

# 双共振电离法研究激发态分子光谱和 态分辨碰撞传能

姜 波\* 沙国河 解金春 张存浩

(大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

**关键词** 双共振电离光谱, 分子激发态, 碰撞传能

激发态是分子存在的重要形态,它具有与基态分子迥然不同的性质。对其结构和动力学特性的研究是分子科学的一个主要内容,也是当代化学物理学的重要前沿。

研究激发态分子的主要手段是分子光谱。但经典光谱的光谱分辨率和时间分辨能力都不足以研究短寿命的激发态以及态-态之间的复杂相互作用。我们瞄准了这个意义重大而又有相当难度的课题,从 1983 年起,先后在中国科学院重大项目(激光与物质相互作用),“七五”国家自然科学基金重大项目(分子反应动力学)及“八五”国家攀登计划(态-态反应动力学及原子分子激发态)的支持下,建成了一套激光双共振多光子电离光谱(OODR-MPI)实验装置,对小分子电子激发态和量子态分辨的分子碰撞传能等课题进行了较系统的、多方面的研究,首创了研究极短寿命态的离子凹陷光谱(Ion Dip Spectroscopy)法及以快速预解离态为中间共振态的双共振多光子电离光谱法,在对以  $\text{NH}_3$  为代表的小分子极短寿命电子态和杨-特勒分裂的电子态光谱研究中,取得了突破性的进展。

当激发态分子和其它原子或分子发生碰撞时,其能量会转移到碰撞伴或在分子内部从一个量子态流向另一个态。这个过程不仅是分子反应动力学的一个基础,而且有重要的应用价值。例如,近年来研制成功的氧碘化学激光器就是利用传能过程来实现的。但以往关于分子碰撞传能的研究很少能做到转动态分辨。我们发展了测定分子态-态传能的双共振电离光谱方法,对以 CO 为代表的双原子分子电子激发态的碰撞传能、态分辨的绝对传能截面进行了比较系统的精确测定,从中发现了一些重要的新传能机制和制约传能速率的基本规律。这些研究成果已在国内外学术刊物上发表论文 30 余篇,被引用上百次,多次应邀在国际会议上作报告,受到国内外同行学者们的高度评价。特别是我们首次实验观察到分子碰撞传能中的量子干涉效应,引起国际分子动力学界的极大关注,今年被特邀在英国召开的“分子光谱和动态学的 Gordon 会议”作报告,并是这次会议的中心主题。该项目获 1997 年度中国科学院自然科学奖一等奖。下面,就其中最为突出的几项成果作简要介绍。

---

• 大连化学物理研究所副研究员  
收稿日期:1997 年 10 月 8 日

## 1 分子激发态光谱

转动分辨的电子态光谱可提供分子激发态结构及其动态特性的详细知识。但对于多原子分子,由于态密度高、寿命短或跃迁禁戒等原因,用已有的方法通常难以获得其转动分辨光谱。我们根据 OODR-MPI 的基本原理,首次设计和实现了两种新的光谱技术,得到了前人未能得到的  $\text{NH}_3(\text{ND}_3)$  的  $\tilde{\text{A}}(\nu_2=0,1,2)$  和  $\tilde{\text{B}}(\nu_3,\nu_4)$  态的转动分辨光谱,使得对其极短寿命的预解离态和 Jahn-Teller 分裂态的研究取得了突破性进展。

### 1.1 离子凹陷光谱和 $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$ 态的转动结构及寿命

$\text{NH}_3$  的第一电子激发态是快速预解离态,其寿命仅约  $10^{-13}$  秒。由“测不准原理”所决定的谱线展宽使各转动线重叠而不能分辨,此前有关  $\text{NH}_3(\text{ND}_3)\tilde{\text{A}}$  态的研究从未能在实验上得到转动分辨光谱。我们将一束激光以  $(3+1)$  光子共振激发  $\text{NH}_3(\tilde{\text{C}}')$  的一个单振转能级并使之电离,同时另一激光扫描  $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$  跃迁,产生受激发射,导致  $\tilde{\text{C}}'$  态布居减少,从而在电离光谱上产生一凹陷。由于跃迁选择定则的限制,对于每一个锁定的  $\tilde{\text{X}} \rightarrow \tilde{\text{C}}'$  跃迁,  $\tilde{\text{C}}' \rightarrow \tilde{\text{A}}$  跃迁最多只有三条允许的转动跃迁线,大大地简化了光谱。用这种方法,首次获得了  $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$  振动能级  $\nu_2=0,1$ , 和 2 的转动分辨光谱,从而得到了  $\tilde{\text{A}}$  态的几何构型、转动常数、能量及其寿命。由于许多小分子的低电子激发态都具有预解离性质,这种方法具有相当的普遍性,而被国际上广为引用。

### 1.2 以快速预解离态为中间共振态的双共振光谱、 $\text{ND}_3(\tilde{\text{B}})$ 的 Jahn-Teller 分裂及费米共振

分子中电子与振动的相互作用使简并的电子能级发生 Jahn-Teller 分裂。理论曾预言  $\text{ND}_3(\tilde{\text{B}})$  态的  $\nu_3$  和  $\nu_4$  简并振动模式有这种效应,但由于弗兰克-康登因子很不利,前人从未观测到  $\tilde{\text{B}}(\nu_3,\nu_4)$  的光谱。我们设计了一种双色共振电离法,即通过以  $\tilde{\text{A}}$  预解离态为共振中间态的  $2h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3$  多光子电离,首次获得了  $\text{ND}_3(\tilde{\text{B}})\nu_3,\nu_4,\nu_3+\nu_4$  的转动分辨光谱,这也是国际上首次实现以极短寿命态为共振中间态的 OODR-MPI 方法。从光谱的分析和归属,得到了它的 Jahn-Teller 分裂常数,并从对称性判据上证明了 Jahn-Teller 分裂效应,同时还发现了伴随 Jahn-Teller 效应的一种新型的费米共振——非绝热费米共振。与通常基电子态的费米共振不同,它包含了电子和振动的相互作用,具有某些新的选择定则,这是费米共振研究从电子基态向激发态的重要发展,对分子动态结构理论有重要意义。

## 2 双原子分子激发态碰撞传能

传能是分子化学反应过程中一个重要且不可缺少的步骤,态分辨碰撞传能研究是分子态-态反应动力学研究的必要前提。传能研究在许多领域都有应用,如各种气体和化学激光、激光化学、等离子体物理和化学,甚至在超音速空气动力学中,都必须有态-态传能截面的数据。传能应用的一个突出例子是前面已提到的高功率化学氧碘激光器。十余年来,我们以 CO 为样板分子,使用 OODR-MPI 方法,设计并实现了若干不同类型的碰撞传能实验,取得了一批前人从未观测到的数据,并发现了若干新的有重要意义的效应、规律和机理。我们的工作表明,OODR-MPI 是迄今研究态分辨传能的最好的技术之一。它不仅能够高选择地制备具有单一量子态(电子、振动、转动、亚转动)的分子和探测碰撞传能产物的态,而且借助于纳秒级的短脉冲

激光,可以在简单的静态池中实现单次碰撞,不必借助复杂的分子束实验。由于静态池的气压可准确测定,从传能谱线强度很容易计算出每一个态-态传能通道的绝对截面,这在分子束实验是难做到的。

## 2.1 碰撞传能中的量子干涉效应

首次实验证明了在  $\text{COA}^1\Pi \leftrightarrow e^3\Sigma$  系间跃越传能中,单重态和三重态传能通道间存在干涉效应,定义并实验测出了干涉相位角,发现了相位角大小与碰撞体系相互作用特性(折合质量、动能、碰撞体的极化率以及复合物的形成等)的关联性。这个效应是分子的物质波本性在碰撞中的表现。前人曾在理论上预言过这种精细效应,但由于转动分辨的态-态传能实验的困难,以及未能找到合适的碰撞体系等原因,迄今并未在实验上观测到。我们应用双共振多光子电离技术,选择最佳实验条件,终于获得成功。这个效应的发现和研究对于探索近年来物化界热点之一的化学反应的相干控制有着重要意义。

## 2.2 碰撞传能的倾向性规则

分子碰撞传能一般没有严格的选择定则,但存在着一些倾向性定则,其重要性可与光谱学中的选律相比拟。我们在  $\text{CO}$  以及  $\text{N}_2$  分子激发态传能研究中,观测到若干个倾向性规则,包括同核双原子分子  $\text{N}_2$  的核自旋对称性守恒; $\text{CO}$  和  $\text{N}_2^1\Pi$  态的  $e/f$  宇称的守恒或反演以及  $\text{CO}(^3\Sigma)$  三重态三个组元( $F_1/F_2/F_3$ )间相互转化等有关的倾向规则。三重态的三个精细结构组元( $F_1, F_2, F_3$ )之间的能量流动共有九种方式,我们测定了所有这些过程的传能速率,并总结出了完整的倾向性定则,极大地丰富和发展了前人有关倾向规则的研究。

## 2.3 激发态分子间电子传能研究

使用双色双共振多光子电离光谱技术,我们首次得到了  $\text{N}_2(a^1\Pi_g)-\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  和  $\text{CO}(A^1\Pi)-\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  的转动分辨的电子传能数据,发现了传能通道的振动分支比与该通道的释能量成反向变化趋势,而与弗兰克-康登因子大小无关。同时,每一振动通道的转动分布具有近玻尔兹曼分布特性。从这些事实论证了其传能的中间激发态复合物和电子交换机制。相应的量子化学从头计算结果,支持了这个机理。对于  $\text{CO}(A^1\Pi)-\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  电子传能,我们发现除中间复合物机制外,少数转动通道具有近共振传能机制,它通过长程偶极-偶极相互作用传能,其截面可达  $100\text{\AA}^2$ 。对这种传能机制,我们首次实验证明了它遵从单光子偶极跃迁选律:宇称  $\leftrightarrow$  和  $\Delta J=0, \pm$ 。我们根据这两种传能机理进行了理论计算,其结果不仅完全符合各实验的转动分布特征,且绝对截面与实验之差最大不超过两倍。这项研究,不仅为电子传能的理论提供了有力的实验依据,而且有着重要的实用意义,例如对探寻新的高效传能化学激光体系的指导作用。

## 2.4 碰撞诱导分子的取向变化规律

分子的空间取向对化学反应的影响是化学动力学的基本问题之一。但如何控制及探测分子的取向是一个难题。我们设计了一种圆偏振激光 OODR-MPI 新实验方法,首次揭示了碰撞诱导分子取向的变化与分子转动角动量的关系的一个基本规律。对这个规律我们给出了角动

量的经典物理图象解释,并导出了一个计算碰撞取向弛豫的半经典量子散射公式,计算结果与实验几乎定量相符。

### 3 强激光与分子的相互作用

强激光与分子相互作用的非线性效应是近年来激光物理与激光化学中很重要的课题。强激光的交变电场调制使分子的能级产生展宽、位移甚至分裂,这即所谓的 ac 斯塔克效应。我们发现在 CO(A-X) 的三光子共振增强电离光谱中,存在这种效应引起的谱线的位移和非对称展宽。理论计算的位移与实验结果非常符合。这是首次观察到分子的 ac 斯塔克效应对三光子电离光谱的影响。我们进一步用双色实验研究了外加的近共振微扰光场使谱线发生 Autler-Townes 分裂的现象,并用缀饰态理论相当好地解释了不同频率失谐下的分裂线型,这是继国际上发现 H<sub>2</sub> 分子的 Autler-Townes 分裂后的第二例。这一效应的研究开辟了应用高功率激光,特别是超短脉冲激光控制分子传能,甚至化学反应的新途径。

———— \* ————— \* ————— \* —————

#### \* 简讯 \*

### 第 100 万台联想电脑诞生

**本刊讯** 1998 年 5 月 6 日,中国科学院联想集团公司的第 100 万台电脑在北京上地生产基地走下生产线,它标志着我国信息产业的高速发展和民族计算机工业迅速壮大取得的成就。联想集团为此当日在北京新世纪饭店举行了别开生面的庆祝仪式,庆祝会由联想集团年轻的副总裁杨元庆主持。总裁柳传志在演讲中回顾了联想电脑 8 年的发展历程,阐述了世界和中国信息产业的背景、总体格局和潜力。人大副委员长周光召、信息产业部部长吴基传到会并发表了讲话,Intel 公司董事长安德鲁·葛鲁夫应邀出席了这次活动。周光召代表联想集团将第 100 万台电脑赠送给葛鲁夫博士,葛鲁夫博士表示将把这台电脑珍藏在 Intel 公司的纪念馆中,借以展示中国计算机产业的成就。

联想公司自 1990 年进入计算机市场以来,以独特的“贸-工-技”的发展道路使联想电脑的产销量迅速增长,1997 年销售量超过 50 万台,居中国市场第一,列入亚太市场五强,联想的品牌价值当年达 41.06 亿元。昭阳笔记本电脑和万全服务器是其成熟的产品,“天琴”、“问天”电脑则处于领先地位。联想公司建有北京上地生产基地和广东惠阳整机生产基地,以及 2 000 家经销商的分销体系,有一支年轻精干的技术、市场和管理队伍,为拓展中国这个计算机产业最大的潜在市场奠定了基础,预计联想电脑将在本世纪末实现年产销量 100 万台。

(金铃)