

[综述]

分子单重/叁重混合激发态碰撞传能中的量子干涉效应*

沙国河 张存浩

(中国科学院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)

摘要 量子干涉效应是基于量子力学波粒二象性原理, 即微观粒子的运动皆具有波的特性而产生的一种干涉现象, 故又称为物质波干涉. 近年来, 在分子的光激发、光解和光电离及碰撞过程中皆已观察到量子干涉效应, 成为分子动态学领域研究热点之一. 我们小组在国际上首次得到了单重/叁重混合激发态分子碰撞传能中的量子干涉的实验证据, 从理论上导出了包括干涉相位角的传能截面公式, 从实验上发展了激光双共振多光子电离光谱技术, 用以测定了 $\text{CO}(A^1\Pi, v=0/e^3\Sigma^-, v=1)$ 与各种原子 (He, Ne, Ar) 及双原子分子 H_2 , O_2 , N_2 , HCl 碰撞传能的干涉角. 其后又与李丽的小组合作, 在热管炉中用激光双共振诱导荧光法观察到 $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+, v=8/b^3\Pi_{0u}, v=14)$ -Na 碰撞中的量子干涉效应, 证明了碰撞干涉效应的普遍性. 近年来, 在理论方面, 我们发展了基于含时微扰的一级波恩近似量子散射方法, 计算出了上述碰撞体系的干涉角 θ_{ST} , 与实验值符合极好. 本文指出虽然气池实验测得的干涉角 θ_{ST} 是不同分子碰撞速度及碰撞参数的“平均”结果, 但与理论计算的微分干涉角尚比较接近, 可提供激发态分子碰撞相互作用势的重要而难得的信息.

关键词: 单重-叁重混合态, 碰撞传能, 量子干涉, 光学双共振多光子电离

中图分类号: O643

1 碰撞传能中量子干涉效应的基本原理

量子干涉效应 (quantum interference effect, QIE) 是基于微观粒子的波动特性而产生的. 根据量子力学“波粒二象性” (wave-particle duality) 原理, 任何微观粒子的运动都具有类似于光波传播的波动性, 即物质波 (matter wave 或 de Broglie wave), 也会发生干涉, 所以量子干涉也称为物质波干涉. 粒子的波性随其质量增大而减弱, 电子因其质量很小, 所以比较容易看到它的波性, 例如有名的 Davisson 和 Germer 在 1927 年观察到的电子束通过晶体时的衍射现象. 近几年, 在分子动态学领域, 量子干涉现象不断被发现, 例如在 ICl 分子光解成 I 和 Cl 原子过程中^[1], H_2O 光解为 H 和 OH^[2], 在 HI ^[3] 和 CO ^[4] 的光激发和光电离, 以及在分子的碰撞传能^[5-8] 和 $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HD}$ 的同位素交换反应中^[9]. 对于单重/三重态的无辐射系间过渡, 早在 1973 年 Gelbart 和 Freed^[10] 就提出了一个公式, 该公式假设传能截面是单重和叁重态分量各自内部传能截面之和. 虽然这个公式在许多情况下与实验结果大致符合, 但 1982 年 Alexander^[11] 对 $\text{CaO}(a^3\Pi, J) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}(A^1\Sigma^+,$

$J+1) + \text{N}_2\text{O}$ 的理论计算, 发现传能速率在某些振动-转动能级出现突然增大的“峰”或减小的“凹陷”, 并指出这是两传能通道间干涉的结果. 可惜他们由于实验上的困难而未能证实这种碰撞传能干涉效应. 我们小组在 1995 年首次发表了 $\text{CO}(A^1\Pi, v=0/e^3\Sigma^-, v=1)$ 碰撞干涉效应的实验证据. 为直观地解释量子干涉现象, 在图 1 中我们把它和光经过双狭缝时产生的杨氏干涉作比较. 由于光强是正比于光的电场振幅的平方, 图 1(a) 表示两狭缝出发的光波的电场在屏上相位叠加. 在屏上不同点, 二者的光程不同产生不同相位差, 同相位时叠加增强而反相位则减弱, 从而产生明暗条纹. 图 1(b) 是单重/叁重混合态碰撞传能量子干涉效应的示意图, 根据量子力学, 一个态出现的几率正比于态波函数模的平方, 由于自旋禁戒的限制, 单重态和叁重态成份的传能波包在各自势能面上运动, 由于二者的路径有所不同, 到达传能产物波函数产生相位差, 二者叠加后发生干涉增强或减弱, 这就是碰撞传能量子干涉效应. 我们从理论上导出了混合态碰撞传能量子干涉效应的表达式^[5]. 对于一个单重/三重混

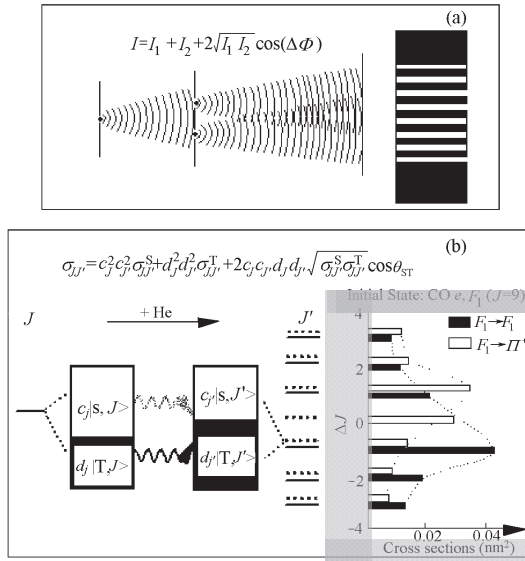


图 1 杨氏双缝干涉 (a) 和碰撞传能量子干涉 (b)
 Fig. 1 Young's "double slit" interference (a) and quantum interference in collisional energy transfer (b)

合态, 其波函数可以用单重和三重态本征波函数的线性叠加表示:

$$\Phi_J = c_J \Psi_J^S + d_J \Psi_J^T, \Phi_{J'} = c_{J'} \Psi_{J'}^S + d_{J'} \Psi_{J'}^T$$

其中 Ψ_J^S 和 Ψ_J^T 分别表示单重态和三重态的零级波函数, J, J' 分别是初态和末态的转动角动量量子数, 而 c_J 和 d_J 是其混合系数. 我们写出 Φ_J 与碰撞伴作用的微扰哈密顿矩阵元 $H_{P_{JJ'}}$.

$$\begin{aligned} H_{P_{JJ'}} &= \langle \Phi_{J'} | H_P | \Phi_J \rangle \\ &= \langle c_{J'} \Psi_{J'}^S + d_{J'} \Psi_{J'}^T | H_P | c_J \Psi_J^S + d_J \Psi_J^T \rangle \\ &= c_J c_{J'} H_{P_{JJ'}}^S + d_J d_{J'} H_{P_{JJ'}}^T \end{aligned}$$

上面推导中, 考虑到只有库仑相互作用, 故单重和三重本征态微扰矩阵元 $\langle \Psi^S | H_P | \Psi^T \rangle = 0$, 根据含时微扰的一级 Born 近似, $J \rightarrow J'$ 碰撞跃迁的几率 $P_{JJ'}$ 为:

$$\begin{aligned} P_{JJ'} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty H_{P_{JJ'}}(\tau) \exp(i\omega_{JJ'}\tau) d\tau \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| c_J c_{J'} \int_0^\infty H_{P_{JJ'}}^S(\tau) \exp(i\omega_{JJ'}^S\tau) d\tau + \right. \\ &\quad \left. d_J d_{J'} \int_0^\infty H_{P_{JJ'}}^T(\tau) \exp(i\omega_{JJ'}^T\tau) d\tau \right|^2 \end{aligned}$$

其中 $\omega_{JJ'} = (E_{J'} - E_J) / \hbar$, $E_J, E_{J'}$ 分别为初态和末态的能量, 对于一个纯单重或三重态, 其跃迁矩矢量可表示为:

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^\infty H_{P_{JJ'}}^M(\tau) \exp(i\omega_{JJ'}^M\tau) d\tau = U_{JJ'}^M \exp(i\theta_M)$$

其中 $U_{JJ'}^M$ 为跃迁振幅, 而 θ_M 为其相位角 ($M = S$ 或 T). 我们定义 $\theta_{ST} = |\theta_S - \theta_T|$, θ_{ST} 称为干涉相位角, 于是可以导出混合态碰撞传能跃迁几率:

$$\begin{aligned} P_{JJ'} &= |c_J c_{J'} U_{JJ'}^S \exp(i\theta_S) + d_J d_{J'} U_{JJ'}^T \exp(i\theta_T)|^2 \\ &= c_J^2 c_{J'}^2 P_{JJ'}^S + d_J^2 d_{J'}^2 P_{JJ'}^T + 2c_J c_{J'} d_J d_{J'} \sqrt{P_{JJ'}^S P_{JJ'}^T} \cos\theta_{ST} \end{aligned}$$

上式中第一项和第二项分别为单重和三重态传能通道的跃迁几率, 而第三项为其干涉项. 对于气池实验, 碰撞传能截面 $\sigma_{JJ'} = 2\pi \int_0^\infty P_{JJ'}(b, v) b db$, 这里 b 是随机分布的碰撞参数, 而 v 是以 Maxwell-Boltzmann 分布的分子碰撞速度. 由于 $P_{JJ'}(b, v)$ 函数尚属未知, 我们可以形式地写出一个“气池实验下平均的”传能截面 $\sigma_{JJ'}$ 公式:

$$\begin{aligned} \sigma_{JJ'} &= c_J^2 c_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^S + d_J^2 d_{J'}^2 \sigma_{JJ'}^T + \\ &\quad 2c_J c_{J'} d_J d_{J'} (\sigma_{JJ'}^S \cdot \sigma_{JJ'}^T)^{1/2} \cos(\theta_{ST}) \end{aligned} \quad (1)$$

其中 θ_{ST} 表示气池实验的干涉角, (1) 式比 Gelbart 和 Freed 的经典传能截面公式多了最后的干涉项. $c_J c_{J'} d_J d_{J'} \cos\theta_{ST}$ 乘积的大小决定干涉的强弱而符号则决定是正干涉或负干涉. (1) 式已完全为我们的实验结果所证实. 详情将在第 3 节中讨论.

2 激光双共振电离光谱技术研究激发态碰撞传能的实验方法

我们组^[12-14]在上世纪八十年代发展了用光学双共振多光子电离(OODR-MPI)技术研究激发态分子光谱和“态-态”(state-to-state)碰撞传能的方法, 用这种方法已成功测得了 CO, N₂ 等双原子分子激发态的“态-态”碰撞传能的绝对截面, 并发现了一系列重要的“倾向性规则”(propensity rules)^[15-19]. 实验方法是用一台准分子激光器同时泵浦两台染料激光器, 用透镜将这二束染料激光聚焦到一个样品池中, 其中充入约 130 Pa 的 CO 和 1.3 kPa 的 He 或其它作为碰撞伴的气体. 样品池中有一对电极, 用以收集分子电离产生的电子/离子信号, 经放大后存入计算机. 图 2 表示传能实验原理, 一束染料激光(泵

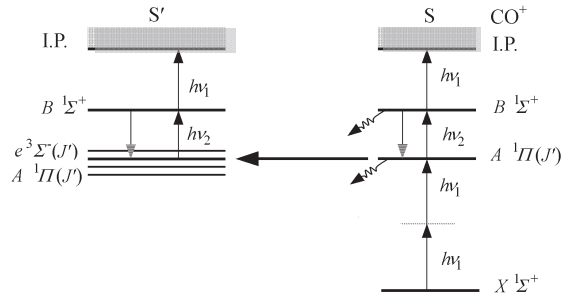


图 2 双共振多光子电离方法研究 CO A¹Π(v=0) → e³Σ⁻(v=1) 传能

Fig. 2 The diagram showing CO A¹Π(v=0) → e³Σ⁻(v=1) energy transfer studied by OODR-MPI technique

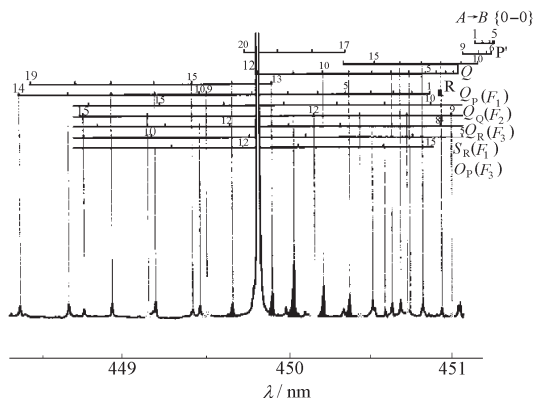


图3 CO $A^1\Pi(v=0, J=12, \Pi^-)$ -He 碰撞传能光谱传能的双共振电离光谱

Fig. 3 OODR-MPI spectrum of CO $A^1\Pi(v=0, J=12, \Pi^-)$ -He collisional energy transfer

浦光)通过双光子吸收将 CO 从基态共振激发到 CO 的 $A^1\Pi$ 的选定的一个振动/转动能级上(初态), 第二束染料激光(探测光), 它将初态及碰撞传能产生的态(末态)经 $B^1\Sigma$ 态共振电离. 实验时固定泵浦光波长而扫描探测光波长, 这样就得到一个如图 3 所示的光谱. 其中一支极强的谱线为初态(J)的光谱, 而其它许多弱的谱线则是碰撞传能产生的末态(J')的光谱, 从这个谱图我们就可以计算出 $J \rightarrow J'$ 碰撞传能的绝对截面 $\sigma_{JJ'}$ ^[17]

$$\sigma_{JJ'} = \frac{1}{[N_m]} \frac{S(J')}{S(J)} \frac{g}{g'} \sqrt{\frac{\pi\mu}{8kT}} \frac{1}{\tau_{\text{eff}}}$$

其中 $[N_m]$ 为碰撞伴的数密度, μ 为碰撞分子对的折合质量, g, g' 分别为 CO(A/e)态和 B 态的统计权重因子, $S(J')/S(J)$ 为初末态谱线的强度比, τ_{eff} 称为有效碰撞时间 $\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_R}$

这里 τ_L 是激光的脉宽, τ_R 为激发态的辐射寿命, 对于单重/叁重混合态可从下式计算^[20]:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{c_j^2}{\tau_S^0} + \frac{d_j^2}{\tau_T^0}$$

这里 τ_S^0 和 τ_T^0 分别表示纯的 CO($A^1\Pi$)和 CO($e^3\Sigma^-$) 的寿命. 为了得到准确的传能截面, 实验时必须注意调整使两束光的焦点重合, 而且同时到达焦点, 还要满足单次碰撞条件, 即在有效碰撞时间 τ_{eff} 内(在我们的实验中约为 5 ns)没有二次碰撞传能发生, 同时, 探测激光的强度要使 CO(A/e) $\rightarrow B$ 的跃迁饱和, 我们在探测光强度达到每脉冲 0.1 ~ 0.3 mJ 时观察到饱和, 即谱线加宽而峰高保持不变. 这种在气池中研究碰撞传能的方法不仅实验技术简单, 而且还有一些重要优点: (1) 实现了全量子态分辨传

能, 包括电子、振动、转动、亚转动和宇称的分辨; (2) 可测得绝对传能截面; (3) 灵敏度高. 由于电子激发态的短寿命, (一般在 10^{-8} s 左右), 在分子束条件下现有实验技术很难测得“态-态”传能的绝对截面.

3 单重/叁重混合态碰撞传能中量子干涉效应的实验证据及干涉相位角的测定

图 4 是一个典型的有显著碰撞干涉效应的传能截面图, 其柱条高度表示实验测得的 He 原子碰撞诱导 CO $A^1\Pi(J=12, \Pi^-)$ 传能到 $A(\Pi^-, J')$ 和 $e^3\Sigma^-(J', F_2)$ 的截面. 横坐标 $\Delta J = J' - J$ 是传能前后角动量的变化, 这个图看来很“反常”, 它与经典的 Gelbart-Freed 公式完全不符(图中用 \bullet 表示), 但是与我们前面导出的(1)式则符合很好(\star). 这并非偶然巧合, 根据光谱微扰理论, 两个微扰的能级相互排斥而产生位移, 上移的能级其二个混合系数 c_j, d_j 符号相同, 而下移能级则符号相反. 由于 CO $A(\Pi^-)$ 与 $e(F_2)$ 的转动项曲线交叉在 $J=12$ 与 $J=13$ 之间, 而图 4 中初态为 $J=12(A, \Pi^-)$, 我们可知它到 $A(\Pi^-, J')$ 的传能. 当 $\Delta J < 0$ 时, $c_j c_{j'} d_j d_{j'}$ 乘积为正, 干涉增强; 而当 $\Delta J > 0$ 时, $c_j c_{j'} d_j d_{j'}$ 乘积为负, 干涉减弱. 而它到 $e(F_2, J')$ 的传能, 则情况正好与之相反, 这就清楚地解释了图 4 中的“反常”现象. 表 1 中列出了不同初态的 CO-He 碰撞体系的 24 个传能截面的实验值及相应的 $c_j c_{j'} d_j d_{j'}$ 乘积的比较, 全部与上述规则相符. 更

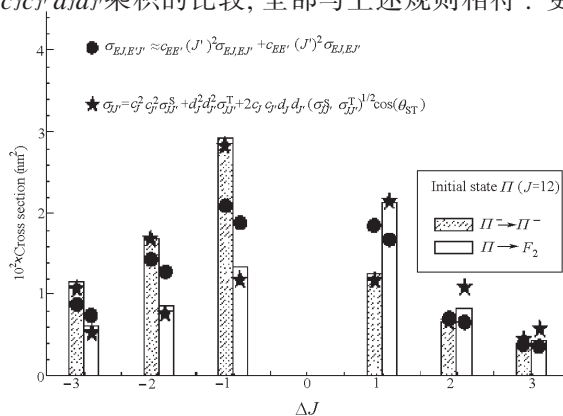


图4 He 碰撞诱导 CO $A^1\Pi(J=12, \Pi^-) \rightarrow A(J', \Pi^-)$ 和 $e^3\Sigma^-(J', F_2)$ 实验截面及其和 Gelbart-Freed 公式(\bullet)及(1)式(\star)的比较

Fig. 4 Experimental energy transfer cross sections from CO $A^1\Pi(J=12, \Pi^-)$ to $A(J', \Pi^-)$ and $e^3\Sigma^-(J', F_2)$ by collision with He and their comparison with Gelbart-Freed formula (\bullet) and Eq. (1) (\star)

表 1 CO(A¹Π v=0/e³Σ⁻, v=1)-He 碰撞传能实验截面及相关的系数 c_Jc_{J'}d_Jd_{J'} 的乘积

Table 1 Experimental cross-sections σ_{JJ'} and the relevant c_Jc_{J'}d_Jd_{J'} products for energy transfer J→J±1 of CO(A¹Π v=0/e³Σ⁻, v=1)-He collision

J	J→J-1		J→J+1	
	10 ² σ _{JJ'} /nm ²	c _J c _{J'} d _J d _{J'}	10 ² σ _{JJ'} /nm ²	c _J c _{J'} d _J d _{J'}
(Π ⁺ →Π ⁺ , Π ⁻ →Π ⁻)				
9, Π ⁺	2.20	+0.19	0.96	-0.20
12, Π ⁻	2.94	+0.22	1.28	-0.23
13, Π ⁻	1.43	-0.23	2.12	+0.16
16, Π ⁺	2.20	+0.18	0.80	-0.22
17, Π ⁺	1.12	-0.22	1.94	+0.14
18, Π ⁺	2.04	+0.14	1.98	+0.07
(Π ⁺ →F ₁ /F ₃ , Π ⁻ →F ₂)				
9, Π ⁺	0.87	-0.20	1.46	+0.20
12, Π ⁻	1.33	-0.22	2.10	+0.23
13, Π ⁻	2.67	+0.23	0.77	-0.16
16, Π ⁺	0.98	-0.18	1.36	+0.22
17, Π ⁺	1.90	+0.22	1.00	-0.14
18, Π ⁺	0.54	-0.14	<0.2	-0.07

进一步, 假若四个波函数混合系数中任一个为零或很小, 则没有干涉或只有很小的干涉, 即只有传能的初末态都是强混合态才有显著的干涉现象, 而这种情况并不常见, 它只发生在单重态和三重态的转动项曲线交点附近, 这就解释了以前的很多单重/三重态传能实验都没有观察到明显的干涉效应的原因. 用这个规则作指导, 我们与清华大学李丽小组合作, 根据 Na₂ 光谱数据, 选择 Na₂(A¹Σ_v⁺, v=8/b³Π_{0v}, v=14)-Na, J=10 和 11 附近做碰撞传能实验, 成功观测到了量子干涉效应, 这进一步证明了(1)式的普适性.

上面讨论了光谱混合系数的影响, 但干涉效应大小还与干涉角 θ_{ST} 密切相关, 它直接反映了碰撞的动态学因素. 我们实验测量了几种原子或分子在不同温度下碰撞诱导 CO 传能的干涉角. 方法是: 分别激发两个互相强微扰的能级, 例如 CO(A¹Π, J=9)和 CO(e³Σ⁻, J=9), 测定二者到 A 和 e 电子态和 ΔJ = ±1 的共八个传能截面, 将其代入(1)式, 其中的波函数混合系数 c_J, d_J 等从 CO 的光谱都是精确已知的, 于是用最小二乘法可以拟合出 cos θ_{ST}, 并进而得到 θ_{ST}, 其结果示于图 5, 可见 θ_{ST} 随着碰撞伴极化率的增加而增加, 随温度增高大体也有加大趋势. 这些碰撞伴情况的 θ_{ST} 都小于 90°, 仅最近我们在 CO-HCl 体系, 测得 θ_{ST} 分别为 (101 ± 3)° (J=12) 和 (110 ± 5)° (J=13). 图 6 比较了 CO 同一传能过程三种不同碰撞伴(He, O₂ 和 HCl)时的传

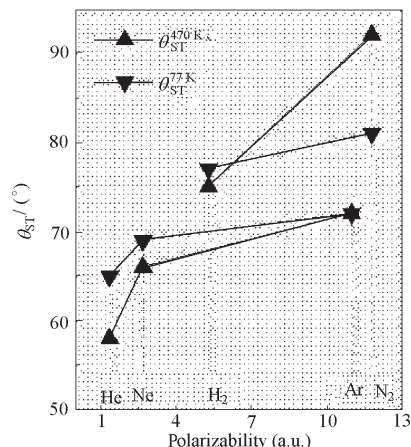


图 5 干涉相位角与碰撞伴极化率的关系

Fig. 5 Experimental θ_{ST} versus the polarizability of collision partner

T = 77 K and 470 K, initial states: CO A(Π⁻)/e(F₁), J = 9 能截面, 可以看到, 在 CO-O₂ 时的干涉效应比 CO-He 小, 而 CO-HCl 情况其干涉的正负则与 He 完全相反, 因为它的 θ_{ST} > 90°, cos θ_{ST} 是负值. 这些反映了 CO 与不同碰撞伴相互作用势的不同, 这个问题我们将在第 5 节中讨论.

4 碰撞量子干涉相位角的量子散射理论计算

在第 1 节中, 我们将碰撞跃迁矩矢量在形式上用振幅和相位角表示而得到了(1)式, 其中的干涉角 θ_{ST} 仅可从实验测得的传能截面拟合得到. 最近几年, 我们小组发展了从量子散射的一级波恩近似(first order Born approximation) 计算 θ_{ST} 的方法, 对 CO(A¹Π, v=0/e³Σ⁻, v=1)与 He, Ne, Ar 原子

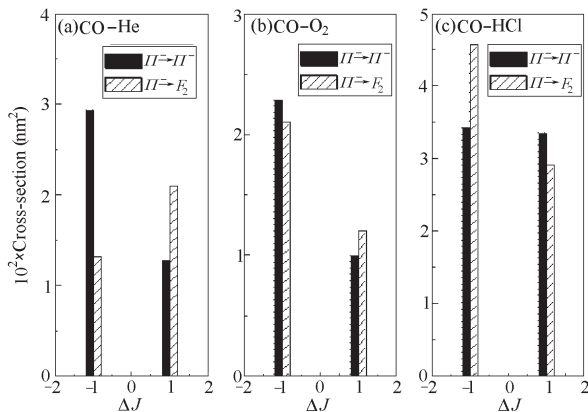


图 6 不同碰撞伴(M)时, CO(J=12, Π⁻)→Π⁻, F₂, ΔJ = ±1 的传能截面和干涉角

Fig. 6 Energy transfer cross-sections and interference angles of CO A(J=12, Π⁻) → Π⁻, F₂, ΔJ = ±1 in collision with M

(a)M = He(θ_{ST} = 65°); (b) M = O₂(76°); (c)M = HCl(101°)

或 HCl 分子碰撞^[21-22]以及 Na₂(A¹Σ_u⁺, v=8/b³Π_{0u}, v=14)-Na 碰撞^[23]的 θ_{ST} 计算值与实验值符合很好, 由于篇幅所限, 本文只能简述其要点: 对双原子分子(B)-原子(A)碰撞体系, 双原子的单重/三重混合态的初、末态转动波函数为

$$|i\rangle = c_J |JKM\rangle^S + d_J |JKM\rangle^T, \\ |f\rangle = c_{J'} |J'K'M'\rangle^S + d_{J'} |J'K'M'\rangle^T,$$

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

Born-Oppenheimer 电子哈密顿算符表示为

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + V, \quad \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B$$

其中相互作用势 V 采用各向异性 Lennard-Jones 势^[24]

$$V(R, \Omega) = V_e(R) \left[1 + a_2 \sum_m (-1)^{2-m} D_{m,k}^{2,*}(\Omega) \cdot C_m^2(\Omega) \right] + V_o(R) a_1 \left[\sum_m (-1)^{1-m} D_{m,k}^{1,*}(\Omega) \cdot C_m^1(\Omega) + \sum_m (-1)^{3-m} D_{m,k}^{3,*}(\Omega) C_m^3(\Omega) \right]$$

其中的偶对称项 V_e(R) 和奇对称项 V_o(R) 为^[25]:

$$V_e(R) = 4\varepsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6],$$

$$V_o(R) = 4\varepsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^7],$$

上式中 R 是原子与分子质心间的距离, 参数 ε 和 σ 分别表示势阱的深度和“硬球”碰撞直径, a₁, a₂ 为各向异性参数, D_{m,k} 是 Wigner 转动矩阵, C_m(Ω) 为 Racah harmonic 函数, 对于同核双原子分子, 例如 Na₂, a₁≡0, CO 是一个很接近于同核双原子分子的异核双原子分子, 对于 CO-He, a₁ 也可近似取为零. 而对于 CO-Ne 和 CO-Ar, 则只有取 a₁/a₂=0.1 时的计算结果和实验符合, 这可能是由于 Ne 和 Ar 的

极化率较大之故. 根据含时微扰的波恩近似, |i> 到 |f> 的跃迁的振幅为

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle f | V(t) | i \rangle dt =$$

$$\frac{c_J c_{J'}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle J'K'M' | V(t) | JKM \rangle^S dt +$$

$$\frac{d_J d_{J'}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle J'K'M' | V(t) | JKM \rangle^T dt$$

由于转动传能所传递的能量(特别当 ΔJ = ±1 时) ΔE 在 10 cm⁻¹ 量级, 大大小于分子碰撞能量(室温在 200 cm⁻¹ 量级), 故分子运动可用直线轨迹近似:

$$R^2(t) = (v^2 t^2 + b^2)$$

其中 v 为碰撞速度, 而 b 为碰撞参数, |i> 到 |f> 跃迁几率为

$$P_{JJ'} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{MM'} \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle f | V(t) | i \rangle dt \right|^2 \\ = c_J^2 c_{J'}^2 P_{JJ'}^S + d_J^2 d_{J'}^2 P_{JJ'}^T + 2c_J c_{J'} d_J d_{J'} P_{JJ'}^{\text{inter}}$$

跃迁几率对分子碰撞速度及碰撞参数积分, 得到气池实验中干涉角 θ_{ST} 的余弦:

$$\cos \theta_{ST} = \frac{\int \int P^{\text{inter}} f(v, b, T) db dv}{\left[\int \int P_{JJ'}^S f(v, b, T) db dv \right]^{1/2} \cdot \int \int P^{\text{inter}} f(v, b, T) db dv} \\ \frac{\int \int P^{\text{inter}} f(v, b, T) db dv}{\left[\int \int P_{JJ'}^T f(v, b, T) db dv \right]^{1/2}}$$

$$f(v, b, T) = b v^3 e^{-\frac{\mu v}{2k_B T}}$$

不同碰撞体系在不同温度下实验与理论计算值的 θ_{ST} 列于表 2, 二者符合很好.

表 2 干涉相位角 θ_{ST} 理论计算值和实验值及计算中所用的参数

Table 2 The theoretical and experimental θ_{ST} and the parameters used in calculation

Collision pair	T/K	θ _{ST} (Expt.)	θ _{ST} (Theor.)	μ	10 ³ × P/nm ³	Inter-molecular potential
CO ⁺ -He	77	58°, J=9	57.9°, J=9	3.5	0.205	dipole-induce dipole ∝ R ⁻⁶
	253	61°, J=9	62.4°, J=9			
	470	65°, J=9	64.6°, J=9			
CO ⁺ -Ne	77	66°, J=9	67.7°, J=9	11.75	0.396	isotropic Lennard-Jones potential (Eq.)
	253	71°, J=9	69.5°, J=9			
	470	69°, J=9	70.5°, J=9			
CO ⁺ -Ar	77	72°, J=9	73.4°, J=9	17.5	1.641	isotropic Lennard-Jones potential (Eq.)
	253	71°, J=9	72.5°, J=9			
	470	72°, J=9	73.2°, J=9			
CO ⁺ -HCl	268	101°, J=12	99°, J=12	15.84	1.03D	dipole-dipole ∝ R ⁻³
CO ⁺ -HCl	268	110°, J=13	109°, J=13			
Na ₂ ⁺ -Na	750	71°, J=10	67.8°, J=10	15.3	23.6	∝ [(σ/R) ¹² - (σ/R) ⁶]

CO⁺: CO(A¹Π, v=0/e³Σ⁻, v=1); Na₂⁺: Na₂(A¹Σ_u⁺, v=8/b³Π_{0u}, v=14); μ: reduced mass; P: polarizability of the collision partner; D: Debyes

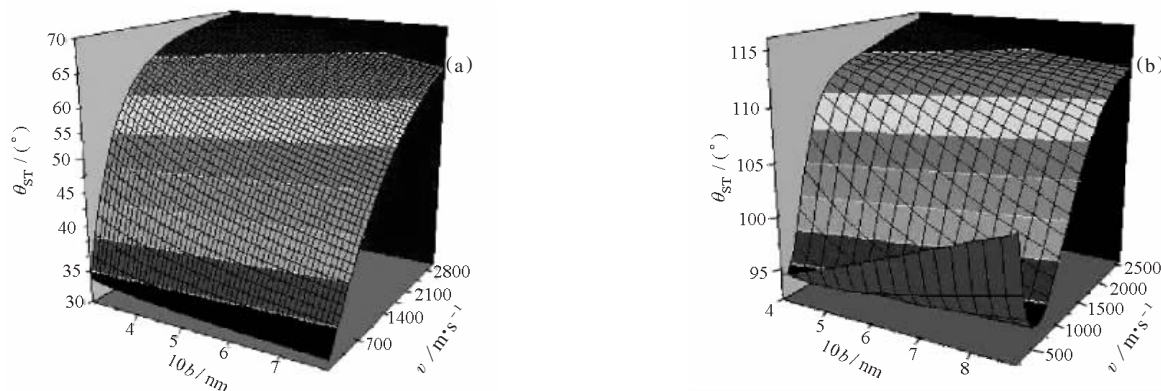


图7 碰撞传能微分干涉角与碰撞参数 (b) 和碰撞速度 (v) 的关系

Fig. 7 Differential interference angle in collisional energy transfer vs the impact parameter and collision velocity

(a) CO-He, CO $J=9(\Pi^+) \rightarrow J'=10(F_1)$; (b) CO-HCl, CO $J=12(\Pi^-) \rightarrow J'=13(F_2)$

5 气池实验干涉角物理意义的进一步讨论

从上面叙述我们知道, θ_{ST} 的值是从 $\cos^{-1} \theta_{ST}$ 得到的, 这就产生了 θ_{ST} 多值性的问题, 即 $n\pi \pm \theta_{ST}$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$) 都可能是 $\cos^{-1} \theta_{ST}$ 的解. 因此, 必需从物理上考察一下 θ_{ST} 的可能取值. 对 CO ($J=10$), $\Delta J = \pm 1$ 初末态的转动能级差 $|E_J - E_{J'}|$ 约为 10 cm^{-1} , 故转动波函数频率差 $\omega_{JJ'} = |E_J - E_{J'}| / h$ 在 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$, 分子间力的有效作用距离约为十分之几 nm, 而室温下分子运动速度为每秒数百米, 故有效碰撞传能时间 (τ) 在 10^{-12} s 量级. 从公式 (4) 可估计 $\theta_{ST} \approx \omega_{JJ'} \cdot \tau = (0.1 \sim 1)\pi$ 弧度之间, 可见取 θ_{ST} 值在 $0 \sim \pi$ 间, 一般情况下是正确的. 另外, 气池实验所测得的 θ_{ST} 代表了分子以 Maxwell-Boltzmann 速度分布 (v) 和随机的碰撞参数 (b) 的“平均”结果. 近几年我们试图在分子束实验中测得微分干涉角 θ_{ST} , 但由于实验技术问题, 尚未成功. 最近我们从量子散射理论计算了微分干涉角与 b 和 v 的关系, 如图 7 所示. 对于 CO-He 碰撞 (图 7a), v 从 $250 \sim 2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ($T=258 \text{ K}$ 时, 最可几速度 $v_p = 1130 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), b 从 0.3 nm (“硬球”碰撞) 到 1.0 nm (几乎没有作用力的距离), $\theta_{ST} = 48 \sim 70^\circ$. 而对 CO-HCl 碰撞, θ_{ST} 则处于 $93^\circ \approx 112^\circ$ 的区域, 都与气池实验结果相近. 因此, 我们认为气池实验干涉角是有重要意义的, 它可以提供单重/三重混合态与其它原子或分子相互作用势的信息, 这样的信息现在从其它实验或理论都是很难得到的. 由于 HCl 为强极性分子, 与 CO 发生长程偶极-偶极相互作用 ($\propto R^{-3}$), 有效碰撞时间约为 1.5 ps . 而 He 原子与 CO 的作用要短程得多 ($\propto R^{-6}$), 碰撞时间约为 0.3 ps , 这可以解释前者比后者的干涉角大得多的原因.

References

- Rakitzis, T. P.; Kandel, S. A.; Alexander, A. J.; Kim, Z. H.; Zare, R. N. *Science*, **1998**, *281*: 1346
- Dixon, R. N.; Hwang, D. W.; Yang, X. F.; Harich, S.; Lin, J. J.; Yang, X. Y. *Science*, **1999**, *285*: 1249
- Zhu, L.; Kleiman, V.; Li, X.; Lu, S. P.; Trentelman, K.; Gordon, R. J. *Science*, **1995**, *270*: 77
- Chen, X. L.; Sha, G. H.; Jiang, B.; Xie, J. C.; Zhang, C. H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*: 858
- Sha, G. H.; He, J. B.; Jiang, B.; Zhang, C. H. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*: 2772
- Chen, X. L.; Sha, G. H.; Jiang, B.; He, J. B.; Zhang, C. H.; *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*: 8661
- Chen, X. L.; Chen, H. M.; Li, J.; Liu, Y. M.; Dai, X. C.; Sha, G. H.; Xie, J. C.; Zhang, C. H.; Li, L. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318*: 107
- Kohguchi, H.; Suzuki, T.; Alexander, M. H. *Science*, **2001**, *294*: 832
- Dai, D. X.; Wang, C. C.; Harich, S. A.; Wang, X. Y.; Yang, X. M.; Chao, S. D.; Skodjic, R. T. *Science*, **2003**, *300*: 1730
- Gelbart, W. M.; Freed, K. F. *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *18*: 470
- Alexander, M. H. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*: 429
- Sha, G. H.; Zhong, X.; Zhao, S.; Zhang, C. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *110*: 405
- Sha, G. H.; Zhong, X.; Zhao, S.; Zhang, C. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *110*: 410
- Sha, G. H.; Zhong, X.; Zhao, S.; Zhang, C. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1985**, *1*: 65 [沙国河, 钟宪, 赵申, 张存浩. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1985**, *1*: 65]
- He, J. B.; Sha, G. H.; Zhang, X. Y.; Bai, J. L.; Zhang, C. H. *Acta Phys-Chim. Sin.*, **1990**, *6*: 534 [何晋宝, 沙国河, 张晓原, 白吉玲, 张存浩. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1990**, *6*: 534]
- Sha, G. H.; Zhang, C. H. Special collection of academic theses in celebration of Professor Tang Ao-Qing's teaching and Researching for five decades. Changchun: Jilin University Press, 1990: 96 [沙国河, 张存浩. 庆祝唐敖庆教授执教 50 年学术论文专集. 长春: 吉林大学出版社, 1990: 96]

- 17 Sha, G. H. ; Zhang, W. J. ; Jiang, B. ; He, J. B. ; Zhang, C. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **179**: 442
- 18 Sha, G. H. ; Sun, W. Z. ; Jiang, B. ; Hints, E. ; Zhang, C. H. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 9487
- 19 Zhang, C. H. Sha, G. H. *Science*, **1993**, **262**: 374
- 20 Helene Lefebvre-Brion; Robert, W. Field, Perturbation in the spectra of diatomic molecules, New York: Academic Press, 1986: 249-250
- 21 Sun, M. T. ; Sha, G. H. ; Cong, S. L. ; Ma, F. C. ; Xie, J. C. ; Zhang, C. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **339**: 413
- 22 Tian, H. M. ; Sun, M. T. ; Sha, G. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**: 5123
- 23 Tian, H. M. ; Sun, M. T. ; Sha, G. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**: 1570
- 24 Richard B. Bernstein. Atom-molecule collision theory—A guide for the experimentalist. New York and London: Plenum Press, 1979: 271
- 25 Lin, C. T. ; Stell, G. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 6969

Quantum Interference Effect in Collision-induced Intramolecular Energy Transfer within Singlet-triplet Mixed States*

Sha Guo-He Zhang Cun-Hao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The principle of wave-particle duality of quantum mechanics ascertains that any microscopic particle must also exhibit wave properties. The matter wave, or de Broglie wave, was first evidenced by Davisson and Germer in 1927 in the electron diffraction by crystals. In recent years, numerous fascinating examples of the quantum interference effect (QIE) have been discovered in the molecular systems in their excitation, dissociation and ionization by photons as well as in collision processes. Our group was the first to obtain the experimental evidence of QIE in a collision, specifically for the singlet-triplet mixed state of a diatomic species, and to derive an explicit expression for its energy transfer cross-section. In this expression, the interference phase angle (θ_{ST}) that describes the phase angle difference between singlet and triplet energy transfer channels is defined and experimentally measured for CO($A^1\Pi$, $v=0/e^3\Sigma^-, v=1$)-M collision system with M = rare gases (He, Ne, Ar), homonuclear diatomics (H_2, N_2, O_2) and heteronuclear diatomics (HCl) via the optical-optical double resonance multiphoton ionization (OODR-MPI) technique. We have also observed QIE in $Na_2(A^1\Sigma_u^+, v=8/b^3\Pi_{0u}, v=14)$ -Na collision. More recently, we have carried out quantum scattering calculations of the interference angle based on the first order Born approximation of time dependent perturbation theory. For atom-diatom collision, the anisotropic Lennard-Jones interaction potential was adopted, and for polar diatom-diatom collision, the long-range dipole-dipole interaction proportional to R^{-3} was shown to be a proper potential for the calculation. All the calculated θ_{ST} at $T=77, 253$ and 470 K for CO($A^1\Pi, v=0/e^3\Sigma^-, v=1$)-M, for M = He ($\theta_{ST}=58^\circ \sim 65^\circ$), Ne ($66^\circ \sim 69^\circ$), Ar ($72^\circ \sim 90^\circ$) and HCl ($101^\circ \sim 110^\circ$), are in good agreement with the experiments. Our calculated differential θ_{ST} are in the range of $48^\circ \sim 70^\circ$ for CO-He and $93^\circ \sim 112^\circ$ for CO-HCl collision for all v and b values that are physically significant. These values are close to those experimental θ_{ST} 's obtained in the gas cell, implying that the "average effect" is not serious. The calculation also gives an effective collision time of 0.3 ps for CO-He and 1.5 ps for CO-HCl collision, which explains why the experimental θ_{ST} for the former is much smaller than that of the latter. These results show that θ_{ST} should provide important information on the singlet-triplet mixed state intermolecular potential, which is difficult to obtain by other experimental or theoretical methods.

Keywords: Singlet-triplet mixed state, Collisional energy transfer, Quantum interference, Double resonance multiphoton ionization

Received: March 23, 2004; Revised: March 29, 2004. Correspondent: Sha Guo-He (E-mail: ghsha@dicp.ac.cn; Fax: 0411-4675584).

* The Project Supported by NKBRP(G1999075303)