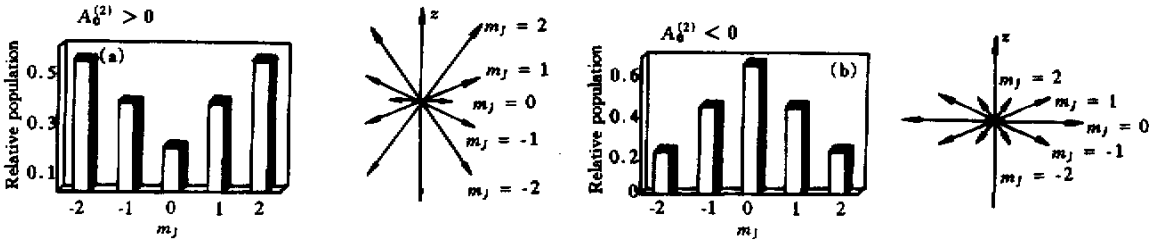


Fig. 2 At angular momentum alignment, relative population is as a function of  $m_j$ . (a)  $A_0^{(2)} > 0$ ; (b)  $A_0^{(2)} < 0$

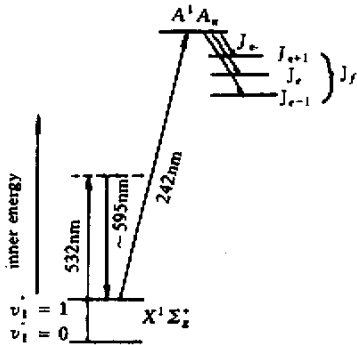


Fig. 3 Principle diagram of the angular momentum orientation and alignment in preparation and probe experiment

$$I = S_{J_e J_f = J_e - 1} I^P + S_{J_e J_f = J_e} I^Q + S_{J_e J_f = J_e + 1} I^R, \quad (3)$$

其中  $J_e$  为中间态  $J$  量子数,  $J_f$  为终态  $J$  量子数,  $S$  为能级跃迁 Honl-London 因子, 该荧光强度  $I$  由 Greene、Zare 给出的公式来计算为<sup>[9]</sup>

$$I = SC \sum_{k_a, k_d, k} A_q^{(K)} \varepsilon_q(k_a, k_d, k, \Omega) b^{(K)}(J_i) \times h(k_a, k_d, k, J_i, J_e, J_f), \quad (4)$$

$S$  为 Honl-London 因子,  $C$  为一探测常数,  $A_q^{(K)}$  即准直因子  $A_0^{(0)}$ 、 $A_0^{(1)}$ 、 $A_0^{(2)}$ 、.....,  $\varepsilon_q(k_a, k_d, k, \Omega)$  为极化张量,  $k_a$ 、 $k_d$  分别为激发与探测光子的多极矩,  $k = k_a + k_d$  为相对  $z$  轴的偏转角,  $b^{(K)}(J_i)$  为球坐标转动算符约化矩阵元,  $h(k_a, k_d, k, J_i, J_e, J_f)$  为转动量耦合项,  $J_i$ 、 $J_e$ 、 $J_f$  分别为初态、中间态、终

态  $J$  量子数 (本实验制备与探测系统为在柱坐标条件下, 对称因子  $q = 0$ ), 用准直因子表示所测得的激光诱导荧光强度  $I$ , 以  $P$  支为例。

$$I_r^P = (a_r^P A_0^{(0)} + b_r^P A_0^{(1)} + c_r^P A_0^{(2)} + d_r^P A_0^{(3)} + e_r^P A_0^{(4)}) \alpha(J_i, \nu''), \quad (5)$$

$$I_l^P = (a_l^P A_0^{(0)} + b_l^P A_0^{(1)} + c_l^P A_0^{(2)} + d_l^P A_0^{(3)} + e_l^P A_0^{(4)}) \alpha(J_i, \nu''), \quad (6)$$

下标  $r, l$  分别表示探测光为右、左旋圆偏振, 在本实验几何条件下分数

$$\left. \begin{aligned} a^P &= a_r^P = a_l^P, & b^P &= b_r^P = b_l^P, \\ c^P &= c_r^P = c_l^P, & d^P &= d_r^P = d_l^P, \\ e^P &= e_r^P = e_l^P, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$\alpha(J_i, \nu'')$  为分子布居数, 对  $R$  支具有类似的表示式, 在  $A_0^{(3)}$ 、 $A_0^{(4)}$  小量情况下, 利用极化度公式<sup>[10]</sup>。

$$p^{P,R} = \frac{I_l^{P,R} - I_r^{P,R}}{I_l^{P,R} + I_r^{P,R}}, \quad (8)$$

式中  $I_l^{P,R}$ 、 $I_r^{P,R}$  为实验得到的荧光强度, 上标  $P, R$  表示探测光分别调谐在  $P$  或  $R$  支频率上。

再利用 (5) 式、(6) 式得到

$$A_0^{(1)} = \frac{p^P p^R (a^R c^P - a^P c^R)}{p^P c^P b^R - p^R c^R b^P}, \quad (9)$$

$$A_0^{(2)} = \frac{p^P a^P b^R - p^R a^R b^P}{p^R c^R b^P - p^P c^P b^R}, \quad (10)$$

由实验得出  $P$ 、 $R$  支的极化度  $p^P$  及  $p^R$  值以及由 (4) ~ (6) 式得到的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  值即可求出  $A_0^{(1)}$  与  $A_0^{(2)}$ 。

### 3 实 验

实验制备与探测  $C_2H_2$  分子角动量定向与定位布居的示意图如图 4 所示。

由于  $C_2H_2$  分子是一个线性分子, 其中  $(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  是红外非激活振动模, 所以采用受激拉曼抽运方法可选择性地制备该振、转模中单一转动角动量的定向与定位布居。利用波长为 532 nm 和可调的近 595 nm 的两束激光, 对  $C_2H_2$  分

子电子基态的振转态  $(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  选择性地激励。角动量定向和定位布居的信息是通过紫外激光诱导的荧光技术探测的。借助于抽运光与探测光之间的时间延迟, 改变样品的压力, 就可详细地直接研究转动角动量的定向与定位布居。在制备分子角动量定向布居与探测时, 制备激光要采用左、右旋反向圆偏振, 探测紫外激光也采用左旋右旋圆偏振光, 而在制备、探测分子角动量定位布居时, 无论制备激光还是探测激光均是线偏振光。由光电倍增管探测到的荧光信号经放大, 在示波器积分并记录在计算机待后处理。详细可参见文献 [10]。

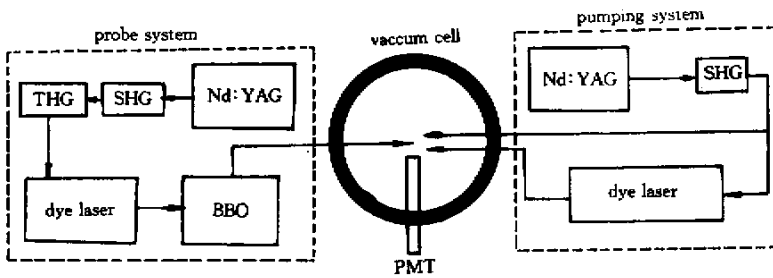


Fig. 4 Schematic diagram of the orientation and alignment in  $C_2H_2(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1)$  with UV laser probe using stimulated Raman pumping

### 4 实验结果

#### 4.1 角动量定向布居制备与探测

拉曼抽运光与斯托克斯激光反向圆偏振, 而斯托克斯光调谐运转在  $C_2H_2$  分子电子基态  $X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, S(J'')$  支频率上, 探测紫外激光调谐在电子激发态  $A^1 \Sigma_u^+, v'_3 = 1, R(J')$  支或  $P(J')$  支频率线上, 并通过  $\lambda/4$  波片置于不同偏转角  $\alpha$  而达到左旋与圆旋偏振光, 由于  $C_2H_2$  分子是无固有偶极矩的线性分子, 在制备激光电场作用下, 分子内部电子分布发生变化, 诱导产生极化, 在抽运光反向圆偏振条件下分子极化度为 (8) 式所给出。由实验得到的  $p^P$  与  $p^R$  值, 再利用 (9) 式就可得出  $A_0^{(1)}$ , 本文从实验得出的  $C_2H_2(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  的  $A_0^{(1)}$  值, 分别为  $0.8 \pm 0.15, 0.78 \pm 0.20, 0.74 \pm 0.14, 0.73 \pm 0.19, 0.71 \pm 0.17, 0.73 \pm 0.11, 0.74 \pm 0.15, 0.73 \pm 0.15$ 。

#### 4.2 角动量定位布居制备与探测

制备和探测  $C_2H_2(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  单转动态角动量定位布居, 其制备与探测光均采用线偏振光, 紫外探测光采用平行与垂直实验系统  $z$  轴的线

偏振光, 这样可分别得到荧光强度  $I_{//}$  与  $I_{\perp}$ , 并利用下式求出分子极化度:

$$p = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp}), \quad (11)$$

从 (11) 式可得到  $P$  支与  $R$  支的极化度  $p^P$  和  $p^R$ , 利用 (10) 即可得到  $A_0^{(2)}$  值。从实验得到的  $C_2H_2(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  的  $A_0^{(2)}$  值, 分别为  $-0.95 \pm 0.08, -0.82 \pm 0.08, -0.81 \pm 0.15, -0.73 \pm 0.04, -0.77 \pm 0.07, -0.71 \pm 0.05, -0.72 \pm 0.04, -0.70 \pm 0.03, -0.67 \pm 0.05$ 。其实验与理论值比较见图 5。

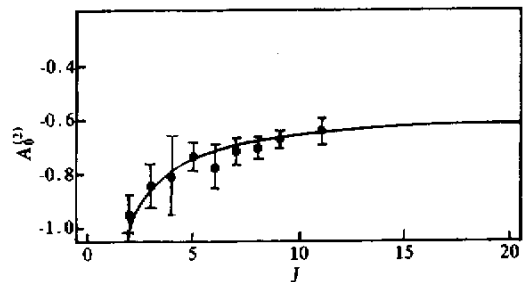


Fig. 5  $A_0^{(2)}$  is as a function of  $J$

结论 利用受激拉曼激励线性分子  $C_2H_2(X^1 \Sigma_g^+, v''_2 = 1, J'')$  的不同单一转动态, 可制备出分子角动

量定向布居  $A_0^{(1)} \approx 0.7 \sim 0.8$  ; 定位布居  $A_0^{(2)} \approx -0.7 \sim -0.9$  , 即可控制分子在反应碰撞的角动量定向与定位空间布居 , 对研究立体化学反应动力学提供了一个十分有效的实验研究手段。

### 参 考 文 献

- [1] Gao W B , Shen Y Q , Haeger J *et al.* . Collision-induced energy transfer in laser-excited dichloromethane. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **82** ( 9 ) : 4388~4389
- [2] Gao W B , Shen Y Q , Haeger J *et al.* . Vibrational relaxation of ethylene oxide and ethylene oxide-rare-gas mixtures. *Chem. Phys.* , 1984 , **84** ( 3 ) : 369~374
- [3] Dopheide R , Gao W B , Zacharias H. Direct measurements of collision-induced state-to-state rotational energy transfer rates in  $C_2H_2(v'' = 1)$ . *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **182** ( 1 ) : 21~26
- [4] Gao Wenbin , Dopheide R , Zacharias H. A study on rotational relaxation of gas phase  $C_2H_2$  Raman UV optical double resonance. *Acta Physica Sinica* ( 物理学报 ) , 1992 , **41** ( 3 ) : 400~407 ( in Chinese )
- [5] Dopheide R , Cronrath W , Zacharias H. Rotational energy transfer in vibrational excited acetylene ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $v''_2 = 1$ ,  $J''$ )  $\Delta J$  propensities. *J. Chem. Phys.* , 1994 , **101** ( 7 ) : 5804~5817
- [6] Loesch H J , Remscheid A. Brute force in molecular reaction dynamics : A novel technique for measuring steric effects. *J. Chem. Phys.* , 1990 , **93** ( 7 ) : 4779~4790
- [7] Vries M S , Srdanov V I , Hanrahan C P *et al.* . Orientation dependence in the reaction of  $Xe^*$  with photodissociation polarized IBr. *J. Chem. Phys.* , 1983 , **78** ( 9 ) : 5582~5589
- [8] Green C H , Zare R N. Photofragment alignment and orientation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* , 1982 , **33** : 119~150
- [9] Greene C H , Zare R N. Determination of product population and alignment using induced fluorescence. *J. Chem. Phys.* , 1983 , **78** ( 11 ) : 6741~6753
- [10] Gao Wenbin , Rudert A D , Zacharias H *et al.* . The angular momentum orientation of  $C_2H_2 2^1$  and its collisional decay and transfer. *Acta Physica Sinica* ( 物理学报 ) , 1999 , **48** ( 5 ) : 862~875

## Preparation and Detection of Angular Momentum Orientation and Alignment of Molecule

Gao Wenbin

( Hangzhou Institute of Electronic Engineering , Hangzhou 310037 )

A D Rudert R Dopheide J Martin H Zacharias

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

( Received 21 March 2001 ; revised 25 April 2001 )

**Abstract :** The angular momentum orientation and alignment in single rotational states of the IR-inactive vibrational mode ( $v'' = 1$ ) in the electronic ground state of acetylene ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $v''_2 = 1$ ,  $J''$ ) has been selectively prepared by using circularly and linearly polarized laser stimulated Raman pumping. From the induced electronic transition fluorescence spectra by a circularly and linearly polarized UV laser,  $A^{1*}A_u(v'' = 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v''_2 = 1)$ , the  $A_0^{(1)}$  ( orientation ) of  $C_2H_2(X^1\Sigma_g^+$ ,  $v''_2 = 1$ ,  $J'' = 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ ) are measured directly in the range between 0.7 and 0.8. The  $A_0^{(2)}$  ( alignment ) for  $J'' = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11$  is  $-0.7 \sim -0.9$ . This results show that the spatial population of angular momentum of  $C_2H_2$  molecule before reactions can be controlled by this laser pumping technique.

**Key words :** stimulated Raman pumping ; angular momentum orientation ; angular momentum alignment