

# 分子激发态光谱和动力学\*

莫宇翔 杨杰 李丽

(清华大学物理系 教育部原子分子纳米科学重点实验室 北京 100084)

**摘要** 分子激发态光谱和动力学对于了解分子的电子结构及电子运动、核振动和分子转动之间的相互作用有重要的意义。我们建立起了一套红外-红外双共振实验平台,开展了碱金属双原子分子微扰增强双共振研究,取得了一些重要结果。利用 XUV 激光结合高分辨光电子能谱的方法,我们研究了一些重要分子离子的光谱,如  $\text{CH}_3\text{CN}^+/\text{CD}_3\text{CN}^+$  的电子运动与核振动之间的相互作用(Jahn-Teller 效应)。

**关键词** 分子激发态 红外-红外双共振 XUV 激光 高分辨光电子能谱 Jahn-Teller 效应

## Spectroscopy and dynamics of molecular excited states

MO Yu-Xiang YANG Jie LI Li

(Department of Physics and Key Laboratory for Atomic and Molecular Nanosciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The spectroscopy and dynamics of molecular excited states are important for the understanding of molecular electronic structures and the interactions among the electronic motion, nuclear vibration and molecular rotation. We have set up an IR-IR double optical resonance experimental apparatus to study the perturbation facilitated two photon resonance in alkaline dimers. Using an XUV laser and zero kinetic energy photoelectron spectroscopy we have studied the spectroscopy of various important molecular ions, such as the electronic-vibrational interaction in  $\text{CH}_3\text{CN}^+/\text{CD}_3\text{CN}^+$  (the Jahn-Teller effect).

**Keywords** molecular-excited state, IR-IR optical resonance, XUV laser, zero kinetic energy spectroscopy, Jahn-Teller effect

分子光谱是化学家认识分子结构和探测化学反应的最重要的工具之一。分子激发态光谱和动力学,特别是里德伯态、超激发态的光谱和动力学,是原子分子物理的重要前沿。清华大学原子分子纳米实验室开展双原子分子激发态高分辨光谱动力学和高分辨 XUV 光电子离子谱学研究,已经取得一些新进展。

### 1 双原子分子高分辨光谱和动力学

激光冷却原子和超冷原子间的相互作用是原子分子物理的重要前沿课题。超冷原子碰撞产生长程分子。碱金属分子的高分辨光谱数据对这些研究具有重要意义。但是,现有的钾铷铯双原子分子的光谱数据严重缺乏。碱金属分子的基态是单重态。单重态到三重态的跃迁是禁戒的。因此,它们的三重态无法

实验观察研究。2004 年,我们实验室建立起一套红外-红外双共振实验平台,开展了碱金属双原子分子微扰增强双共振研究。经过两年对钾分子的研究,取得一些重要结果。

图 1 为实验示意图。图 2 为微扰增强光学-光学双共振能级示意图。两台红外二极管激光分别用作抽运光和探测光。抽运光从单重基态激发到单重-三重混合能级,探测光既可以把分子继续激发到高位单重态,也可以激发到高位三重态。高位态可以是里德伯态,也可能是双电子激发态。从高位态的荧光光谱,又可以研究低电子态。我们已经首次观察到钾分子的  $2^3\Pi_g^{[1,2]}$ 、 $4^1\Sigma_g^{+[3]}$ 、 $1^3\Delta_g^{[4]}$  态,得到这些态的势能曲线、分子常数等。

\* 国家自然科学基金(批准号 20273038,1027404)资助项目  
2006-04-06 收到

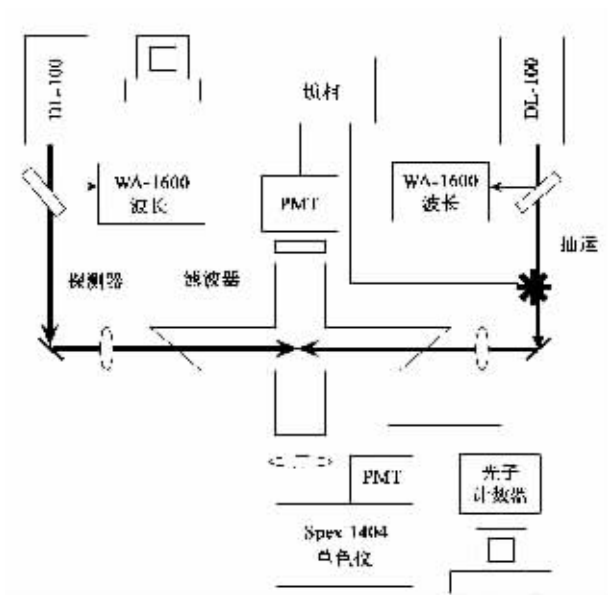


图 1 红外-红外双共振实验示意图. DL-100 为可调二极管激光器

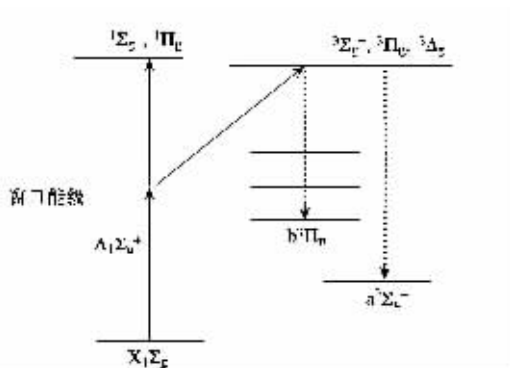


图 2 微扰增强双共振能级示意图

## 2 XUV 激光结合零电子动能光电子能谱研究离子光谱

在过去的几十年中,由于激光技术、分子束技术和高精度量子化学计算的发展和普及,分子光谱和结构的研究得到了空前的发展和运用.但相对于稳定的中性分子甚至自由基光谱的研究,离子的研究却非常之少,原因主要在于(1)很难制备高浓度、高纯度的离子样品(2)一般情况下离子的寿命非常短.离子在天文、大气和等离子体等环境中广泛存在,并在相应的物理、化学过程中起着很重要的作用.

图 3 为零电子动能光电子能谱(ZEKE)原理示意图.对于离子的每一个能级都有收敛于它的里德伯态能级系列,随着主量子数的增加,能级间隔减小而里德伯态寿命增长.对于  $n > 100$  的分子里德伯

态,其态密度很高,会在微小的空间弥散电场或者背景离子电场作用下发生轨道角动量量子数混合,电子运动轨道由抛物线型变成圆形,此时的里德伯态具有很长的寿命( $> 10\mu\text{s}$ ).实验中,激光激发分子,大多数分子被直接电离,少数分子被激发至高里德伯态,延时几个微秒后,直接电离产生的电子飞出电离区,再用强度很小的脉冲电场( $< 0.5\text{V/cm}$ )电离长寿命高里德伯态分子,探测因此产生的电子.由于离子的能级对应于分子里德伯态系列的收敛极限,随着激发激光能量的改变,我们就可以探测到离子的能级结构.光谱的分辨率由脉冲电场的强度决定,大小为  $4\sqrt{F}$  (单位是  $\text{cm}^{-1}$ ),  $F$  是以  $\text{V/cm}$  为单位的电场强度.可见,  $0.5\text{V/cm}$  的电场,其分辨率大约为  $2.8\text{cm}^{-1}$ ,这对于大部分振动分辨的离子光谱已经足够了.

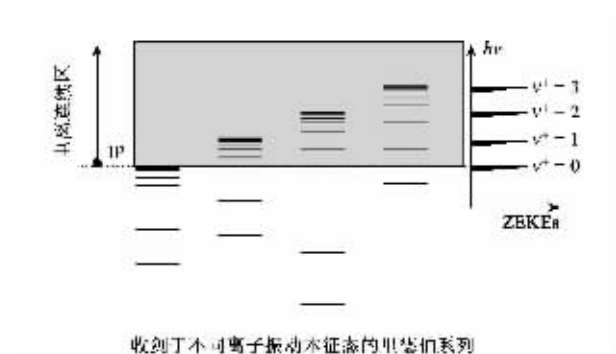


图 3 零电子动能光电子能谱(ZEKE)原理示意图

将分子从基态单光子激发到高里德伯态需要很短波长的真空紫外光(VUV/XUV),但可调谐 VUV/XUV 激光的产生比较困难,因此世界上大多数的实验小组采用多光子共振激发的方法.这种方法在实验上易于实现,但其缺点明显,很容易引起多光子电离或者解离,而且设计实验和数据分析的时候,必须考虑中间能级的情况.相比之下,单光子激发信噪比高,产物明确,激发过程简明,不用考虑中间过程的影响.因此,结合由非线性光学方法产生的可调谐 VUV/XUV 技术, ZEKE 成为了普适的研究离子光谱的方法<sup>[5]</sup>.

最近,我们成功的建立了一套 VUV/XUV 光电子离子装置,利用 VUV/XUV 激光结合 ZEKE 方法开展了研究离子光谱的一系列工作.实验装置如图 4 所示<sup>[6]</sup>.将两束激光( $\omega_1$  和  $\omega_2$ )平行聚焦在 Xe/Kr 的脉冲分子束上面,通过共振四波混频就可以得到和频  $2\omega_1 + \omega_2$  以及差频  $2\omega_1 - \omega_2$ .配合拉曼频移器对  $\omega_2$  激光频率拓展,我们首次得到了 VUV/XUV 光

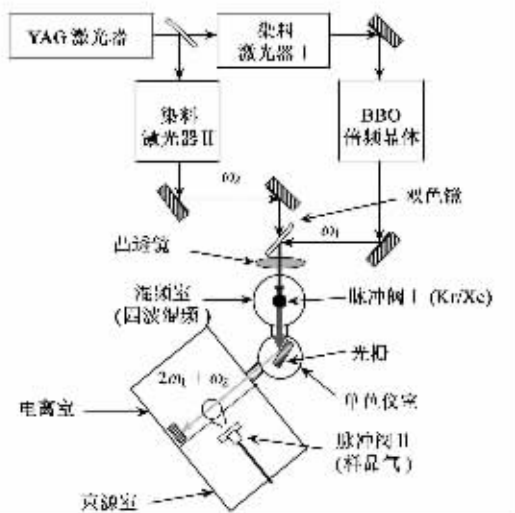


图 4 ZEKE 实验装置示意图

子能量调节范围覆盖全部 8—18 eV ,分辨率  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  .

分子光谱和结构研究中的最基本近似是 Born - Oppenheimer ( BO ) 近似. 在分子中, 电子运动速度远快于核振动的速度, 因此可以认为核是在电子的平均场中运动或核是在一个特定的由电子运动形成的势能面上运动; 另一方面, 电子运动可以认为是在一个特定的核的构型中运动或原子的不同几何结构对势能面来说只是一些参数, 这就是 BO 近似, 或绝热近似. 但事实上, 很多情况下都不成立, 著名的有 Jahn - Teller 效应和 Renner - Teller 效应等. 离子光谱提供了我们一个很好的研究这些效应的例子.

图 5 是我们一个实验光谱和归属图<sup>[7]</sup>. 对称性高于  $C_{3v}$  的分子中, 如果电子态是简并的, 分子的简并振动将使简并的电子态能级发生分裂, 或者说核振动和电子态有着强烈的相互作用, 这种现象成为 Jahn - Teller 效应.  $\text{CH}_3\text{CN}^+ ( \tilde{X}^2E )$  和  $\text{CH}_3\text{CN}^+ ( \tilde{X}^2E )$  的 ZEKE 谱表明, C - C  $\equiv$  N 间的简并弯曲振动 ( $\nu_8$ ) 和简并的电子基态发生相互作用, 电子振动态简并消失, 能级发生不规则分裂.

以谐振子模型, 可以写出 Jahn - Teller 效应的哈密顿量:

$$\begin{aligned} & \nu \Lambda \Sigma | H^{(0)} | \nu \Lambda \Sigma = (\nu + 1) \omega_i + \xi \Lambda \Sigma \\ & - \Lambda \nu' l - \Lambda \Sigma | H_{JT}^{(1)} | \Lambda \nu \Sigma = \omega_i D_i^{1/2} \{ [ \nu - \Lambda l \\ & + 2 ]^{1/2} \delta_{\nu', \nu+1} + [ \nu + \Lambda l ]^{1/2} \delta_{\nu', \nu-1} \} \\ & - \Lambda \nu' l + 2 \Lambda \Sigma | H_{JT}^{(2)} | \Lambda \nu l \Sigma \\ & = \frac{1}{4} \omega_i K_i \{ [ (\nu + \Lambda l + 4) \chi (\nu + \Lambda l + 2) ]^{1/2} \delta_{\nu', \nu+2} + \end{aligned}$$

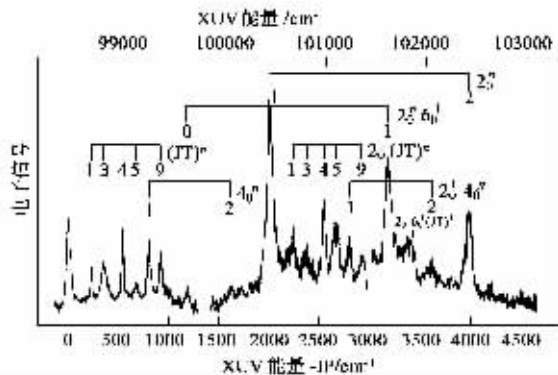


图 5  $\text{CH}_3\text{CN}^+ ( \tilde{X}^2E ) \leftarrow \text{CH}_3\text{CN} ( \tilde{X}^1A_1 )$  的 ZEKE 谱及电子振动态的归属.  $2_0^0$ ,  $A_0^0$  和  $6_0^0$  分别表示由分子基态向离子 C  $\equiv$  N 伸缩振动 ( $\nu_2$ ), C - C 伸缩振动 ( $\nu_4$ ) 和  $\text{CH}_3$  变形振动 ( $\nu_6$ )  $n$  阶泛频的跃迁. (JT)<sup>n</sup> 表示 Jahn - Teller 活性的 C - C  $\equiv$  N 弯曲振动 ( $\nu_8$ ) 的激发. 上、下坐标分别表示 XUV 光子绝对能量和相对分子电离能的能量

$$2 [ (\nu + \Lambda l + 2) \chi (\nu - \Lambda l) ]^{1/2} \delta_{\nu', \nu} + [ (\nu - \Lambda l) \chi (\nu - \Lambda l - 2) ]^{1/2} \delta_{\nu', \nu-2} \}$$

其中  $H^{(0)}$ ,  $H^{(1)}$  和  $H^{(2)}$  分别表示谐振子振动项及自旋 - 轨道分裂, 一阶 Jahn - Teller 效应和二阶 J - T 效应的哈密顿量;  $\nu$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  和  $l$  分别表示振动角动量量子数, 电子轨道角动量量子数, 电子自旋角动量量子数和振动角动量沿分子轴向投影的分量所对应的量子数;  $\omega_i$  和  $\xi$  分别表示谐振子弯曲振动频率和自旋 - 轨道分裂常数;  $D_i$  和  $K_i$  分别表示一阶 J - T 效应常数和二阶 J - T 效应常数, 都是无量纲的常数, 其大小决定了电子振动态分裂的程度. 可见, 如果已知常数  $\omega_i$ ,  $\xi$ ,  $D_i$  和  $K_i$ , 就可以通过求解哈密顿矩阵计算电子振动态能级. 通过拟合 ZEKE 谱, 可以得到  $\text{CH}_3\text{CN}^+$  基态  $\omega_8 = 329 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_i = 0.10$ ,  $K_i = 0.13$ ; 而  $\text{CD}_3\text{CN}^+$  基态  $\omega_8 = 302 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_i = 0.10$ ,  $K_i = 0.22$ . 因此, 通过对谱图的分析我们可以获得对分子内电子运动和核运动相互作用的详细了解.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Chu Y Zh, Xie F, Li Det al. J. Chem. Phys., 2005, 122 : 074302
- [ 2 ] Li D, Xie F, Chu Y Zh, Li L. to be published
- [ 3 ] Xie F, Li D, Chu Y Zh, Li L. to be published
- [ 4 ] Xie F, Li D, Li L. to be published
- [ 5 ] Ng C Y. Ann. Rev. Phys. Chem., 2002, 53 :101
- [ 6 ] Mo Y, Yang J, Chen G. J. Chem. Phys. 2004, 120 :1263
- [ 7 ] Yang J, Zhou C, Mo Y. J. Phys. Chem. A, 2005, 109 :9964