

乙苯的三光子共振偏振电离谱*

赵青春 林美荣 刘耀明¹⁾ 张包锋 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

(1995 年 5 月 8 日收到)

多光子过程的偏振特性可以用来标识电子态及振动结构的对称性. 计算了几种简并三光子跃迁张量的理论偏振比值, 还测量了乙苯的三光子共振偏振电离谱. 经过偏振分析表明, 产生跃迁的高电子激发态对称性为 A'' , 并获得了它的振动结构.

PACC: 3380K

1 引 言

在研究分子结构的过程中, 对分子的电子态和振动结构进行对称性标识一直是个比较复杂的问题. 为了能够对分子的电子态和振动结构做对称性标识, 人们只有获得了分子的可分辨的转动结构时才能对分子态进行对称性标识. 但是当分子含有三个以上原子时, 此分子的转动光谱要在高分辨率下才能分辨. 随着激光的发展, 尤其是可调谐激光的产生, 对于转动结构无法分辨的光谱的研究, 人们采用了其它方法来获得电子态和振动结构的对称性标识, 方法之一是利用多光子偏振电离谱技术. 到目前为止, 无论从实验上还是从理论上都已证明多光子电离技术是一种非常有效的探测手段. 它不仅灵敏度高, 而且提供了测量那些荧光发射很弱或不发射荧光的分子能级的途径. 更为重要的是, 多光子跃迁具有偏振特性. 简单地讲, 就是多光子跃迁过程中的跃迁矩张量与激发光的偏振特性有关系. 分子允许跃迁受对称性选择定则限制, 耦合态的对称性不同, 它们的跃迁张量就不同. 这样一来就可以由多光子过程的偏振特性来标识分子的电子态和振动结构的对称性. 多光子过程的偏振特性是由偏振比 Ω (一般定义为圆偏振光激发的谱线强度与线偏振光激发的谱线强度的比值) 来表示的. 任何一种对称类型的跃迁都有其特征偏振比值. 如果从实验上测出光谱结构的偏振比值, 再与理论偏振比值进行比较, 就可以确定该光谱结构所对应的跃迁能态的对称性.

McClain 等^[1]首先给出了详细的偏振比值理论处理过程. McClain 和随后的 Parker 等^[2]较为详细地分析了双光子跃迁的偏振比理论值. Friedrich^[3]分析了三光子跃迁的偏振比, Andrews 等^[4]系统地研究了在双光子共振和三光子共振的偏振电离谱中绝大多数分子点群中任何一种对称性的跃迁被允许的可能性. 以上这些结果虽然使多光子跃迁的

*国家自然科学基金和国家科学技术委员会资助的课题.

¹⁾现在通讯地址:清华大学现代应用物理系, 北京 100084.

偏振特性获得了一些应用,但由于这些作者在计算偏振比理论值时跃迁矩张量含有较多的独立张量元,因而无法给出所有对称类型的跃迁的偏振比理论值,仅给出了两个特征偏振比理论值,即在双光子跃迁过程中, $\Omega = 3/2$; 在三光子跃迁过程中, $\Omega = 5/2$. 这两个特征值均对应于迹为零的跃迁矩张量. 这样在很大程度上限制了多光子偏振谱的应用. 林美荣和刘耀明等^[5-7]通过选择适当的基矢使跃迁矩张量中独立变量元个数减少,从而获得跃迁矩的简化张量表达式,计算出了简并和非简并双光子跃迁两种情形下的各种分子点群的所有对称类型的跃迁的偏振比理论值以及简并三光子跃迁情形下独立张量元不超过 2 个的所有跃迁的偏振比理论值,并用来确定苯的衍生物分子的高激发态对称性.

含有 2 个以上独立张量元的跃迁能态分别是 C_s 点群的 A' , A'' 态; C_1 点群的 A_u 态; C_2 点群的 A , B 态; C_3 点群的 A 态; C_{2v} 点群的 A_u , B_u 态. 本文首先从理论上计算了这些跃迁的偏振比理论值,然后将之用于标识乙苯高激发态的对称性. 乙苯作为主要的苯衍生物分子之一,通过研究它的高激发态有助于对苯的高激发态的认识. 乙苯分子中乙基上的两个碳原子和苯环上与乙基相连的碳原子构成的平面与苯环所在的平面垂直^[8],所有的碳原子组成的主架构形属于 C_s 点群. 目前对于乙苯高激发态的研究仅限于 S_1 态^[8,9],有关更高激发态的研究则未见报道. 我们利用多光子偏振电离谱技术对气相乙苯分子在 $52600-55000\text{ cm}^{-1}$ 能量范围内的激发态进行探测. 根据本文所获得的偏振比的理论结果,分析和标识了激发态的对称性.

2 偏振比值的计算

简并三光子跃迁矩张量对应的偏振比的公式如下^[5]:

$$\Omega = \frac{2r + 12s + 30t - 6v}{5r + 9s + 12t + 6v}, \quad (1)$$

式中

$$r = \sigma_{xxx}^2 + \sigma_{yyy}^2 + \sigma_{zzz}^2, \quad (2)$$

$$s = \sigma_{xxy}^2 + \sigma_{xxz}^2 + \sigma_{yyx}^2 + \sigma_{yyz}^2 + \sigma_{zxx}^2 + \sigma_{zzy}^2, \quad (3)$$

$$t = \sigma_{xyz}^2, \quad (4)$$

$$v = \sigma_{xxx}\sigma_{yyx} + \sigma_{xxx}\sigma_{zzx} + \sigma_{yyy}\sigma_{xxy} + \sigma_{yyy}\sigma_{zzy} + \sigma_{zzx}\sigma_{xxz} + \sigma_{zzx}\sigma_{yyz}, \quad (5)$$

$\sigma_{ijk}(i, j, k = \{x, y, z\})$ 为跃迁矩的张量元.

对于 C_s 点群的分子当吸收三个光子由基态跃迁到 A' 态时,其跃迁张量的表达式由表 1 给出,上述各参量可写为

$$r = \sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2 \quad (6)$$

$$s = \sigma_{xy}^2 + \sigma_{xx}^2 + \sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2, \quad (7)$$

$$t = 0, \quad (8)$$

$$v = -\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xx}\sigma_{xx} - \sigma_{xy}^2 + \sigma_{xy}\sigma_{zy}, \quad (9)$$

表 1 一些简并三光子跃迁的偏振比(Ω)理论值

激发态	跃迁张量									Ω
(1) C_{∞} 群										
$A' =$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	0	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	0.75—2.5
	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	$-\sigma_{xx}$	σ_{xy}	0	0	0	σ_{xy}	
	0	0	0	0	0	0	σ_{xx}	σ_{xy}	0	
$A'' =$	0	0	σ_{xx}	0	0	0	0	0	0	0.4—1.33
	0	0	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	
	σ_{xx}	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	
(2) C_{1v} 群										
$A_u =$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	0.4—2.5
	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	σ_{yy}	$-\sigma_{xx}$	σ_{xy}	$-\sigma_{xx}$	0	0	σ_{xy}	
	σ_{xx}	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	σ_{xx}	σ_{xy}	σ_{xx}	
(3) C_{2v} 群										
$A =$	0	0	σ_{xx}	0	0	0	0	0	0	0.4—1.33
	0	0	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	
	σ_{xx}	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	
$B =$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	0	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	0.75—2.5
	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	$-\sigma_{xx}$	σ_{xy}	0	0	0	σ_{xy}	
	0	0	0	0	0	0	σ_{xx}	σ_{xy}	0	
(4) C_{3v} 群										
$A =$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	0	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	0	0.4—2.5
	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	$-\sigma_{xx}$	σ_{xy}	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	σ_{xx}	
(5) C_{2h} 群										
$A_u =$	0	0	σ_{xx}	0	0	0	0	0	0	0.4—1.33
	0	0	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	
	σ_{xx}	σ_{yy}	0	0	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	
$B_u =$	σ_{xx}	$-\sigma_{xy}$	0	σ_{xy}	$-\sigma_{xx}$	0	0	0	σ_{xx}	0.75—2.5
	$-\sigma_{xy}$	$-\sigma_{xx}$	0	$-\sigma_{xx}$	σ_{xy}	0	0	0	σ_{xy}	
	0	0	0	0	0	0	σ_{xx}	σ_{xy}	0	

将(5) - (9)式代入(1)式中经整理得到

$$\Omega = \frac{28(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2) + 21(\sigma_{zx}^2 + \sigma_{zy}^2)}{8(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2) + 9(\sigma_{zx}^2 + \sigma_{zy}^2) + 6(\sigma_{xx}\sigma_{zz} + \sigma_{xy}\sigma_{zy})} - 1. \quad (10)$$

上式中含有四个张量元 σ_{xx} , σ_{xy} , σ_{zx} 和 σ_{zy} , 首先利用 $2ab \leq a^2 + b^2$ 关系消去上式中的张量元交叉项, 求 Ω 的下限. 可将 Ω 改用两个参数来表示:

$$\Omega > \frac{28x + 21y}{11x + 12y} - 1, \quad (11)$$

式中

$$x = \sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2, \quad (12)$$

$$y = \sigma_{zx}^2 + \sigma_{zy}^2. \quad (13)$$

经过适当运算后求得(11)式中分式的最小值为 $7/4$, 则有

$$\Omega > 7/4 - 1 = 0.75. \quad (14)$$

同样求得(10)式的最大值, 即 Ω 的上限为

$$\Omega < 5/2 = 2.5. \quad (15)$$

故而 Ω 的范围为 $0.75-2.5$.

同样方法可以计算出其它点群的各种允许跃迁的 Ω 值, 将计算结果列于表 1 中.

3 实验与结果

实验采用电离池电离方法. 有关偏振光的获得以及实验装置和偏振比的测量方法在文献[6, 7]中已经做了详细介绍. 乙苯为分析纯试剂并经过去气纯化. 电离池内乙苯为

$(3-4) \times 133.322$ Pa, 缓冲气为 $(8-10) \times 133.322$ Pa 的氩气.

实验中可调谐染料激光器的扫描波段为 $555.0-570.0$ nm. 所测得的电离谱如图 1 所示. 其中曲线 *a* 为线偏振光激发谱线, 曲线 *b* 为圆偏振光激发谱线. 在线偏振光激发谱上显示了三个谱峰, 它们分别对应于激发波长 561.0 , 564.0 和 566.8 nm; 在圆偏光激发谱上显示了两个谱峰, 分别对应于 563.2 和 567.5 nm. 对以上所有的光谱结构都测量了偏振比值, 这些结果均列于表 2 中.

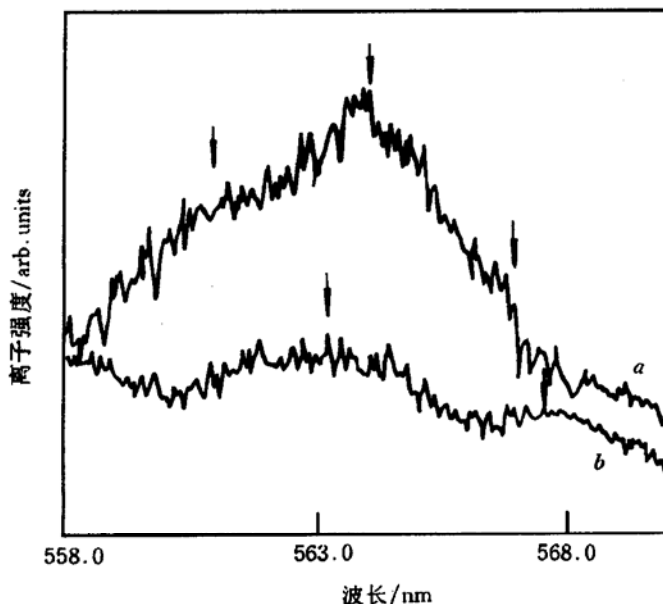


图 1 气相乙苯分子的三光子共振偏振电离谱 曲线 *a* 为线偏振光激发; 曲线 *b* 为圆偏振光激发

表 2 乙苯分子 (3+1)RMPI 谱的归属

波长/nm	$3\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_{0-0}/\text{cm}^{-1}$	Ω	跃迁张量对称性	模	振动模的对称性
561.0	53475.9	547.2	0.63	a''	4_0^1	a'
563.2	53267.0	338.3	0.58	a''	15_0^1	a'
564.0	53191.5	262.8	0.58	a''	$10b_0^2$	a'
566.8	52928.7	0.0	0.62	a''	0—0	a'
567.5	52863.4	-65.3	0.36	a''	15_1^1	a'

4 分析与讨论

激光扫描的双光子能量范围为 $35087.7\text{--}36036.0\text{ cm}^{-1}$, 气相乙苯分子的 S_1 态位于 37587.8 cm^{-1} ^[8], 因此不存在双光子共振吸收的可能. 三光子能量范围为 $53631.6\text{--}54054.0\text{ cm}^{-1}$. Hammond 等^[10] 在此能量范围内曾经测得一个宽的吸收带位于 52900 cm^{-1} 处, 与本文三光子吸收能量对应, 因而本文测得的是乙苯分子三光子共振偏振电离谱. 故实验中所获得的为简并三光子跃迁的偏振比. 通过将这些偏振比与 C_s 点群的偏振比理论值进行比较确定的跃迁能态对称性结果列于表 2 中第 5 列.

我们将激发波长为 566.8 nm 的谱峰归属为三光子跃迁的 0—0 带, 它对应的三光子能量为 52928.0 cm^{-1} , 与文献^[10] 的 0—0 带对应. 由实验测量的偏振比值与理论值对照可以确定激发态的对称性为 A'' . 从乙苯与苯的电子能级相关性考虑, 此 A'' 电子态对应于苯分子的里德堡态 $3p^1A_{2u}$ ^[11]. 在乙苯的常规紫外吸收谱^[10] 中, 52900 cm^{-1} 处的吸收谱带较为宽阔, Robin^[11] 曾将此带归为 $^1E_{1u}(A')$ 价电子态. 但如果是 A' 价电子态, 它的对称性所确定的理论偏振比值应大于 0.75 (见表 1). 我们认为这种归属上的差别反映了乙苯的 A'' 里德堡态和 A' 价态能级非常接近. 这种情形和对氟甲苯分子的 B_2 里德堡态与 $A_1 + B_1$ 价态能级重合^[12] 的情况类似.

能量为 53191.5 cm^{-1} 的振动带, 其模频率为 262.8 cm^{-1} (见表 2), 跃迁能态对称性为 a'' . 因而该振动结构的对称性应该标识为 $A'' \times a'' = a'$. 与此振动结构频率相近的振动模为 $16b_0^1(290.6\text{ cm}^{-1})$ 和 $10b_0^2(127.5 \times 2\text{ cm}^{-1})$. 但是 $16b_0^1$ 的对称性为 a'' , 而 $10b_0^2$ 的对称性为 $a'' \times a'' = a'^{[13]}$, 故振动归属为 $10b_0^2$.

同样, 能量为 53475.9 cm^{-1} 的振动带其模频率为 547.2 cm^{-1} , 跃迁能态对称性为 a'' . 因而此振动结构的对称性为 $A'' \times a'' = a'$. 频率相近的振动模为 $6a_0^1(577.3\text{ cm}^{-1})$ 和 $4_0^1(525.1\text{ cm}^{-1})$. 而 4_0^1 的对称性为 a'' , $6a_0^1$ 的对称性为 $a'^{[13]}$. 故振动应归属为 $6a_0^1$.

类似的分析可以确定振动带能量为 53267.0 cm^{-1} 、振动频率为 338.3 cm^{-1} 的振动模为 $15_0^1(S_1$ 态上模频率为 397 cm^{-1} ^[9]).

能量为 52863.4 cm^{-1} 的热带, 它的频率比较低, 显然是振动量子数 $1 \rightarrow 1$ 的跃迁. 根据模频率和对称性把它归属为 $15_1^1(S_0$ 态上模频率为 405.9 cm^{-1} ^[9]).

5 结 论

本文从理论上计算了含有 2 个以上独立张量元的跃迁张量对应的跃迁偏振比理论值. 实验上测量了乙苯的三光子共振偏振电离谱的偏振比, 根据理论结果对 52900 cm^{-1} 处的电子态重新标识了对称性, 并分析了该态上的振动结构.

- [1] W. M. McClain and R. A. Harris, in: "Excited States", ed. E. C. Lim (Academic Press, New York, 1979), Vol. 3, p. 1.
- [2] D. H. Parker, J. O. Berg and M. A. El-Sayed, in "Advances in Laser Chemistry", edited by A. H. Zewail, Springer Series in Chemical Physics (Springer, New York, 1978), p. 319.
- [3] D. M. Friedrich, *J. Chem. Phys.*, **75**(7)(1981), 3258.
- [4] D. L. Andrews and W. A. Ghoul, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 530.
- [5] Lin Mei-rong, Liu Yao-ming, Zhang Bao-zheng, Pan Xiao-ning and Chen Wen-ju, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **3**(1994), 255.
- [6] Liu Yao-ming, Lin Mei-rong, Zhao Qing-chun, Zhang Bao-zheng and Chen Wen-ju, *Science in China (series A)*, **37**(10)(1994), 1223.
- [7] Liu Yao-ming, Lin Mei-rong, Zhang Bao-zheng, Zhao Qing-chun and Chen Wen-ju, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **3**(1994), 401.
- [8] P. J. Breen and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **87**(6)(1987), 3269.
- [9] Daniel Gruner and Paul Brumer, *J. Chem. Phys.*, **94**(4)(1991), 2848.
- [10] V. J. Hammond, W. C. Price, J. P. Teegan and A. D. Walsh, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**(1950), 53.
- [11] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, New York, 1974), Vol. 2, Chap. 6.
- [12] Lin Mei-rong *et al.*, *Chem. Phys.* (to be published, 1996).
- [13] G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives* (Academic Press, New York and London, 1969), p. 78.

THREE-PHOTON RESONANT POLARIZING IONIZATION SPECTRA OF ETHYLBENZENE

ZHAO QING-CHUN LIN MEI-RONG LIU YAO-MING ZHANG BAO-ZHENG CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 8 May 1995)

ABSTRACT

The polarized characteristic of multiphoton process can be used to assign the symmetries of electronic states and vibrational structures. In this paper the polarizing ratios of some kinds of degenerate three-photon transitional tensors are calculated. Besides, the three-photon resonant polarizing ionization spectra of ethylbenzene are measured. The highly excited electronic state which is responsible for the transition is referred as A'' and the vibrational structures of this electronic state are also obtained.

PACC: 3380K