

C₂H₂ 分子($\tilde{X}^1 \sum_g^+$, $\nu_2'' = 1, J''$)态 m_j 定向布居 及光学 AC Stark 效应*

高文斌

(杭州电子工业学院, 杭州 310037)

Rudert A D Martin J Zacharias H

(Physikalischs Institut, Universitaet Muenster, Wilhelm-klemm Str. 10, 48149 Muenster, BRD)

Halpern J. B.

(Chemistry Depantment, Howard University, Washington DC 20059 USA)

摘要 利用相干受激 Raman 抽运, 选择性地激发 C₂H₂ 分子($\tilde{X}^1 \sum_g^+$, $\nu_2'' = 1, J''$)单一振转态。在 Raman 泵浦与探测激光不同偏振条件下, 获得紫外探测激光诱导的 $\tilde{A}^1 A_u(\nu_3' = 1) \leftarrow \tilde{X}^1 \sum_g^+$ ($\nu_2'' = 1, J''$) 荧光增益光谱, 从而研究了 C₂H₂ 分子单一振转态的光学 AC Stark 效应和 m_j 的定向分布 $A_0^{(1)}$, 利用 Stark 线型加宽数值模型, 从理论上计算得到的 Raman 线型与实验结果进行比较, 二者符合程度相当好。

关键词: 受激 Raman 泵浦, 光学 AC Stark 效应, 角动量定向分布 $A_0^{(1)}$

学科代码: B0307

1 引言

过去二十多年来, 人们一直致力于激光技术和实验手段的改进, 以期在立体化学动力学研究中能选择性地制备反应物的量子态, 并探测产物的不同量子态^[1-2], 至今已能对某些分子的单一电子态、转动态进行鉴别与制备。然而对于单一磁量子态 | J, m_j > 的制备或对这些态的非均匀分布情况的表征研究还相对较少, 而且实验进行比较困难^[3]。为了了解碰撞过程中各种态空间分布变化(电子态、振转态、 m_j 量子态), 达到选择性地制备与探测量子态分布, 控制碰撞反应过程中的量子态布居, 从而进行有效的立体化学动力学研究, 获得更高的化学反应速度与几率。

此外, 在许多非接触干扰激光探测技术中, 诸如等离子体、风洞流场、燃烧等诊断研究中, 一类有效的探测方法就是受激 Raman 增益光谱(RGRS), 相干 Stokes Raman(或反 Stokes)CSRS(CARS)等技术^[4-7]。在这类技术中, 所产生的光谱信号线型直接与探测的参数(压力、温

1998-08-10 收到初稿 1998-12-22 收到修改稿。联系人: 高文斌。 *DAAD 王宽诚教学基金会科研资助, 在德国明斯特大学合作研究

度、速度等)有关。因此研究考虑光学 AC Stark 效应对这类 Raman 光谱线型的影响,对提高诊断测量精度,发展这类测量技术具有十分重要的意义^[8-9]。

C_2H_2 分子是非饱和碳氢化合物燃烧过程中的中间产物,加上该分子的光谱具有独特的性质,因此在许多化学与科学领域中,它是一个简单而重要的典型多原子分子之一^[10]。本文利用相干受激 Raman 抽运方法,选择性地激活了 C_2H_2 分子电子基态中的 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, $C=C$ 伸展键的单一转动态,利用紫外激光诱导荧光技术获得 $\tilde{A}^1A_u(\nu'_3 = 1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(\nu''_2 = 1)$ 的受激 Raman 增益光谱。在 Raman 泵浦与探测激光线性、圆偏振不同情况下,研究了该分子 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 、 $\nu''_2 = 1$, $C=C$ 单一转动态的 m_J 定向分布与光学 AC Stark 效应,并利用 Stark 线型加宽数学模型进行理论计算。计算得到的 Raman 线型与实验结果相比较,二者在谱线位移、宽度及幅值等方面都相当符合。实验表明在低 J 值时可有效控制 $|J, m_J\rangle$ 的制备,这对今后开展有效的立体化学反应研究提供了有效的实验与理论分析手段。

2 实验部分

对一些分子产生有效而稳定的高分辨受激 Raman 抽运,主要取决于泵浦激光束的强度与质量。过去的几年固体 Nd: YAG 激光有了明显的改善,单个脉冲已可输出大于 1 焦耳的能量。利用一个稳频连续光二极激光作为种子源(Seeder),使 Nd: YAG 激光输出的线宽 $<0.003\text{cm}^{-1}$,激光的空间与时间接近高斯线型分布,它可用于高分辨地激发制备一些分子的振转动态。本文采用两个反向圆偏振激光的受激 Raman 泵浦方法制备研究 $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'')$ 态,并用紫外激光诱导荧光进行探测,荧光信号由光电倍增管接收、放大,经示波器积分,在 PC 计算机存储进行数据处理。其实验装置及过程将于另文发表。

3 实验结果

3.1 角动量 J 的定向分布 $A_o^{(1)}$ (Orientation)

C_2H_2 分子是一个无固有偶极矩的线性分子,但在激发电场作用下,分子内部电子分布发生变化,从而诱导产生偶极矩、四极矩等。在泵浦光与探测光线偏振条件下,分子极化度 P 由下式计算

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

其中 I_{\parallel} 、 I_{\perp} 分别为探测光平行、垂直于泵浦光时的荧光强度。此时实验只能确定角动量的平行与垂直定位即 $A_o^{(2)}$ (Alignment)。当泵浦光与探测光圆偏振条件下,分子的极化度 P

$$P = \frac{I_{\text{P}}^{\text{R}} - I_{\text{P}}^{\text{r}}}{I_{\text{P}}^{\text{R}} + I_{\text{P}}^{\text{r}}} \quad (2)$$

其中 I_{P} 、 I_{r} 分别表示探测光为左旋、右旋圆偏振光时荧光信号强度。右上角 P、R 表示探测的 P、R 支跃迁,此时可测定角动量 J 的定向分布 $A_o^{(1)}$

$$A_o^{(1)} = \frac{P^{\text{P}}P^{\text{R}}(a^{\text{R}}c^{\text{P}} - a^{\text{P}}c^{\text{R}})}{P^{\text{P}}c^{\text{P}}b^{\text{R}} - P^{\text{R}}c^{\text{R}}b^{\text{P}}} \quad (3)$$

其中 a^{P} 、 b^{P} 、 c^{P} 及 a^{R} 、 b^{R} 、 c^{R} 值可通过

$$I = SC \sum_{K_a K_d K} A_q^{(\kappa)} \varepsilon_q(K_a, K_d, K, 0, \Omega) b^{(\kappa)}(J_i) h(K_a, K_d, K, J_i, J_e, J_f) \quad (4)$$

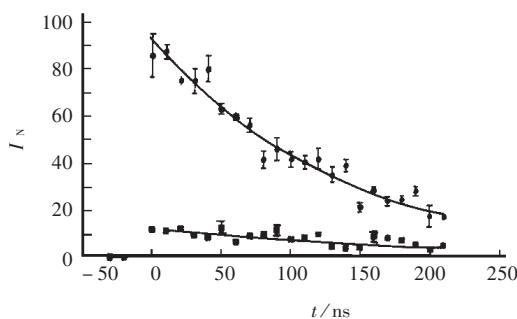


图 1 C_2H_2 分子 ($\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, $J'' = 9$) S (7) 支, 探测 R (9) 支的荧光信号与 t 的关系

Fig. 1 The time-resolved LIF spectrum for the Raman pumping beams selected on S(7)-branch $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'' = 9)$, UV laser is selected on R(9)-branch
 · right circular experimental value
 ■ left circular experimental value —— exponential simulated curve

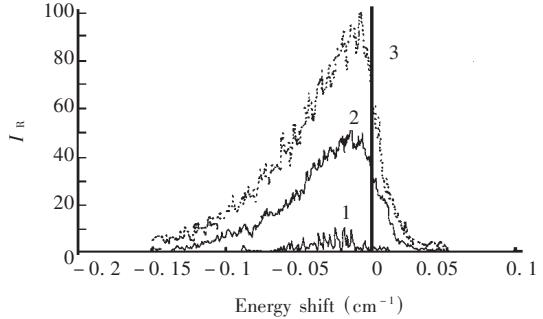


图 2 $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'' = 3)$ S 支, 探测 P 支, 在探测光为不同偏振情况下的 AC Stark 效应

Fig. 2 The AC Stark effect in C_2H_2 ($\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'' = 3$) for the Raman pumping beams selected on S(1)-branch, the probe laser is selected on P(3)-branch.
 1) rightcircular 2) linear 3) leftcircular

计算得出^[11]

其中 S 为能级跃迁的 Honl-London 因子, C 为探测常数, K_a 、 K_d 分别为激发与探测的光子多极动量矩 (photonen-Multipolmoent), 而 $K = K_a + K_d$, $A_q^{(K)}$ 为准直因子即 $A_0^{(0)} A_0^{(1)} A_0^{(2)} \cdots$, $\varepsilon_q(K_a, K_d, K, 0, \Omega)$ 为极化张量, $b^{(K)}(J_i)$ 为球坐标转动算符约化矩阵元, $h(K_a, K_d, K, J_i, J_e, J_f,)$ 为转动量偶合项, Ω 为相对于 Z 轴 (\perp 实验平面) 的偏转角, J_i, J_e, J_f 分别为初始态、中间态、终态的角动量量子数 (在制备与探测实验为柱面坐标系统下 $q = 0$)。图 1 给出了在二束 Raman 泵浦光为反向圆偏振, UV 探测激光为左旋圆偏振右旋圆偏振条件下, C_2H_2 分子气相压力为 26.64Pa 时得到的 Raman 荧光信号随 t (t 为泵浦光与探测光之间的延迟时间) 的变化。利用公式 (2) 可从图 1 结果得到极化度 $p \sim t$ 的关系图, 并用指数曲线拟合外推到 $t = 0$, 获得 P^p, P^r 值, 分别为 $P^p = -0.84 \pm 0.09, P^r = 0.77 \pm 0.10$ 。

利用 P^p, P^r 值通过 (3) 式即可求出 $A_0^{(q)}$ 值。实验得到 $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'')$ 在 $J'' = 5, 7, 9, 13$ 时 A 的值分别为 $0.75 \pm 0.15, 0.78 \pm 0.20, 0.73 \pm 0.19, 0.73 \pm 0.15$. $A_0^{(q)} = 0.75 \pm 0.17$ (0.17 为标准偏差)。

3.2 AC Stark 效应

对 C_2H_2 分子电子基态 ($\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J''$) 来说, 每个转动态 J'' 能级, 具有 $M = (2J'' + 1)$ 个简并度 (M 为磁量子数), 在激光电场作用下, 单个 J'' 可分裂为 $M = (j'' + 1)$ ($M = \pm j'', \pm (j'' - 1) \cdots 0$) 个子能级 (因为具有相反符号的 M 仍是简并)。Raman 泵浦是一个双光子过程。在泵浦激光分别为线偏振及圆偏振情况下, M 的选择定则分别为 $\Delta M = 0, \Delta M = \pm 2$ 。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, 因此我们获得的 Raman 光谱线是非对称加宽。图 2 给出了 $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{\chi}^1\Sigma_g^+, \nu''_2 = 1, J'' = 3)$ 典型的 AC Stark Raman 荧光信号。在制备激发 $J'' = 5, 7, 9, 11, 13$ 的 S 支或 Q 支时得到的 Raman 荧光信号都发现有不同程度的非均匀 AC Stark 加宽

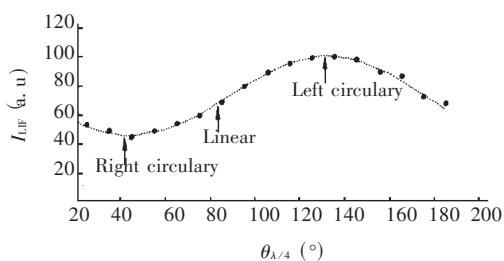


图 3 泵浦光反向圆偏振 Raman 光谱信号强度与探测光 $\lambda/4$ 波片角度的关系

Fig. 3 The pumping laser beams are oppositely circularly polarized, the angle of $\lambda/4$ plate with different LIF intensities

现象。在 Raman 泵浦光中的 Stokes 泵浦光 $\lambda = 594\text{nm}$ 处, 激光强度减弱, AC Stark 效应明显减小。

4 讨 论

(1) 研究分子相干受激 Raman 增强光谱, 对泵浦光来说主要有以下三种实验方式^[12], 即两束泵浦光反向圆偏振、相向线(或圆)偏振及互相垂直线偏振。本文采用第一种实验方式, 因为这种实验条件可用作同时研究分子角动量 J 的取向分布 $A_0^{(1)}$ (Orientation) 和 Raman 光谱线型的 AC Stark 效应。图 3 示出了本实验两束泵浦光反向圆偏振, 探测光左旋圆偏振、右旋圆偏振、线偏振时, Raman 荧光信号相对强度与探测光中 $\lambda/4$ 波片角度之关系。

图中 · 为实验点, 曲线可用 $I = I_0 + 0.27 \sin(2.06\alpha + 3.11)$ 拟合(其中 $I_0 = 0.72$)。 $\lambda/4$ 波片角度 α 为 42° , 信号相对强度为最弱(右旋圆偏振光); $\lambda/4$ 波片角度 α 为 132° , 信号相对强度为最强(左旋圆偏振光); 角度 α 为 87° 时为线偏振光。在这种实验条件下, 可实验测定 C_2H_2 分子($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, J'')角动量取向分布 $A_0^{(1)}$ 。

在非弹性碰撞情况下, 理论上可用下式 $A_0^{(1)}$ ^[13]

$$A_0^{(1)} = \left\langle J \left| \frac{J_2}{J} \right| J \right\rangle = \sum_{m_f} \frac{m_f}{\sqrt{J_f(J_f+1)}} \frac{\sigma(J_f m_f)}{\sum_{m_f} \sigma(J_f m_f)} \quad (5)$$

其中泵浦光反向圆偏振, 双光子跃迁终态布居 $\sigma(J_f m_f)$ 为

$$\sigma(J_f m_f) = \left| L_k^{(g)} M_k^{(g)} [(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2} (-1)^M + M - K_i - K_f \begin{pmatrix} J_i & J_f & \Delta J \\ -M_i & M_f & -\Delta M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & J_f & \Delta f \\ -K_i & K_f & -\Delta K \end{pmatrix} \right|^2 \quad (6)$$

对于 S 支跃迁 $\Delta J = 2$, 对 H_2C_2 $\nu''_2 = 0 \rightarrow \nu''_2 = 1$, K_i 、 K_f 均为 0, $\Delta K = 0$, $L_M L_K$ 对特定分子由激励系统决定的因子^[13], 利用(5)、(6)计算得到的 $J'' = 5, 7, 9, 13$ 的 $A_0^{(1)}$ 值与实验获得的值(见实验结果部分)比较示于图 4。结果表明 C_2H_2 分子在激光电场作用下, 电子基态($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, J'')角动量取向分布明显倾向于 Z 轴(Z 轴垂直于实验平面)即 $|M|$ 大的布居数明显大于 $|M|$ 小的布居数, 这与下面讨论(2)所指出的 AC Stark 效应与 $|M_j\rangle$ 理论分析分布也是一致的(图 6)。

(2) 对于一个无固有偶极矩的线性分子, 如果两束泵浦光是反向圆偏振, 则 Stark 分裂位移 Ω 可由下式求得^[12]

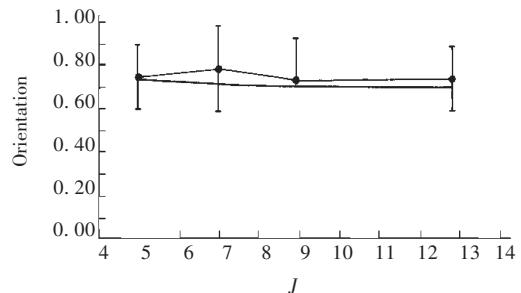


图 4 $A_0^{(1)} \sim J$ 实验与理论比较图

Fig. 4 Measured and calculated orientations as a function of the rotational quantum state

· Experimental value — calculated curve

$$\Omega_{m-2,m} = \frac{|E_+|^2 \vartheta}{12\hbar} [-C(j_1) - 12(2j_1 - 1) + 12m(2j_1 + 2m - 1)] \quad (7)$$

其中 $\vartheta = (r_{\parallel} - r_{\perp})[(2j_1 - 1)(2j_1 + 3)(2j_1 + 7)]^{-1}$ (8)

$$C(j_1) = j_1(j_1 + 1)(2j_1 + 7) - (j_1 + 2)(j_1 + 3)(2j_1 - 1) \quad (9)$$

r_{\parallel}, r_{\perp} 为分子极化率沿分子轴及垂直分子轴的分量. E^l 表示 Raman 泵浦光 ($\lambda = 532\text{nm}$) 电场强度, j, m 为转动量子数和磁电子数.

m -Stark 分量的线型增益由下式给出^[12]

$$S = \frac{\mu |E_+|^2 E_s}{5(\Delta - \Omega_{m-2,m} - i/\tau)} \left(\begin{array}{cc} j_1 + 2 & j_1 - 2 \\ m - 2 & -m - 2 \end{array} \right)^2 \quad (10)$$

其中 μ 为振动跃迁矩阵元, Δ 为 Raman 共振跃迁频率 ω_{21} 的失调程度, 即 $\omega_{21} + \Delta = \omega_l - \omega_s$, ω_l 、 ω_s 分别为泵浦光 E^l 和 Stokes 光 E^s 的频率, τ 为自然线宽.

本文实验条件 Raman 泵浦光及 Stokes 泵浦光激光功率约 $10^{11}\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 对 C_2H_2 分子 $r_{\parallel} - r_{\perp} = (1.90 \pm 0.08) \times 10^{-24}\text{cm}^3$, 对于 $j = 3$, $\Delta m = -2$, $\nu''_2 = 0$, $J = 1$, $M_j = 1, 0, -1$, 由选择定则 $\Delta M = -2$, 则 $\nu''_2 = 1, J = 3$. 只有 $M_j = -1, -2, -3$ 能级才能被激励布居, 而 $M_j = 0, 1, 2, 3$ 是警戒跃迁.

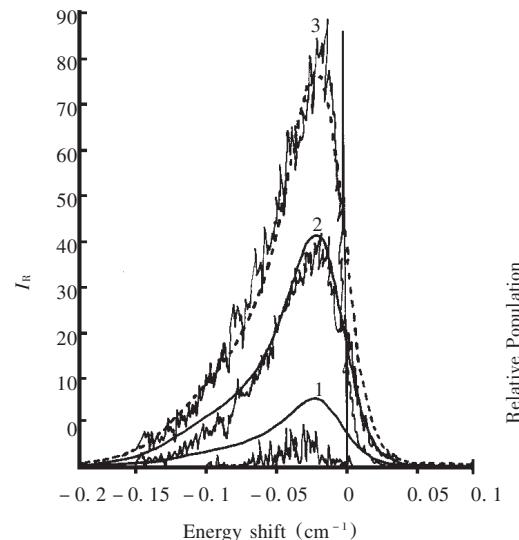


图 5 对于 $j=3$, $\text{S}(1) \rightarrow \text{P}(3)$ 支跃迁荧光相对强度与 Stokes 能级位移关系

Fig. 5 The Raman line in acetylene by LIF as a function of Stokes laser frequency displacement for $\text{S}(1) \rightarrow \text{P}(3)$.

1) rightcircular, 2) linear, 3) leftcircular

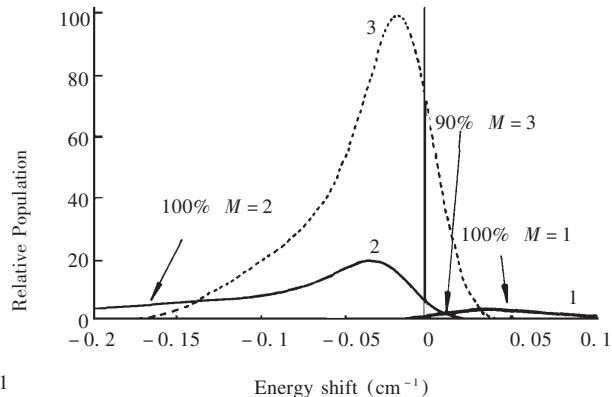


图 6 不同 m_j 相对布居与 Stokes 能级位移关系理论计算

Fig. 6 The calculated relative population to $|m_j\rangle$ as a function of Stokes laser displacement for a $\text{S}(1)$ Raman excitation.
1) $M = 1$, 2) $M = 2$, 3) $M = 3$

由 (7) – (10) 理论数值计算对 $j = 3$, 制备 $\text{S}(1) \rightarrow \text{P}(3)$ 探测得到的 Stark 加宽信号曲线如图 5 所示. 对 $J = 3$ 相应的跃迁 $\text{S}(1) \rightarrow \text{P}(3)$, 理论计算其不同 m_j 值的布居分布如图 6 所示.

图 5 的拟合线型在探测光为左旋右旋圆偏振光及线性偏振情况下与实验得到的结果在能级位移、峰值高度及线型都相当符合. 在不同 m_j 值, 用理论计算公式 (10) 所得 $m_j = +3$ 时布居最大, 表明与实验结果 $A_0^{(1)} = 0.75 > 0$ 角动量倾向于 Z 轴分量占主要优势是一致的, 即在 $j = 3$

由 S(1) 制备 P(3) 探测情况下, 转动角动量倾向于 Z 轴分量布居最大.

(3) 至今见到的报导^[14-17], 光学 Stark 效应对受激 Raman 线型的影响, 均是在较高的气相压力下进行. 因此都包含一定的均匀压力碰撞加宽, 它可掩盖光学 Stark 位移. 而本文在样品气相压力为 26.64 Pa, 迟延时间为 10ns, 分子碰撞数 $Z = 0.03$ (按 C₂H₂ 自碰撞的 Lennard-Jones 速率常数 $Z_{L-J} = 0.125 \times 10^6 (\mu\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 计算^[18]). 因而可忽略气相压力碰撞加宽对光学 Stark 效应的影响. 这里事实上也有多普勒加宽与激光线型的影响. 实验表明, 随着 J 增加, Stark 效应明显减少.

综上所述, 利用圆偏振 Raman 泵浦可产生分子角动量强的定向布居, 它为研究分子碰撞动力学和立体化学基元反应提供了一种有用的工具. 强的激光功率使分子基态信号产生 Stark 效应, 这种现象与分子的定向布居是等价的. 因此在强激光功率密度时, 要考虑 Stark 效应对荧光信号产生非对称效应, 随着 J 的增加, 这种效应明显减小. 因此激励高 J 能级可减小 Stark 效应带来的影响.

致谢: 作者高文斌感谢 DAAD 王宽诚教育基金会及德国科学基金 (Za110/17) 的资助.

参 考 文 献

- 1 Alexander A J, Aoiz F J, Banares L, et al. *J Phys. Chem.*, **1997**, **A. 101**: 7544
- 2 Bulthuis J, Moller J, Loesch H J, *J. Phys. Chem.*, **1997**, **A. 101**: 7684
- 3 Sitz G O, Farrow R L, *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101(6)**: 4682
- 4 Pealat M, Bouchardy P, Lefebvre M, et al. *Appl. Opt.*, **1985**, **24**: 1012
- 5 Snelling D R, Smallwood G J, Sawchuk, R A, et al. *Appl. Opt.*, **1987**, **26**: 99
- 6 Kroell S, Alden M, Bengtsson P E, et al. *Appl. Phys.*, **1989**, **B49**: 445
- 7 Kampman S, Seeger T, Leipertz A. *Appl. Opt.*, **1995**, **34**: 2780
- 8 Moosmueller H, Ahe C Y, *Physical Review*, **1989**, **A40**: 6983
- 9 Bishop M, Lam. B, *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88(1)**: 337
- 10 Gao W B, Dopheide R, Zhcharias H. *Acta Physica Sinica*, **1994**, **41**: 400
- 11 Greene C H, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **78(11)**: 6741
- 12 Llinskii YU A, Taranukhin V D, Sov. *J. Quant. Electron.*, **1975**, **14**: 828
- 13 Halpern J B, Dopheide R, Zacharias H. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **99**: 13611
- 14 Flusberg A. *SPIE*, **1987**, **739**: 138
- 15 Herring G C, Hillard M E JR. *Appl. Opt.* **1995**, **34**: 6837
- 16 Herring GC, Hillard M E JR. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **1997** **57(6)**: 739
- 17 Drer M J, Bischel W. *Physical Review*, **1991**, **A44**: 3138
- 18 Troe J. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**: 4758

A Study of the Optical AC Stark Effect and Orientation of C₂H₂ Rovibrational States ($\tilde{X}^1 \Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, J'') *

Gao Wenbin

(Hangzhou Institute of Electronics Engineering, Hangzhou 310037)

Rudert A D Martin J Zacharias H

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

Halpern J B

(Chemistry Department, Howard University, Washington DC 20059 USA)

Abstract The selective preparation of C₂H₂ in discrete rovibrational states of ν''_2 mode in its electronic ground state ($\tilde{X}^1 \Sigma_g^+$, $\nu''_2 = 1$, J'') is achieved by stimulated Raman pumping. The optical AC Stark effect and orientation have been observed from the UV laser induced fluorescence signal $A^1 A_u$ ($\nu'_3 = 1$, J') $\longleftrightarrow \tilde{X}^1 \Sigma_g^+$ ($\nu''_2 = 1$, J'') using different polarizations of Raman pumping and probing lasers. The calculated Raman line-shapes based on the Stark profile broadening numerical model agree well with the experimentally measured profiles.

Keywords: Stimulated Raman pumping, Optical AC Stark effect, Orientation

Received 1998-08-10 revised 1998-12-22. Correspondent: Gao Wenbin.
Forschungsgemeinschaft Fundation (Za 110/17) and DAAD-K. C. Wang Fellowships

* The Project Supported by the Deutsche