

微波共振制备分子长寿命局域模振动

双丰 朱清时*

(中国科学技术大学化学物理系)

提要: 本文研究用微波共振抑制分子内振动能量转移 (IVR) 的可行性。结果表明, 与强激光一样, 足够强的微波共振也可以抑制IVR过程, 从而制备长寿命的局域模态。这个方法可以克服强激光场合产生分子多光子离解的困难, 因此有实际应用的可能性。

关键词: 选键化学, IVR (分子内振动能量转移), 局域模, 微波共振。

1、引言

近二十年来, 人们一直期望着用激光激发分子的局域模振动, 以便使化学反应朝着预定的方向进行。但是, 实际的进展却没有象人们想象的那么顺利, 原因是分子局域模振动激发后的化学反应未发生时, 能量便已经向其它部位扩散了。快速的分子内能量转移 (IVR) 是人们实现选键化学的最大障碍。

* 通信联系人

随着高分辨率光谱和激光技术的发展,对分子振动激发态和分子内动力学的研究引起了人们的极大兴趣。M.Child [1]等人发展的局域模理论已经成为描述多原子分子伸缩振动激发态的有力工具。朱清时等人[2]通过对 GeH_4 和 SiH_4 等分子的高分辨光谱的研究,证实了长寿命局域模振动态的存在,并揭示了非谐性造就局域模振动的机制,为实现选键化学带来了希望。但是在高振动能区,伸缩振动和弯曲振动之间的藕合会造成分子内能量转移,缩短了局域模振动态的寿命。淬灭分子的这种因耦合而产生的内传能是在一般场合中实现选键化学的必经之路。

最近我们[4,5]讨论了用单色与多色激光场与分子相互作用制备长寿命局域模态的可行性。虽然理论是乐观的,但是在实际场合强激光场可能造成分子的多光子离解,因而使这种用强光场的方法受到限制。与激光相比,微波技术更加方便可行而且可以避免强光场造成的多光子离解。考虑到这一点,本工作研究用微波共振抑制IVR过程制备长寿命局域模态的可能性。

2、理论模型

人们对孤立分子的能量转移及其机理已有比较成熟的理论和实验研究[6],通常采用的模型假设激光只将分子从基态激发到 $|s\rangle$ 态上(称为“Bright State”),在 $|s\rangle$ 态附近有很多背景态 $|l_i\rangle$ ($i=1, 2, \dots$),它们和基态之间的跃迁耦极矩很小(称为“Dark States”),但是由于 $|s\rangle$ 态和 $|l_i\rangle$ 态之间有耦合, $|s\rangle$ 态上的能量会迅速向 $|l_i\rangle$ 态转移。如果分子是一个孤立体系, $|s\rangle$ 和 $|l_i\rangle$ 态都不是它的哈密顿算符的本征态,

这种能量转移是它的固有性质。但是在实际场合我们可以用外场与分子耦合，从而抑制这种能量转移。

设背景态之间的能级间隔很小，处在微波范围内（这是较常见的情况）。在实际场合中和 $|s\rangle$ 态耦合较强的背景态只是少数，为方便起见，我们假设 $|s\rangle$ 态仅与两个相距很近的背景态耦合，而忽略它与其它背景态的耦合，这样就简化为四能级系统。考虑用一微波场在这两个背景态之间的跃迁共振，一束激光与 $|s\rangle$ 态和 $|g\rangle$ 态的跃迁共振。整个模型如图1所示。



图1。 激光、微波与分子相互作用示意图

我们把这个体系的哈密顿量写作：

$$H = H_0 + H' + H_{int} \quad (1)$$

其中 H_0 表示零级近似（即局域模近似）下分子的哈密顿量， H' 表示 $|s\rangle$ 态与 $|b_1\rangle$ 、 $|b_2\rangle$ 态的相互作用项（它是IVR的根源）。 H_{int} 表示分子与激光和微波的相互作用项。它们的矩阵形式是：

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{b_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{b_2} \end{pmatrix} \quad (2a)$$

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_1 & d_2 \\ 0 & d_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2b)$$

$$H_{int} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}R_L e^{i\omega_L t} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}R_L e^{-i\omega_L t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}R_M e^{i\omega_M t} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}R_M e^{-i\omega_M t} & 0 \end{pmatrix} \quad (2c)$$

在激光和微波都共振的场合，有

$$\hbar\omega_L = E_s - E_g, \quad \hbar\omega_M = E_{b_2} - E_{b_1} \quad (3)$$

设分子波函数为 $\bar{C}(t) = \begin{pmatrix} C_g(t) \\ C_s(t) \\ C_{b_1}(t) \\ C_{b_2}(t) \end{pmatrix}$

为求解 Schrodinger 方程：

$$i\hbar \frac{d}{dt} \bar{C}(t) = H \bar{C}(t) \quad (5)$$

我们作变换

$$\tilde{C}(t) = B^{-1} e^{iAt} \bar{C}(t) \quad (6)$$

$$\text{其中 } A = \begin{pmatrix} \omega_M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_M + \omega_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_M + \omega_L \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} J & 0 \\ 0 & J \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad J = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$$

得到 :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{C}(t) = \tilde{H} \tilde{C}(t), \quad (7)$$

其中等效哈密顿量

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= B^{-1} e^{iAt} H e^{-iAt} B \\ &= \begin{pmatrix} E_g - \omega_M + \frac{1}{2} R_L & 0 & \frac{1}{2} d_2 + \frac{1}{2} d_1 e^{i\omega_M t} & \frac{1}{2} d_2 - \frac{1}{2} d_1 e^{i\omega_M t} \\ 0 & E_g - \omega_M - \frac{1}{2} R_L & -\frac{1}{2} d_2 - \frac{1}{2} d_1 e^{i\omega_M t} & -\frac{1}{2} d_2 + \frac{1}{2} d_1 e^{i\omega_M t} \\ \frac{1}{2} d_2 + \frac{1}{2} d_1 e^{-i\omega_M t} & -\frac{1}{2} d_2 - \frac{1}{2} d_1 e^{-i\omega_M t} & E_{b_2} - \omega_L + \frac{1}{2} R_M & 0 \\ \frac{1}{2} d_2 - \frac{1}{2} d_1 e^{-i\omega_M t} & -\frac{1}{2} d_2 + \frac{1}{2} d_1 e^{-i\omega_M t} & 0 & E_{b_2} - \omega_L - \frac{1}{2} R_M \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(8)

当 R_M 很大时, 用微扰论可得

$$C_{b_1}(t) = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(d_2 \frac{1 - e^{i\Delta_1 t}}{\Delta_1} + d_1 \frac{1 - e^{i(\Delta_1 + \omega_M)t}}{\Delta_1 + \omega_M} + d_2 \frac{1 - e^{i\Delta_2 t}}{\Delta_1} + d_1 \frac{1 - e^{i(\Delta_2 + \omega_M)t}}{\Delta_2 + \Delta_M} \right)$$

$$C_{b_2}(t) = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(d_2 \frac{1 - e^{i\Delta_3 t}}{\Delta_3} + d_1 \frac{1 - e^{i(\Delta_3 + \omega_M)t}}{\Delta_3 + \omega_M} + d_2 \frac{1 - e^{i\Delta_4 t}}{\Delta_4} + d_1 \frac{1 - e^{i(\Delta_4 + \omega_M)t}}{\Delta_4 + \Delta_M} \right)$$

$$\Delta_1 = E_g - \omega_M + R_L - (E_{b_1} - \omega_L + R_M)$$

$$\Delta_2 = E_g - \omega_M + R_L - (E_{b_1} - \omega_L - R_M)$$

$$\Delta_3 = E_g - \omega_M - R_L - (E_{b_1} - \omega_L + R_M)$$

$$\Delta_4 = E_g - \omega_M - R_L - (E_{b_1} - \omega_L - R_M)$$

易见 R_M 趋于无穷时, $\tilde{C}_{b_1}(t) \rightarrow 0, \tilde{C}_{b_2}(t) \rightarrow 0$;

$$\text{由(1)式可知: } C_{b_1}(t) = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i\omega_M t} \tilde{C}_{b_1}(t) + \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i(\omega_M + \omega_L)t} \tilde{C}_{b_2}(t) \quad (9a)$$

$$C_{b_2}(t) = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i\omega_M t} \tilde{C}_{b_1}(t) - \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i(\omega_M + \omega_L)t} \tilde{C}_{b_2}(t) \quad (9b)$$

因此这时有 $C_{b_1}(t) \rightarrow 0, C_{b_2}(t) \rightarrow 0$

这就说明只要微波强度足够大，就可以有效抑制背景态上的布居数，从而有效地抑制了能量转移。

5、数值计算

我们还用数值计算验证了上述近似分析的结论。计算中采用的分子哈密顿矩阵为：

$$H_{\text{Molecular}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3000 & 3 & 4 \\ 0 & 3 & 3005 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 3007 \end{pmatrix}$$

其中已设激光场的 Rabi 频率 $R_L = 1\text{cm}^{-1}$ ，频率 $\omega_L = 1000\text{cm}^{-1}$ ，微波频率 $\omega_M = 3000\text{cm}^{-1}$ 。如图4所示。可见，微波足够强时，背景态布居数（ b_1 态与 b_2 态的布居数之和）趋于0，而s态的布居数趋于0.5。

6、结论

这些结果表明，当强度足够大的微波在背景态之间共振可以有效的抑制所要制备的分子从初始态向背景态的能量转移，从而可以制备长寿命的局域模态。这种方法避免了强激光场制备局域模态时的多光子离解。

这篇文章得到了郭光灿老师的启发和指导，特此向他表示感谢。