

C_2H_2 2^1 分子转动角动量定向分布 (Orientation) 及其碰撞弛豫和转移*

高文斌

(杭州电子工业学院, 杭州 310037)

A. D. RUDERT J. MARTIN H. ZACHARIAS

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

J. B. HALPERN

(Chemistry, Howard University, Washington DC 20059 USA)

(1998 年 7 月 13 日收到; 1998 年 8 月 31 日收到修改稿)

利用圆偏振激光受激 Raman 抽运, 以 C_2H_2 分子为样品选择性地制备了它的电子基态单一转动态 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $v_2=1, J'$) 的角动量定向布居 (orientation). 并从圆偏振紫外激光诱导的 $\tilde{A}^1A_u(v_3=1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(v_2=1)$ 的荧光 (谱), 直接测定了 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2=1, J'=4, 7, 8, \dots, 13)$ 的角动量定向布居值. 从时间分辨的荧光信号谱测定了角动量定向布居的碰撞弛豫速率常数, 同时还研究了由各初始激励的转动态向其他邻近转动态碰撞诱导的角动量定向布居转移.

PACC: 4260; 4265C; 3450L

1 引 言

制备与探测分子角动量的定位 (Alignment) 与定向布居 (orientation), 对研究发展气体碰撞动力学、分子光谱、分子物理和基元化学反应立体效应等领域具有十分重要的意义^[1-3]. 它可大大增加碰撞动力学和光谱信息量. 至今虽有数千篇有关分子碰撞能量转移的文章, 但由于实验上的困难, 牵涉分子碰撞空间分布 (如分子转动角动量、分子核轴矢量) 的却不多. 近 20 年来围绕这方面的实验与理论研究已有较快进展, 研究的内容也从双原子分子, 对称陀螺分子、线性分子发展到非对称陀螺分子^[4-8]. C_2H_2 分子是碳氢化合物燃烧过程中的中间产物, 它和它的自由基 (如 CH_2) 对星球大气碳氢平衡起重要作用, 它的电子基态 $S_0(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ 是线性, 对称结构为 ($D_{\infty h}$), 而第一电子激发单态 $S_1(\tilde{A}^1A_u)$ 为 C_{2h} 对称的非线性、弯曲平面结构. 这种几何结构的变化导致它的分子光谱具有独特的性质, 它的 $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ 具有较大的跃迁概率并辐射强的荧光. 因而人们一直把它作为研究分子碰撞

* DAAD 王宽诚教学基金会和德国科研基金 (批准号: Za110/17) 资助的课题.

动力学和多原子分子光谱的典型分子之一^[9-11]. 近几年来又不断报道了有关 C₂H₂ 分子电子激发态 \tilde{A}^1A_u 的振转态寿命、电子淬灭速率以及 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ($v_2''=1, J''$) 的转动弛豫和转动角动量定位布居及弛豫^[12-16]. 本文利用圆偏振激光相干受激 Raman 抽运方法选择性地制备 C₂H₂ 分子电子基态中的红外非激活振动模 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''$) 单一转动的角动量定向布居, 从圆偏振紫外激光诱导的 $\tilde{A}^1A_u(v_3=1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(v_2''=1)$ 的荧光谱中直接测得的 C₂H₂ ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''=4, 7, 8, \dots, 13$) 的角动量定向布居值; 从荧光随时间衰减信号谱中确定角动量定向的碰撞弛豫速率常数, 研究了由各初始激励的转动态向其他邻近转动态碰撞诱导的角动量布居转移; 理论计算的角动量布居与实验测定的值进行了比较, 二者符合程度相当好; 提出了 C₂H₂ 分子定向布居碰撞转移的动力学模型并对实验结果作了分析与讨论.

2 实 验

图 1 示出了实验制备与探测 C₂H₂ 分子角动量定向布居以及它的碰撞弛豫转移的原理示意图. 利用波长为 532 nm 和可调的近 595 nm 两束反向圆偏振激光, 可实现对 C₂H₂ 分子电子基态的振转态 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''$) 选择性地激励. 由于激光光场的作用, 原来简并的单个能级 J'' 分裂成 ($J''+1$) 个子能级 ($M=\pm J'', \pm(J''-1), \dots, 0$), 具有相反符号的 M 仍是简并的, 不同的 M 具有不同布居数, 使 J'' 单一转动的角动量在实验 Z 轴方向上投影 (用磁量子数 M 表示) 产生各向异性 (即 orientation). 激励态的初始转动态的角动量布居, 由于碰撞产生弛豫并向其邻近转动态转移, 角动量布居的信息是通过左右圆偏振的紫外激光诱导的荧光技术 (LIF) 来探测的. 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布居、碰撞弛豫和转移.

实验装置如图 2 所示, 带有种子源抽运的 Nd:YAG Q 开关激光器 (spectra physics GCR-3) 经倍频输出两束激光, 一束波长为 532 nm (10 Hz, 50 mJ, $\Delta\nu=0.006 \text{ cm}^{-1}, 8 \text{ ns}$) 作为 Raman 的抽运光, 另一束 532 nm (10 Hz, 320 mJ, $\Delta\nu=0.006 \text{ cm}^{-1}, 8 \text{ ns}$) 作为染料激光系统的抽运光. 染料激光系统有一个振荡级、三级放大组成, 振荡与放大级均采用不同浓度的诺旦明染料乙醇 (或甲醇) 溶液. 染料激光器的振荡级具有一个由光栅和标准具组成的调谐室, 通过调节调谐室内的丙烷或 N₂ 气

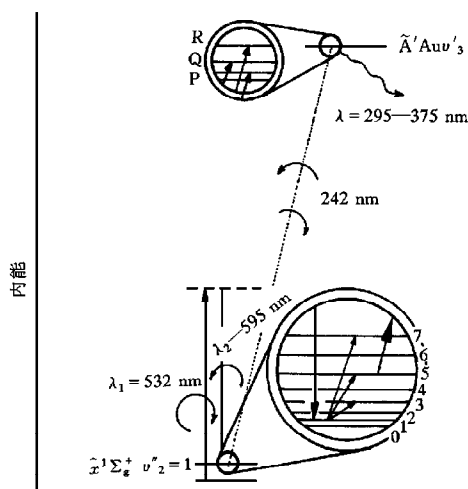


图 1 相干受激 Raman 抽运, 紫外激光探测 C₂H₂ 分子 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1$) 转动角动量布居、转移及弛豫原理示意图

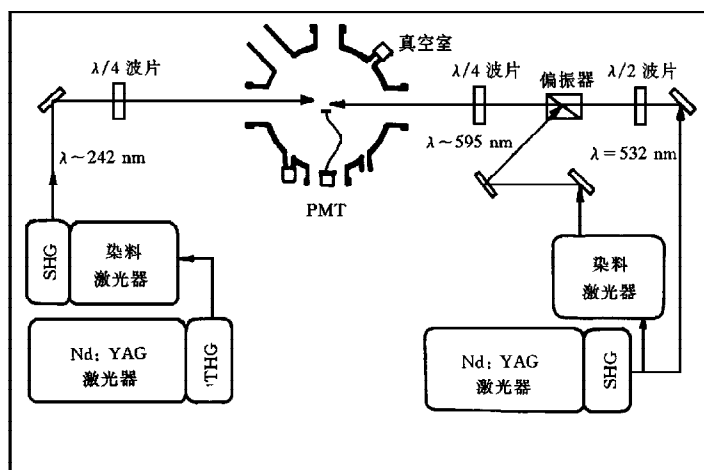


图2 相干受激 Raman 抽运, 紫外激光探测 C_2H_2 分子 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu_2''=1$) 转动角动量布居、转移及弛豫实验示意图

压可实现在 595 nm 附近的调谐输出. 典型的激光脉冲波长 ~ 595 nm (10 Hz, 50 mJ, $\Delta\nu = 0.04$ cm^{-1} , 8 ns) 作为 Raman 抽运的 Stokes 光. 两束 Raman 抽运光反向圆偏振是这样实现的: 先让 $\lambda = 532$ nm 光经 $\lambda/2$ 波片, 使它与实验室平面平行偏振, 同时与另一束 Stokes 光 $\lambda \approx 595$ nm (垂直实验平面线偏振) 通过格兰偏振器, 使两束抽运光完全互相垂直偏振. 之后同时经过一个 $\lambda/4$ 波片使两束 Raman 抽运光反向圆偏振. 再经一透镜 L_1 ($f = 500$ mm) 同时被聚焦到样品室. 波长为 $\lambda = 532$ nm 和 $\lambda \approx 595$ nm 两束光的焦点直径分别为 40 μm 和 100 μm . 在 Raman 光的抽运下, C_2H_2 分子的电子基态的单一转动态 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu_2''=1$) 选择性地激励, 产生角动量各向异性布居. 另一束探测激光是由一台种子源抽运的 Q 开关运转的 Nd:YAG (spectra-physics Quanta-Ray Typ. GCR-230) 激光器经三倍频输出, 抽运一台染料激光器, 该染料激光由振荡级和二级放大, 采用 Coumarin 102 + 甲醇溶液运转在 430—490 nm 范围光谱区, 并经一 $\beta-BaB_2O_4$ (BBO) 晶体倍频产生波长为 215—245 nm (10 Hz, 1 mJ, $\Delta\nu = 0.04$ cm^{-1} , 8 ns) 的可调紫外探测激光, 让它通过 $\lambda/4$ 波片, 调节该波片的偏转角, 使它成为左旋或右旋圆偏振光, 再经 $f = 500$ mm 的透镜 L_2 与两束 Raman 抽运光反向并在样品室中心相交, 其焦点直径为 300 μm . 它与 Raman 光之间的夹角为 0.3° , 用于激励 C_2H_2 分子的 \tilde{A}^1A_u ($\nu_3' = 1, J'$) $\leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ($\nu_2'' = 1, J''$) 的跃迁, 从而产生可探测的荧光. Raman 抽运光与紫外探测激光之间的延迟时间由电子系统控制变化. 样品室是一个直径为 50 cm 的不锈钢制圆柱真空室, 一般真空度为 5×10^{-2} mPa. C_2H_2 样品纯度为 99.6% (Messer Griesheim 公司), 实验前经一液氮甲醇混合液 (170 K) 冷浴, 以凝聚含量约为 1% 作为 C_2H_2 分子稳定剂的丙酮及其他不纯物. 气体样品的压力由一电容式压力计 (MKS Baraton 145 BHS-1) 及离心转子式压力计 MKS SRG II 测量, 精度优于 0.5%, 紫外激光诱导的荧光信号由光电倍增管 (EMI 9804 QB) 探测. 光电倍增管前放置二片滤光片 (Schott UG11 和 Schott WG295), 以便有效地抑制激光杂散光, 荧光信号

范围为 $295 \leq \lambda \leq 375$ nm. 荧光信号经放大, 在示波器 Tektronics TDS 220 积分并记录在 PC 机待后处理.

3 实验结果

3.1 角动量 (J , M_J) 定向布居 ($A_0^{(1)}$, orientation) 与探测

Raman 抽运光和 Stokes 激光反向圆偏振, 而让 Stokes 光调谐运转在 C_2H_2 分子电子基态 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu_2=1$, S(J'') 支(或 O(J''), Q(J'') 支) 频率线上, 紫外探测激光调谐在 \tilde{A}^1A_u $\nu_3=1$, R(J') 支或 P(J') 支频率线, 并通过 $\lambda/4$ 波片置于不同的偏转角 α 达到左旋和右旋圆偏振光. 在一定的样品压力下(典型值为 100 mTorr 至 400 mTorr), 改变 Raman 抽运光与探测光之间的延迟时间(典型的值为 0—150 ns), 即可获得时间分辨的荧光信号, 图 3 示出了 C_2H_2 分子压力为 200 mTorr、两束反向圆偏振激光受激 Raman 抽运, 其中 Stokes 光调谐在 $\nu_2=1$, $J''=12$, S(10) 支; 左、右旋圆偏振紫外探测光分别调谐在 $\nu_3=1$, $J'=13$, R(12) 支(图 3(a)) 和 $\nu_3=1$, $J'=11$, P(12) 支(图 3(b)) 时的时间分辨荧光信号图.

由于 C_2H_2 分子是无固有偶极矩的线性分子, 在激光电场作用下, 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^[16]

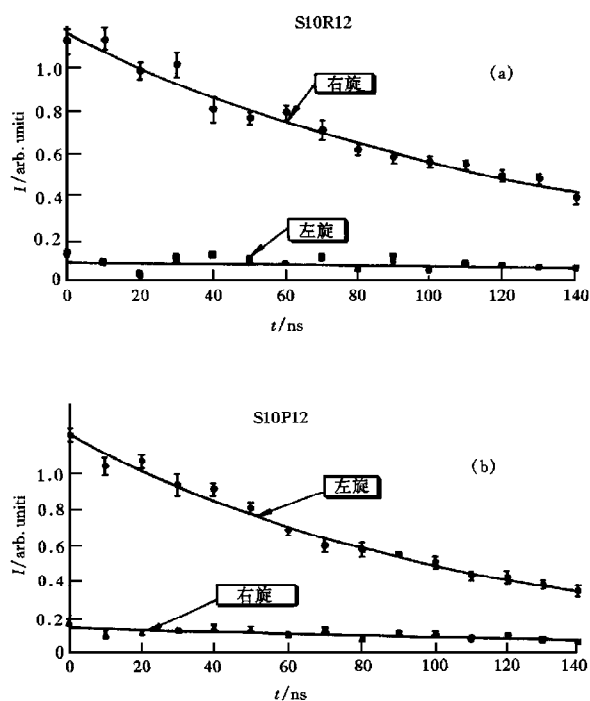


图 3 激光受激 Raman 抽运, Stokes 光调谐在 $\nu_2=1$, $J''=12$, S(10) 支 (a) 左、右旋圆偏振 UV 探测光调谐在 $\nu_3=1$, $J'=13$, R(12) 支; (b) 探测光调谐在 $\nu_3=1$, $J'=11$, P(12) 支的时间分辨荧光信号图

$$P^{P,R} = \frac{I_l^{P,R} - I_r^{P,R}}{I_l^{P,R} + I_r^{P,R}} \quad (1)$$

其中 $I_l^{P,R}$, $I_r^{P,R}$ 为荧光强度, 下标 l 和 r 分别表示探测光为左旋或右旋圆偏振, 上标 P, R 表示探测光分别调谐在 P 支或 R 支频率.

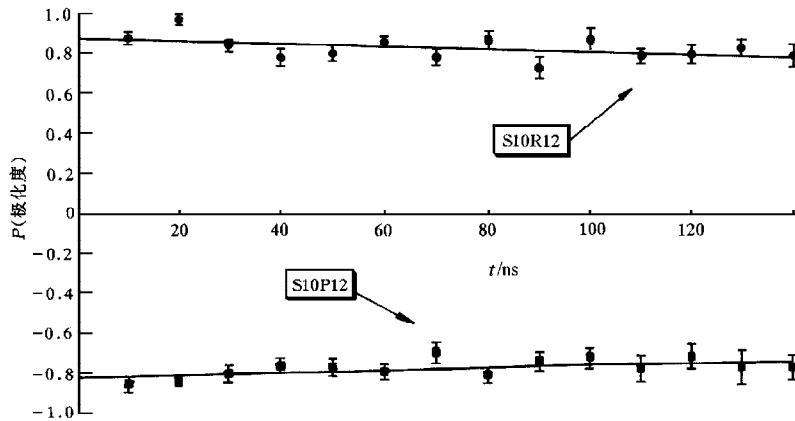


图 4 C_2H_2 分子制备在 $v_2''=1, J''=12, S(10)$ 支, 探测光分别调谐在 $v_3'=1, J'=13, R(12)$ 支和 $v_3'=1, J'=11, P(12)$ 支, 极化度 P 随延迟时间 t 的关系

由图 3 实验结果, 利用(1)式, 可得出 C_2H_2 分子在上述激励条件下极化度 P 随延迟时间 t 的变化规律见图 4. 将 P 外推至 $t=0$, 即可得到 Raman 激励在 $t=0$ 时, 所制备的 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''=12)$ 的极化度.

由光电倍增管接收到的荧光信号是 $v_3'=1, J'$ 自发辐射 P, Q, R 支的总和

$$I = S_{j_e, j_f=j_{e-1}} I^P + S_{j_e, j_f=j_e} I^Q + S_{j_e, j_f=j_{e+1}} I^R, \quad (2)$$

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 Hönl-London 因子. 该荧光强度还可通过下述公式计算^[17]:

$$I = SC \Sigma A_q^{(K)} \Sigma_q (K_a, K_d, K, 0, \Omega) b^{(K)}(j_i) h(K_a, K_d, K, J_i, J_e, J_f). \quad (3)$$

式中 S ——Hönl-London 因子, C ——探测常数, $A_q^{(k)}$ 即为准直因子—— $A_0^{(0)} A_0^{(1)} A_0^{(2)} \dots$, $\Sigma_q (K_a, K_d, K, 0, \Omega)$ 为极化张量, K_a, K_d 分别为激发与探测光子的多极矩, $K = K_a + K_d$, Ω ——相对于 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 为初态、中间态和终态 j 量子数(本实验制备与探测系统为柱面坐标条件下 $q=0$)用准直因子表示测得激光诱导荧光强度 I , 如 P 支

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

$$I_l^P = (a_l^P A_0^{(0)} + b_l^P A_0^{(1)} + c_l^P A_0^{(2)} + d_l^P A_0^{(3)} + e_l^P A_0^{(4)}) \sigma(J_i, \nu''), \quad (5)$$

式中 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

$$a^P = a_r^P = a_l^P, \quad b^P = b_r^P = -b_l^P, \quad c^P = c_r^P = c_l^P, \quad d^P = d_r^P = -d_l^P, \quad e^P = e_r^P = e_l^P \quad (6)$$

式中 $\sigma(J_i, \nu'')$ 为分子布居数, 对 R 支具有类似的表示式. 在忽略 $A_0^{(3)} A_0^{(4)}$ 小量情况下^[16] 利用(1)式及 I^P, I^R 表示式, 最后得到

$$A_0^{(1)} = \frac{P^P P^R (a^R c^P - a^P c^R)}{P^P c^P b^R - P^R c^R b^P} \quad (7)$$

利用实验得到的 P^P, P^R 值及由(3), (4), (5)式得到的 a, b, c 值即可求出 $A_0^{(1)}$ (orientation), 实验得出 C₂H₂ ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2''=1, J''=4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$) 的 $A_0^{(1)}$ 值如表 1 所示.

表 1 实验测定的 C₂H₂ ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2''=1, J''$) 定向布居值 $A_0^{(1)}$

J	orientation $A_0^{(1)}$	J	Orientation $A_0^{(1)}$
4	0.80 ± 0.15	10	0.71 ± 0.17
7	0.78 ± 0.20	11	0.73 ± 0.11
8	0.74 ± 0.14	12	0.74 ± 0.15
9	0.73 ± 0.19	13	0.73 ± 0.15

3.2 角动量 $|J, M_J\rangle$ 定向布居 $A_0^{(1)}$ 的弛豫

从图 3, 4 可见, 随着延迟时间 t 的增加, 分子角动量定向布居 $|J, M_J\rangle A_0^{(1)}$ 由于分子碰撞弛豫, 逐渐趋向平衡. 测量了一系列的 $A_0^{(1)}$ 弛豫曲线, 在所测压力范围内弛豫速率变化约为 5—6 倍. 图 5 给出了不同压力下制备在 $\nu_2''=1, J''=8, S(6)$ 支; 探测在 $\nu_3'=1, J'=9, R(8)$ 支 $A_0^{(1)}$ 弛豫速率随压力的关系图. 图 5 的 Stern-Volmer 图拟合得到的斜率, 即为 $\nu_2''=1, J''=8$ 时的 $A_0^{(1)}$ 弛豫速率常数 K , 在能测定的所有转动能级 J'' Stern-Volmer 图在标准误差范围内均可外推至 0. 利用公式 $\langle \sigma \rangle$ ^[15]

$$\langle \sigma \rangle = K \sqrt{\frac{\pi \mu}{8 K_B T}} \quad (8)$$

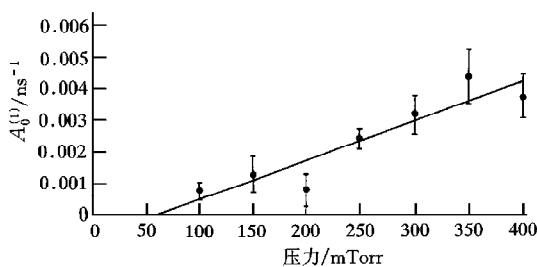


图 5 C₂H₂ 分子制备在 $\nu_2''=1, J''=8, S(6)$ 支, 探测在 $\nu_3'=1, J'=9, R(8)$ 支时, $A_0^{(1)}$ 弛豫速率与 C₂H₂ 压力关系图

可算出室温下 C_2H_2 的 $A_0^{(1)}$ 自碰撞截面. 其中 K 为 $A_0^{(1)}$ 碰撞弛豫速率常数, K_B 为 Boltzmann 常数, T 绝对温度, μ 为分子约化质量.

表 2 给出了不同 J'' 值的 $A_0^{(1)}$ 弛豫速率常数和碰撞截面.

表 2 $A_0^{(1)}$ 的碰撞弛豫速率常数及它的碰撞截面(室温)

制备支	探测支	$K/(\mu s \cdot Torr)^{-1}$	$\langle \sigma \rangle / \text{Å}^2$	制备支	探测支	$K/(\mu s \cdot Torr)^{-1}$	$\langle \sigma \rangle / \text{Å}^2$ *
S(2)	P(4)	9.2 ± 1.8	40.8 ± 8.2	S(9)	P(11)	9.4 ± 4.7	42.0 ± 20.9
S(2)	R(4)	19.1 ± 5.9	44.2 ± 9.7	S(9)	R(11)	9.1 ± 1.3	40.2 ± 5.7
S(5)	P(7)	7.8 ± 1.5	34.9 ± 6.5	S(10)	P(12)	12.1 ± 2.2	53.8 ± 9.6
S(5)	R(7)	8.9 ± 2.3	39.0 ± 10.4	S(10)	R(12)	6.5 ± 1.1	28.8 ± 13.5
S(7)	P(9)	7.9 ± 2.3	35.3 ± 10.4	S(11)	P(13)	4.7 ± 0.6	20.7 ± 2.8
S(7)	R(9)	6.1 ± 2.6	27.1 ± 11.8	S(11)	R(13)	3.9 ± 0.9	17.2 ± 3.9
S(8)	P(10)	6.8 ± 2.8	30.2 ± 12.3				
S(8)	R(10)	12.7 ± 1.6	56.4 ± 7.1				

* 1 Torr = 133.32 Pa, 1 编 = 0.1 nm.

3.3 角动量 $|J, M_J\rangle$ 定向布居 $A_0^{(1)}$ 的转移

Raman 探测光的 Stokes 光调谐在 C_2H_2 ($\nu_2'' = 1, J''$) 某一跃迁频率线上, 例如 S(7), $J'' = 9$, 紫外探测激光调至 R 支(或 P 支)即 R(13), R(11), R(7), R(5), ... 获得的荧光信号, 就包含了从 $\nu_2'' = 1, J'' = 9$ 激励初始态向邻近的 $\nu_2'' = 1, J'' = 13, 11, 7, 5, \dots$ 转移的全部信息. 利用左、右旋圆偏振探测光与上述相同的实验测量及处理方法, 即可得到 $\nu_2'' = 1, J'' = 9$ 的角动量定向布居 $A_0^{(1)}$ 转移结果. 图 6 给出了典型的 C_2H_2 压力 200 mTorr 下, 制备 $\nu_2'' = 1, J'' = 9, S(7)$ 支, 探测 $\nu_3'' = 1, J'' = 8, R(7)$ 支, 即 $\nu_2'' = 1, J'' = 9$ 向 $J'' = 7$ 转移时荧光信号随 t 变化的实验结果. 表 3 首次给出了从实验上得到的 C_2H_2 ($\nu_2'' = 1, J''$) $A_0^{(1)}$ 从初始激励态 J_i'' 向其他 J_f'' 转移的测量值.

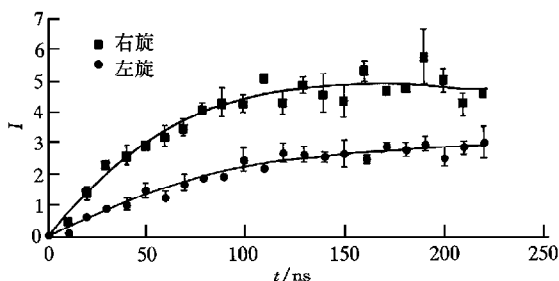


图 6 C_2H_2 分子压力 200 mTorr, 制备 $\nu_2'' = 1, J'' = 9, S(7)$ 支, 探测 $\nu_3'' = 1, J'' = 8, R(7)$ ($J'' = 9 \rightarrow J'' = 7$ 转移) 荧光强度与 t 关系图

表 3 $A_0^{(1)}$ 的碰撞转移实验值

$J_i \rightarrow J_f$	ΔJ	$A_0^{(1)}$ (初态)	$A_0^{(1)}$ (终态)	$J_i \rightarrow J_f$	ΔJ	$A_0^{(1)}$ (初态)	$A_0^{(1)}$ (终态)
7→13	+6	0.86±0.20	0.25±0.23	10→12	+2	0.71±0.16	0.26±0.08
7→11	+4		0.30±0.11	10→8	-2		0.29±0.06
7→9	+2		0.43±0.14	12→14	+2	0.76±0.16	0.37±0.09
7→5	-2		0.42±0.13	12→10	-2		0.39±0.07
7→3	-4		0.25±0.15	12→8	-4		0.28±0.09
8→10	+2	0.74±0.15	0.25±0.12	12→6	-6		0.26±0.07
8→6	-2		0.29±0.10	13→19	+6	0.73±0.15	0.23±0.20
9→13	+4	0.76±0.20	0.27±0.10	13→17	+4		0.40±0.20
9→11	+2		0.48±0.14	13→15	+2		0.71±0.22
9→7	-2		0.45±0.14	13→11	-2		0.54±0.15
9→5	-4		0.28±0.11	13→9	-4		0.30±0.14
9→3	-6		0.13±0.12	13→7	-6		0.28±0.18

4 讨 论

4.1 $A_0^{(1)}$ 实验值与理论计算值的比较

实验确定的 $A_0^{(1)}$ 值, 可通过理论计算进行比较. 对于固定的实验坐标 Z 轴, 其单一量子态 $|J, M_J\rangle$ 的 $A_0^{(1)}$ 为^[17]

$$A_0^{(1)} = \langle J \left| \frac{J_Z}{J} \right| J \rangle = \sum_m \frac{m}{\sqrt{J(J+1)}} \frac{\sigma}{\sum_m \sigma(J, m')} \quad (-1 \leq A_0^{(1)} \leq +1). \quad (9)$$

J, m 分别为角动量量子数和磁子数, $\sigma(J, m)$ 是在 $|J, M_J\rangle$ 量子态的布居数.

在反向圆偏振激光受激 Raman 抽运条件下, σ 可写成^[18]

$$\sigma(J', m') = \left| L_m^{(J)} M_m^{(J)} [(2J''+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J'' & J' & J \\ -m'' & m' & -m \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J'' & J' & J \\ -K'' & +K' & -K \end{pmatrix} \right|^2. \quad (10)$$

其中 J'', J' 分别代表初态与终态, J, m, K 相应于 Raman 跃迁过程中的每个量子数变化. $L_m^{(J)}$ 是取决于 Raman 激励中光谱分支和两束 Raman 的偏振态的几何因子, $M_m^{(J)}$ 是与初态与终态波函数对称性及 Raman 激励的光谱分支有关因子.

利用(9), (10)两式计算得到的受激 Raman 激励 C_2H_2 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $v_1''=1$) O, Q, S 支的 $A_0^{(1)}$ 值与转动量子数 J 之间关系示于图 7, 实验确定的 $v_2''=1$, S 支 $J''=4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ 之 $A_0^{(1)}$ 与理论值比较于图 8, 二者符合程度相当好, 这表明 C_2H_2 分子在圆偏振

Raman 激光激励下,可以选择性地制备不同转动量子数 J 的 $|J, M_J\rangle$ 布居, $A_0^{(1)}$ 的平均值 ≈ 0.76 说明这种激励条件下, C_2H_2 分子的转动角动量矢量在 Z 轴方向的布居占优势.

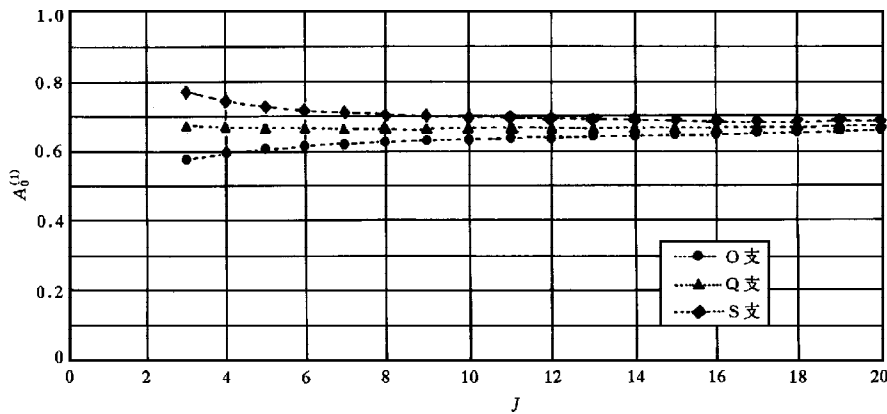


图 7 $A_0^{(1)}$ 与 J 之间理论计算关系图

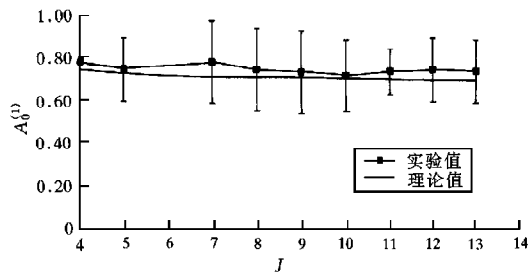


图 8 实验确定的 C_2H_2 分子 $v_2''=1$, 制备于 S 支, $A_0^{(1)}$ - J 关系图

4.2 $A_0^{(1)}$ 与 AC 斯塔克效应的一致性

实验中发现,当 Raman 抽运光中 Stokes 激光频率通过振荡级微调室 N_2 压力变化调谐时,在通过 Raman 共振区时得到的激光诱导荧光信号线型发生非对称加宽,人们称为 AC 斯塔克加宽.并当 Raman 抽运光中二束激光中任一束,例如波长为 532 nm 的抽运光能量增加时,AC 斯塔克效应明显增强,非对称效应变大(见图 9).这是由于 C_2H_2 分子是一个对称线性分子,一级斯塔克效应平均为零.但在激光电场达到一定强度时,原来简并的 J'' 能级可分裂为 $M=J''+1$ 个子能级即: $M=J'', \pm(J''-1), \dots, 0$, M 为磁量子数.因为 Raman 抽运是一个双光子过程,在抽运激光为圆偏振情况下, M 的选择定则为 $\Delta M = \pm 2$,不同的 M 具有不同的布居数;加上激光电场作用是非均匀的,因此,得到的 Raman 光谱线型是非对称加宽.

下面通过理论计算,对这种非对称加宽的 AC 斯塔克效应作进一步讨论.利用文献 [19] 给出的斯塔克分裂位置 Ω ,

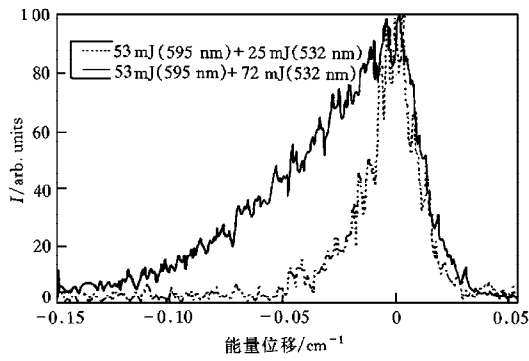


图9 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''=3)$ AC斯塔克加宽荧光信号

$$\Omega_{m-2, m} = \frac{|E_+^l| \theta}{12 \hbar} [-c(j_i) - 12(2j_i - 1) + 12m(2j_i + 2m - 1)],$$

其中

$$\begin{aligned} \theta &= (r_{11} - r_{\perp}) [(2j_i - 1)(2j_i + 3)(2j_i + 7)]^{-1}, \\ c(j_i) &= j_i(j_i + 1)(2j_i + 7) - (j_i + 2)(j_i + 3)(2j_i - 1) \end{aligned} \quad (11)$$

及 m -斯塔克分量的线型增益 S ,

$$S = -\frac{m |E_+^l|^2 E^S}{5(\Delta - \Omega_{m-2, m} - c/\tau)} \begin{pmatrix} j_i + 2 & j_i & 2 \\ m - 2 & -m & 2 \end{pmatrix}^2, \quad (12)$$

对 C_2H_2 分子 Σ_g^+ $v_2''=1$ 态以 $J''=3$ 为例, 计算了它的不同 m 值的布居数(见图 10(b)).

理论计算与实验得到的斯塔克荧光信号十分符合. 图 10(a)中“……”线为计算拟合曲线. 对 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1)$ $J''=4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$ 计算均与上述情况类似. 对于 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, v_2''=1, J''=3)$ 制备 S(1), 探测 R(3) 实验得到的 $A_0^{(1)}=0.75$ (角动量倾向于 Z 轴分量占优势) 与上述理论计算表明在该激励条件下, $M=3$ 布居占优势(90%)二者相符, 即 J 的定向布居 $A_0^{(1)}$ 与激光电场作用下, 由于 M_J 的布居不同, 产生 AC 斯塔克加宽在本质上是一致的.

4.3 $A_0^{(1)}$ 转移与 ΔJ 之间的关系

表 3 给出了 Raman 激励 C_2H_2 初始态 $v_2''=1, J''$ 的 $A_0^{(1)}$ 向邻近转动态碰撞转移的结果, 可以测到的荧光信号只能达到 $|\Delta J|=6, |\Delta J|>6$ 的荧光信号太弱. 从几何上分析由于 $A_0^{(1)}$ 等于角动量矢量与实验室坐标 Z 轴夹角 θ 的余弦, $A_0^{(1)} = \langle m \rangle / \sqrt{J(J+1)} = \cos \theta^{[20]}$ 实验测出的初始激励态 ($J''=7, 8, 9, 10, 12, 13$) 的 $A_0^{(1)}$ 向其邻近 J'' 转移的 $A_0^{(1)}$ 分数列于表 4, $A_0^{(1)}$ 转移分数与 ΔJ 关系见图 11.

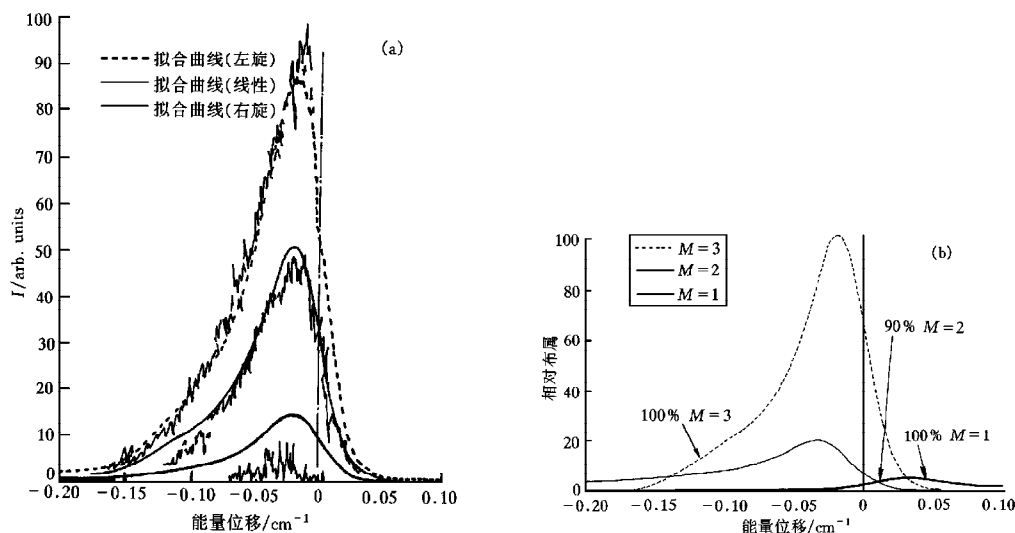


图 10 (a) $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+, v_2=1, J''=3)$ 制备 $\text{S}(1)$, 探测 $\text{P}(3)$ 荧光信号; (b) 理论计算 m 的相对布居, 在 $(J'=3, mj'=3)$ 态可在无扰动位置 90% 布居

表 4 激励态 J'' 的 $A_0^{(1)}$ 向其他 J'' 转移的 $A_0^{(1)}$ 分数

ΔJ	$J''=7$	$J''=8$	$J''=9$	$J''=10$	$J''=12$	$J''=13$
6			0.17			0.31
4	0.31		0.37			0.54
2	0.51	0.33	0.60	0.38	0.49	0.97
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
-2	0.53	0.40	0.64	0.42	0.43	0.73
-4	0.37		0.36		0.36	0.40
-6	0.31				0.34	0.38

利用一个 Lorentzian(洛伦兹)函数 $P(|\Delta J|) = \langle |\Delta J| \rangle^2 / (|\Delta J|^2 + \langle |\Delta J| \rangle^2)$ 来描述, 当 $\langle |\Delta J| \rangle$ 为 3.2 时, 曲线能很好拟合实验值, 而能级差定律不能拟合这些实验值, 因为能级差是非对称的, 而 ΔJ 是非常对称的, 即 $A_1^{(0)}$ 转移与 ΔJ 密切相关. 从实验中发现 $A_0^{(1)}$ 的变化可以为 $|\Delta m| = 1, 2, \dots < J$, 即在碰撞中对 ΔM 的限制不很严格, 这在文献[21]也观察到类似现象与结论.

4.4 $A_0^{(1)}$ 弛豫与转动态布居弛豫的比较

实验得到的激励态 $A_0^{(1)}$ 弛豫大约为激励态消布居的 $1/5^{[15]}$, 图 12 为激励 $v_2=1, J''=9, A_0^{(1)}$ 随延迟时间 t 的弛豫情况, 指数拟合的速率为 $1.5 \pm 0.2 \mu\text{s}^{-1}$, 在相同实验条件下, 相应的转动布居碰撞弛豫速率为 $7.4 \pm 0.2 \mu\text{s}^{-1}$, 这是因为转动激励态可通过碰撞经不同通道(转动与振动)进行能量转移而消布居. 而角动量定向布居 $A_0^{(1)}$ 通过碰撞从

m_j' 转动到另一个 m_j , m 分布仍是保持各向异性, 加上定向分子转动由于进动而比较稳定, 因此需要较长的时间 m 才能从各向异性到各向同性分布. $A_0^{(1)}$ 与极化度密切相关,

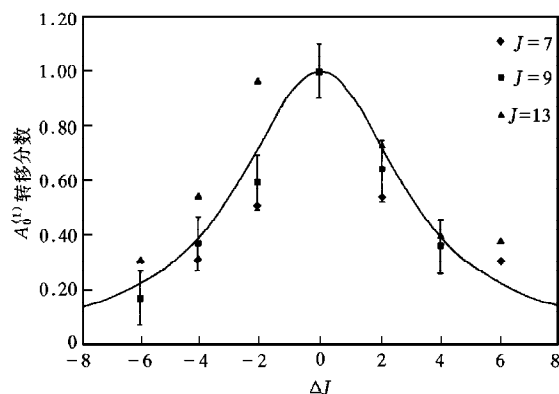


图 11 $A_0^{(1)}$ 转移分数与 ΔJ 关系图

它必须测量 I_1 , I_r 两个强度, 随着测量时间的增加, 原来激励态的布居逐步消布居, 因此所探测到的荧光信号减少, 噪声增大, 图 12 实验点随 t 增加而分散就表明了这一点. 实验结果也表明, 随 J 增加, $A_0^{(1)}$ 弛豫速率有所下降, 这种倾向在 C_2H_2 和 N_2 受激 Raman 抽运中定位布居 $A_0^{(2)}$ 有相似的结果^[16, 22].

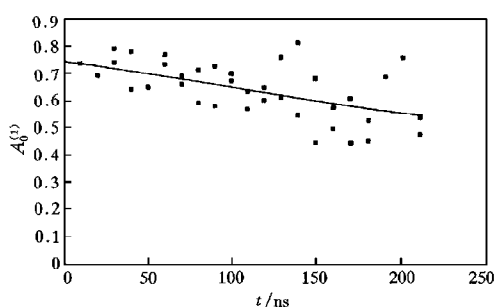
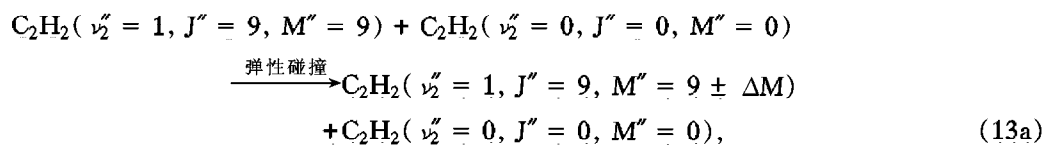


图 12 受激 Raman 激励 C_2H_2 ($\nu_2''=1, J''=9$) 时, $A_0^{(1)}$ 随延迟时间 t 的弛豫图

4.5 $A_0^{(1)}$ 转移的通道分析

在 C_2H_2 分子碰撞过程中, 初始激励转动态向邻近转动态转移, 只有 $\Delta J=0, \pm 2, \pm 4, \dots$ 转动态之间可发生能量转移, 这是由于 C_2H_2 分子转动态的对称性所决定^[23], 与 C_2H_2 分子正向与反向核自旋交换比较困难是一致的. 由于振动态间的能量转移比转动态能量转移要大几个数量级^[11], 在分析时可忽略各振动态间的能量转移. 因此, 在实验 $C_2H_2-C_2H_2$ 碰撞过程中分子转动态的定向布居磁量子数 m 转移具有以下几种可能的途径(以 $\nu_2''=1, J''=9, M''=9$, Raman 受激抽运为例):



$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{array}{l} \text{非弹性碰撞} \\ \rightarrow \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 1, J'' = 9 + \Delta J, M'' = 9 \pm \Delta M) \\ + \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 0, J'' = 0, M'' = 0) - \Delta E, \end{array} \quad (13b) \\
 & \left. \right\} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 1, J'' = 9 + \Delta J, M'' = 9 \pm \Delta M) \\ + \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 0, J'' = \Delta J, M'' = 0) + \Delta E, \end{array} \quad (13c) \\
 & \left. \right\} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 1, J'' = 0, M'' = 9 \pm \Delta M) \\ + \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 0, J'' = 9, M'' = 0) + \Delta E, \end{array} \quad (13d)
 \end{aligned}$$

$$|\Delta m| = 1, 2, 3, 4, \dots \ll J.$$

(13a)式是激励分子与基态 C_2H_2 分子的弹性碰撞,它只改变 M'' ,没有能量交换。

(13b)式是激励分子与基态 C_2H_2 分子的非弹性碰撞, $J''=9$ 向 $J''=7, 5, 3$ 碰撞转移及 $J''=11, 13$ 转移,在 $\Delta E \leq KT$,属于近共振 R-R 转移,同时 M 也发生转移,即在实验中得到的 $A_0^{(1)}$ 转移(表 3),当 $(\nu_2''=1, J''=9)$ 向 $(\nu_2''=1, J'' \geq 15)$ 转移时 $\Delta E > KT$,在实验分子间碰撞数 < 1 条件下,这种多量子能量转移可忽略不计。(13c)式是热平衡 C_2H_2 基态分子与激励态 C_2H_2 分子转动量子数交换,在实验条件下,(13b, 13c)无法分辨,(13d)式为两个 C_2H_2 分子转动量子数交换,只有在纯 $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ 碰撞条件下,才有可能.并应指出 Δm 的变化是通过 $|\Delta m|=1$ 来达到的,因为 C_2H_2 分子间碰撞时分子间 H 桥结合力约为 $0.1 \text{ eV}^{[24]}$,它大于分子间平均碰撞能(0.025 eV),因此,两个分子相碰撞以后,存在一种所谓“软碰撞”其间可发生 $|\Delta m|=1$ 的串级变化,从而完成 $|\Delta m|=2, 3, 4, 5, \dots < J$ 的转移.这种 Δm 串级改变在文献[16]研究 C_2H_2 分子定位分布 $A_0^{(2)}$ 转移中有更为详细的描述。

上述研究表明在圆偏振光 Raman 抽运下, C_2H_2 分子电子基态 ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2''=1, J''$) 可通过 S, O, Q 支被激励,且可获得角动量 J 明显的空间定向分布, $A_0^{(1)}$ 平均值为 $0.7-0.8$,这可为进一步研究角动量空间分布与化学反应的立体效应关系提供有力的工具,这种分子角动量的空间异性分布为更深入研究分子碰撞动力学及化学反应势能面是十分有用的。

- [1] H. J. Coesch and A. Remscheid, *J. Chem. Phys.*, **93**(7)(1990), 4779.
- [2] H. O. Hoyama, R. Midonikawa, T. Kasai, *J. Phys. Chem.*, **A101**(1997), 7463.
- [3] R. E. Dipaolo, J. O. Tocho, *Chem. Phys.*, **206**(1996), 375.
- [4] A. Lubert, G. Rotzoll, F. Gunther, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 5174.
- [5] Stolte, S. Ber. Bunsen-Ges., *Phys. Chem.*, **86**(1986), 413.
- [6] A. J. McCaffery, K. L. Reid, B. J. Whitaker, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2085.
- [7] M. S. De Vries, V. I. Srdanov, C. P. Hanrahan, R. M. Martin, *J. Chem. Phys.* **86**(1987), 2653.
- [8] H. Offmeister, M., Schleysing, R., Loesch, H. J., *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 5441.
- [9] J. T. Hougen and J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.*, **43**(1965), 298.
- [10] J. K. G. Watson, M. Herman, J. C. Van Craen and R. Colin, *J. Mol. Spectroscopy*, **95**(1982), 101.
- [11] J. Hager, W. Krieger, T. Roegg and H. Walther, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 2859.
- [12] J. C. Stephenson, J. A. Blazy and D. S. King, *Chem. Phys.*, **85**(1984), 31.
- [13] G. J. Schere, Y. Cher, R. L. Redington, J. L. Kinsey and R. W. Field, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 6315.
- [14] W. B. Gao, R. Dopyeide, H. Zacharias, *Acta Physica Sinica*, **41**(1992), 400(in Chinese).

- [15] R. Dopyeide, W. Cronrath and H. Zacharias, *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 5804.
 [16] J. B. Halpern, R. Dopheide, H. Zacharias, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995) 13611.
 [17] C. H. Greene, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 6741.
 [18] S. H. Lin, Y. Fujimura, J. Neusser and E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, Orlando, 1985.
 [19] Yu. A. Llinskii and V. D. Taranukhin, *Sov. J. Quant. Electron.*, **4** (7) (1975), 828.
 [20] S. R. Jeyes, A. J. McCaffery, M. D. Rowe, *Mol. Phys.*, **36**(1978), 845.
 [21] R. Clark, A. McCaffery, *J. Mol. Phys.*, **35**(1978), 617.
 [22] G. O. Sitz and R. L. Farrow, *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 4682.
 [23] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1950), p. 133—134.
 [24] Charles Kittel, *Introduction to solid state Physics*, 6th Edition, John Wiley & sons, Inc. New York, (1986), p. 101

THE ANGULAR MOMENTUM ORIENTATION OF C_2H_2 2^1 AND ITS COLLISIONAL DECAY AND TRANSFER *

GAO WEN-BING

(Hangzhou Institute of Electronics Engineering, Hangzhou 310037)

A. D. RUDERT J. MARTIN H. ZACHARIAS

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

J. B. HALPERN

(Chemistry, Howard University, Washington DC 20059 USA)

(Received 13 July 1998; revised manuscript received 31 August 1998)

ABSTRACT

The rotational angular momentum orientation of acetylene in vibrationally excited discrete rotational states ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu_2' = 1, J''$) has been selectively prepared by circularly polarized laser stimulated Raman pumping. From the induced fluorescence by a circularly polarized UV laser, $\tilde{A}^1A_u(\nu_3' = 1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(\nu_2' = 1)$, the orientation of $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2' = 1, J'' = 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13)$ is measured for the first time. The decay rate constants and transfer of the orientation from the initial excited level to neighboring rotational states have been extracted.

PACC: 4260; 4265C; 3450L

* Project supported by the Deutsche Forschungs Gemeinschaft Foundation (Grant No. Za 110/17).