

用相干拉曼技术高效地 振动激发氢气分子



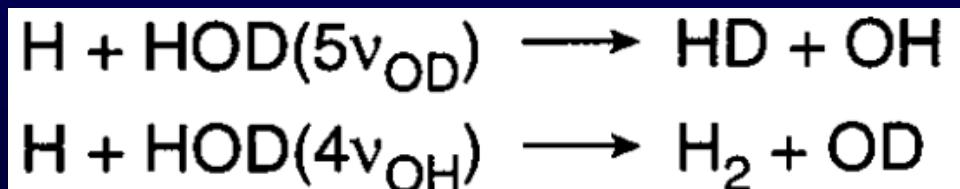
中科院大连化物所
分子反应动力学国家重点实验室
肖春雷
2012.12.11

振动激发在化学反应中

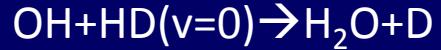
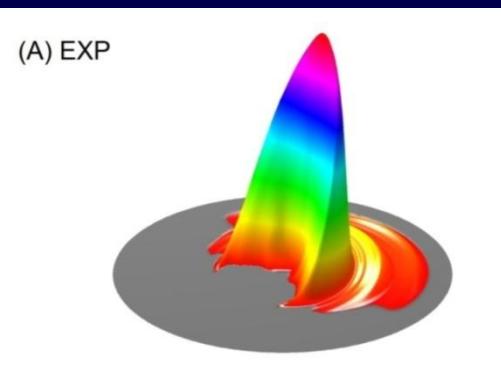
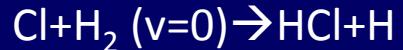
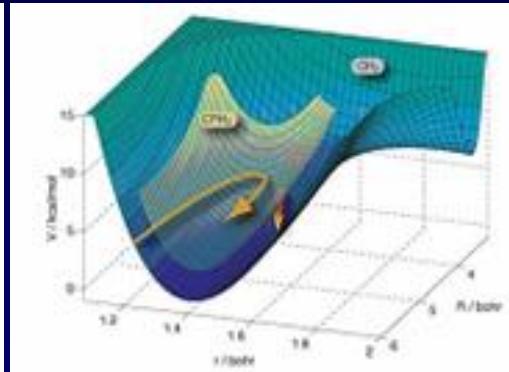
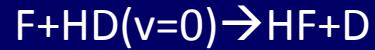
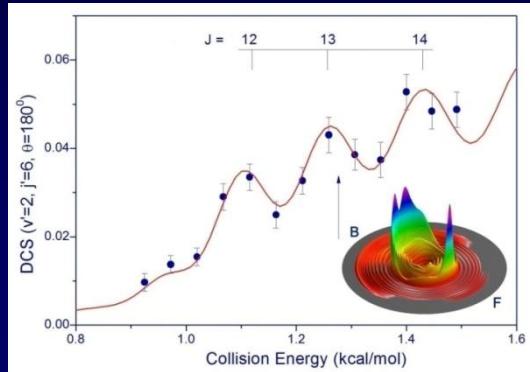
扮演重要的角色

- 燃烧化学、大气化学、星际化学中：
 - 相当一部分的反应物分子处于振动激发态；
 - 分子的振动是这些反应的重要推动力。
- 化学动力学的核心问题：
 - 反应机理？
 - 振动能量如何从反应物进入产物；
 - 在产物中如何分配：平动/振动(振动模式之间)

- 调控反应的潜在方式
“光子催化剂”



过去我们研究的是自由基+ 氢分子($v=0$)

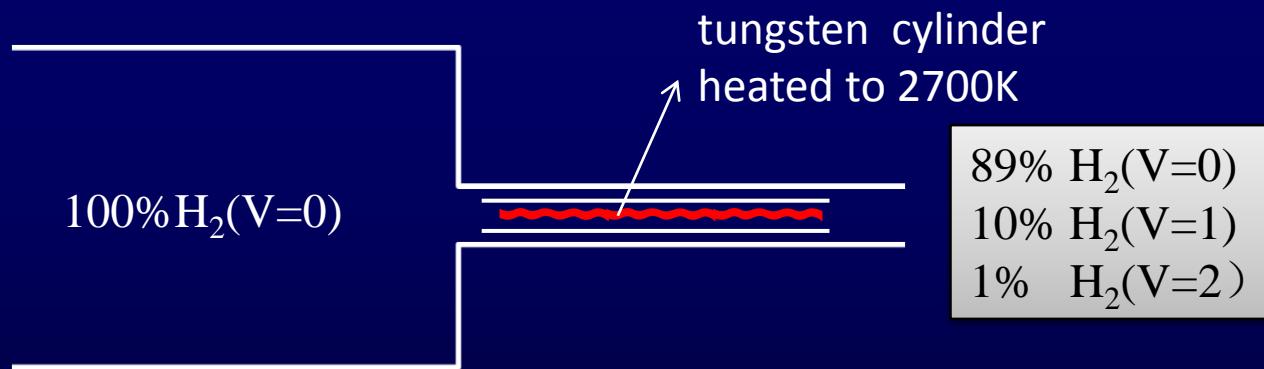


振动激发的氢气分子：

- 将对反应有什么影响？
- 反应的机理是否发生变化？

如何让氢分子振动激发？

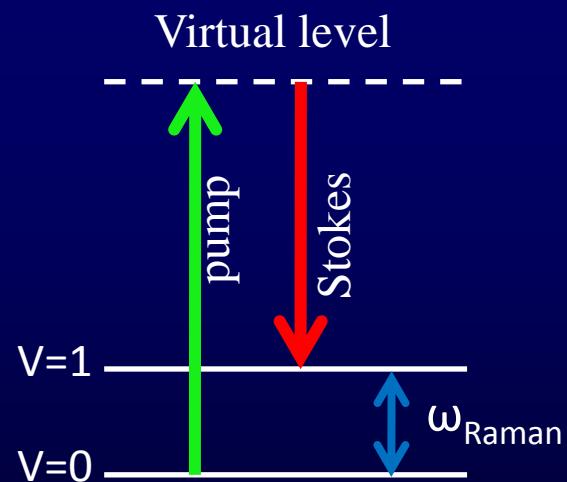
- 加热
 - 优点: 简单
 - 缺点: 缺乏量子态的选择性



加热的方法不适用于态-态散射实验

如何让氢分子振动激发？

- 激光: 受激拉曼激发
 - 优点: 能够选择量子态;
 - 缺点: 效率较低 (百分之几)



$$\omega_{\text{Raman}} = \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{Stokes}}$$

为什么激光的激发效率很低？

- Stokes光产生于高压拉曼池；
- 氢分子的振动能级间隔随压力是变化的；
- Stokes光的波长和分子束需要的波长不匹配。



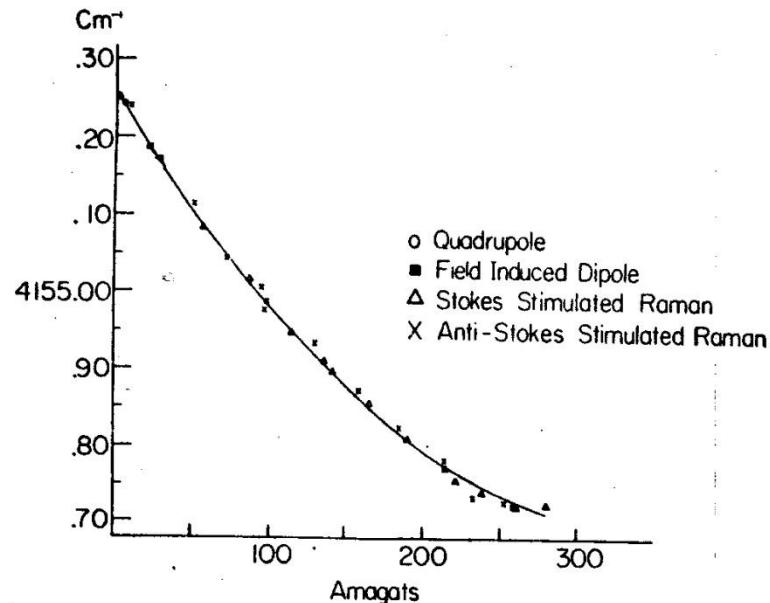
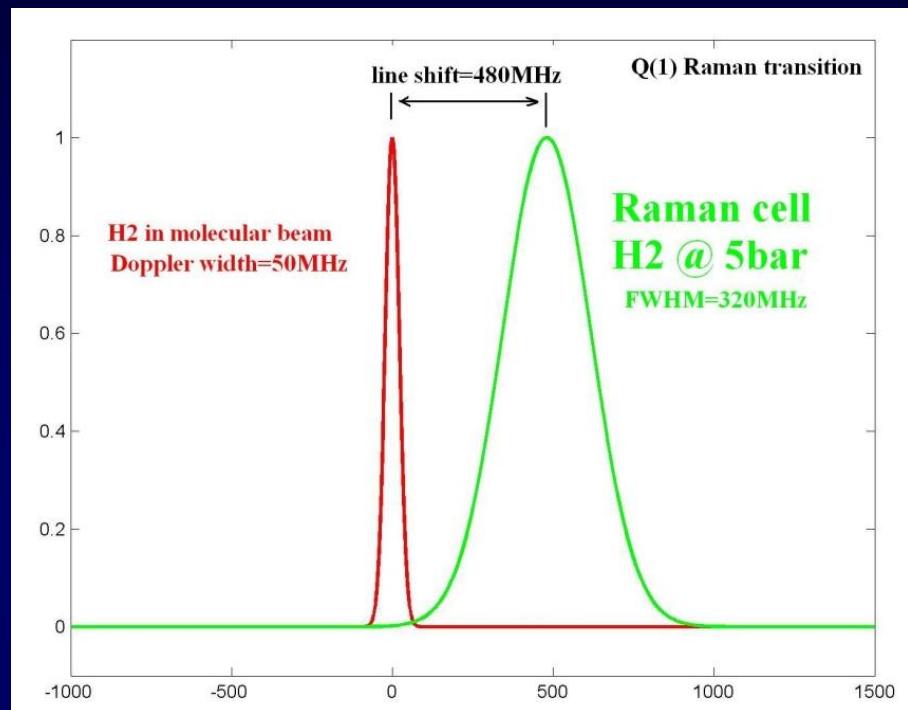


FIG. 1. The pressure shifting of $Q(1)$

氢气Q(1)谱线随压力的变化。

每增加一个大气压，谱线平移
 0.003cm^{-1} (约 $100\text{MHz}/\text{amagat}$)

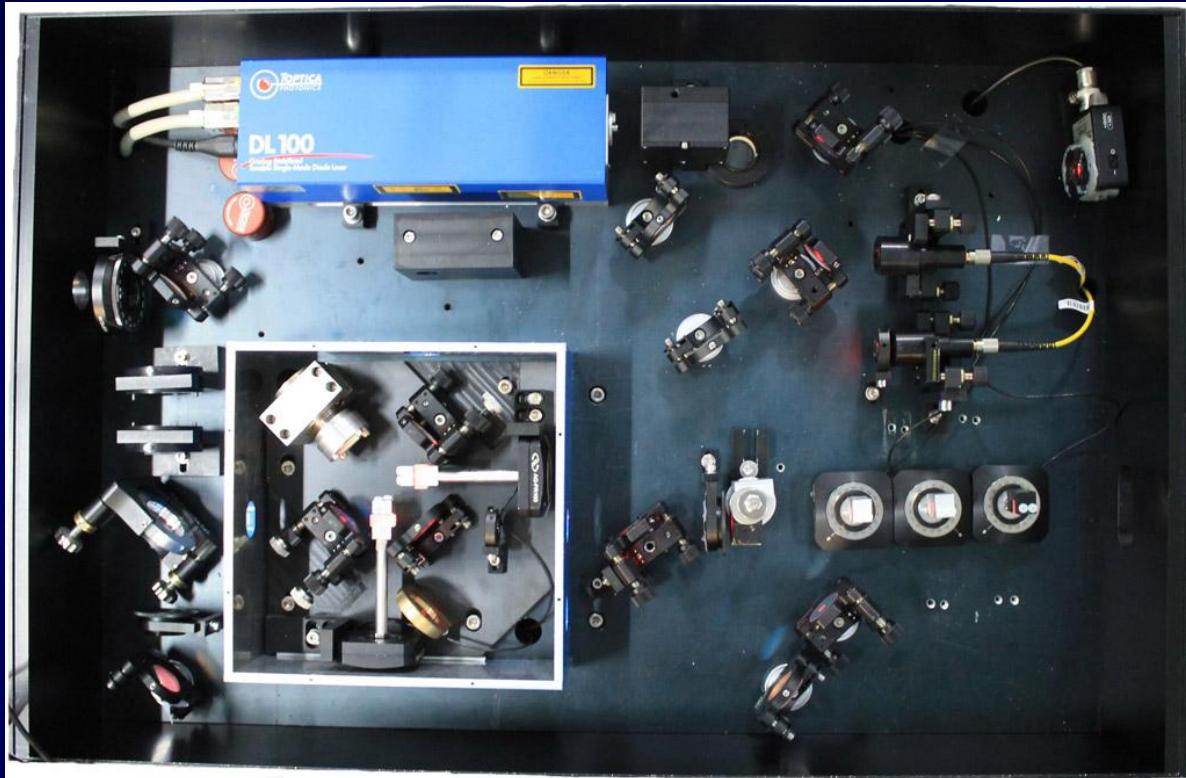
波长仅仅差了 0.016cm^{-1} ，但
 已经与分子束的谱线完全错开。



提高激发效率的关键

- 波长与分子束谱线的匹配
- 脉冲能量较高

窄线宽、高能量的光参量振荡/放大器



输出脉冲的时间波形



FWHM \sim 6ns



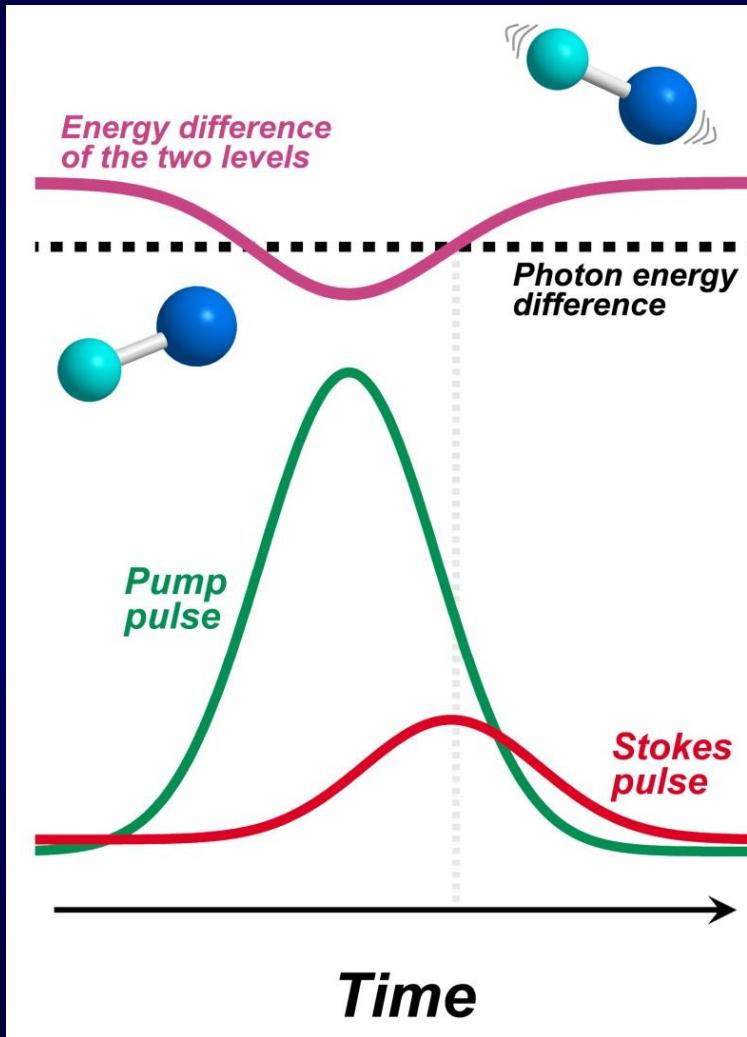
OPO共振腔照片

极窄的激光线宽: $< 0.006 \text{ cm}^{-1}$

中心波长漂移: $< 0.003 \text{ cm}^{-1}$

脉冲能量输出: $> 60 \text{ mJ} @ 660 \text{ nm}$,

用SARP 激发氢分子： Stark-induced adiabatic Raman passage



1. 空间：完全重合
2. 激光线宽：单纵模
3. 共振频率：适当的detuning
4. 时间：一前一后
5. 能量：一强一弱

100% 激发效率

SARP方案是绝热通道技术
在分子拉曼激发的推广

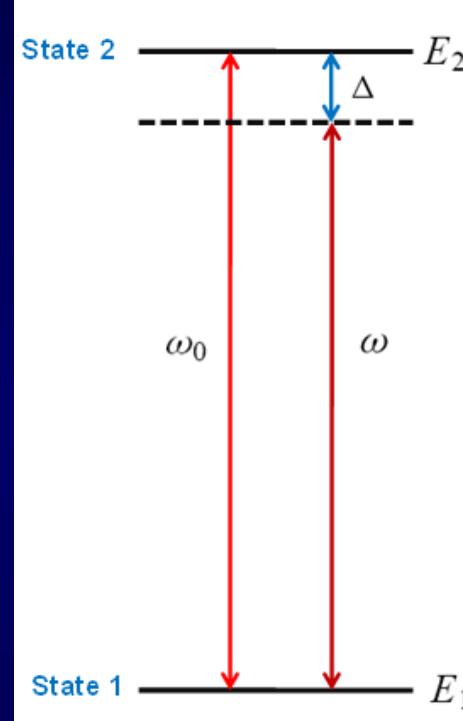
绝热通道(Adiabatic Passage)

光场和一个两能级体系的相互作用可以用含时的薛定谔方程来描述：

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

汉密尔顿量为：

$$H(t) = \hbar \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\Omega(t) \\ \frac{1}{2}\Omega(t) & \Delta(t) \end{bmatrix}$$



$H(t)$ 的本征函数为 $\Phi(t)$ ，被称为绝热态。

绝热态与透热态的关系用混合角描述。

$$\Phi_+(t) = \psi_1 \sin \Theta(t) + \psi_2 \cos \Theta(t)$$

$$\Phi_-(t) = \psi_1 \cos \Theta(t) - \psi_2 \sin \Theta(t)$$

$$\Theta(t) = \frac{1}{2} \arctan [\Omega(t)/\Delta(t)]$$

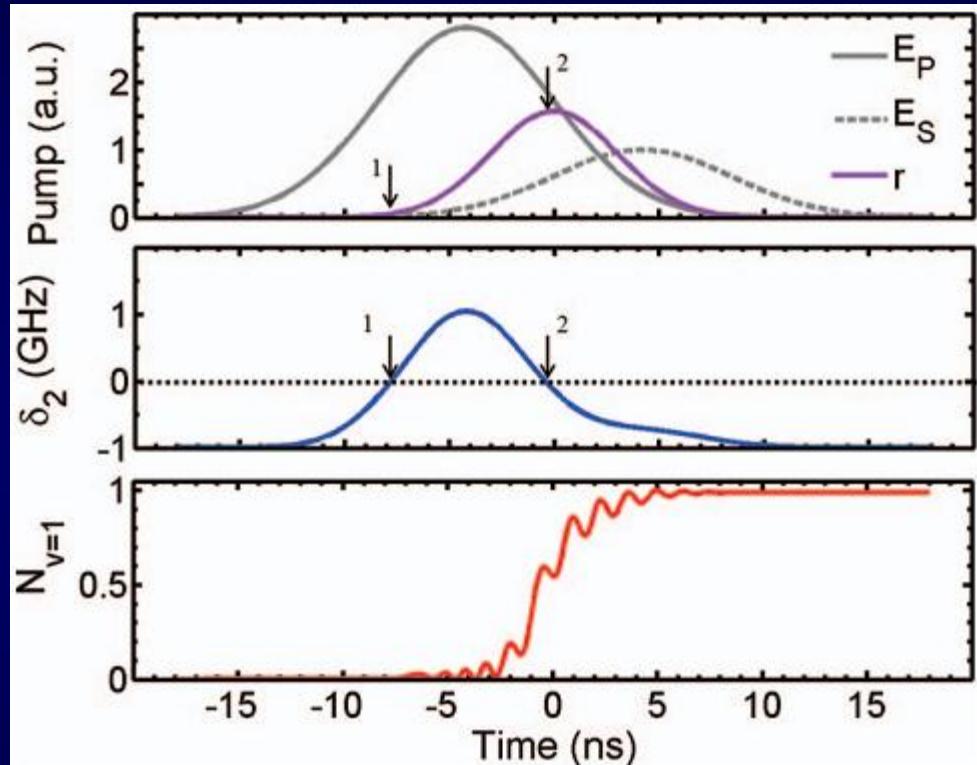
当满足绝热条件时，绝热态的布居守恒：

$$\frac{1}{2} |\dot{\Omega}\Delta - \Omega\dot{\Delta}| \ll (\Omega^2 + \Delta^2)^{3/2}$$

Δ 改变正负号

$$\begin{aligned} \psi_1 &\xrightarrow{-\infty \leftarrow t} \Phi_+(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \psi_2 \\ -\psi_2 &\xrightarrow{-\infty \leftarrow t} \Phi_-(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \psi_1 \end{aligned}$$

用SARP 激发氢分子： 将绝热通道技术推广至分子的拉曼激发

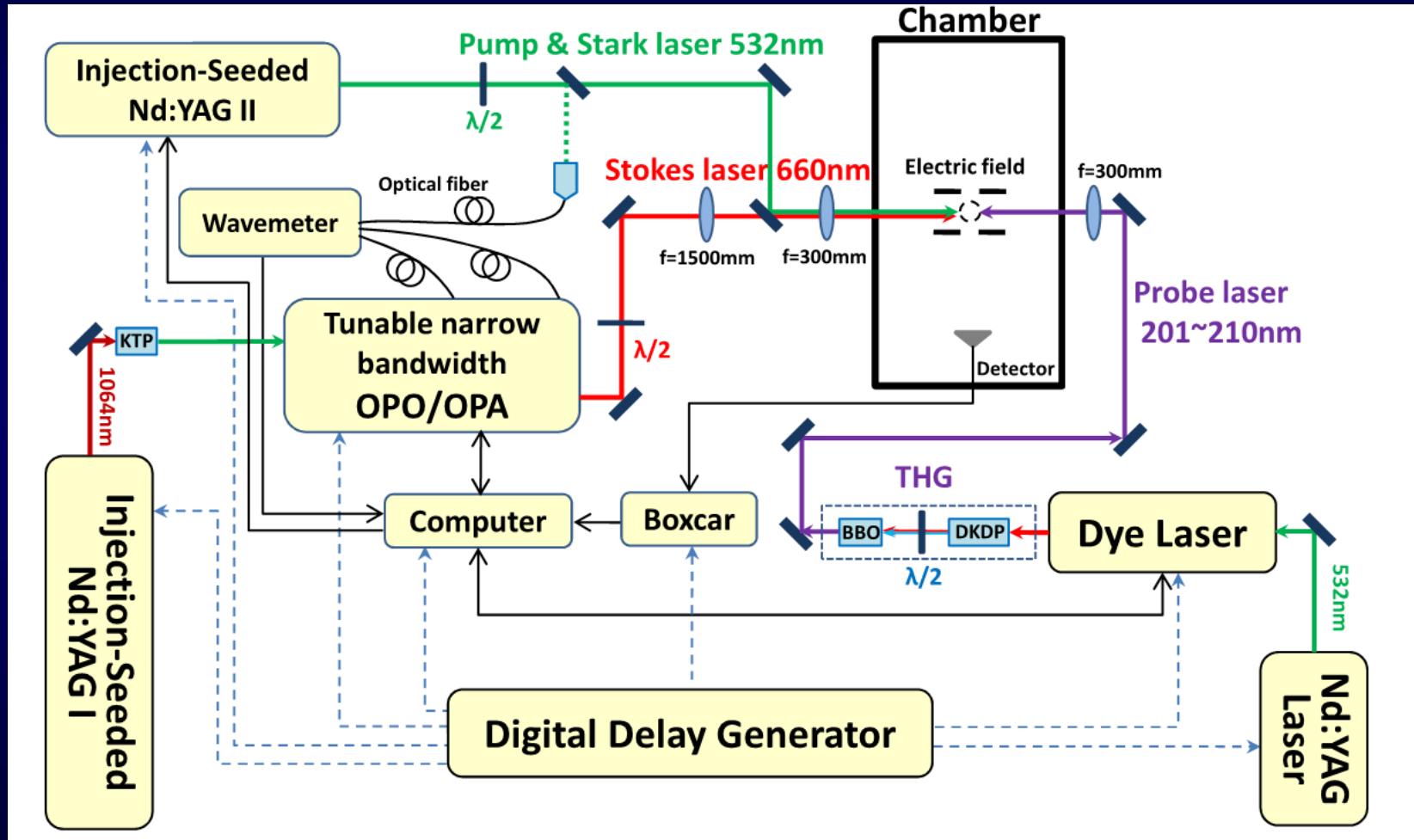


绝热条件

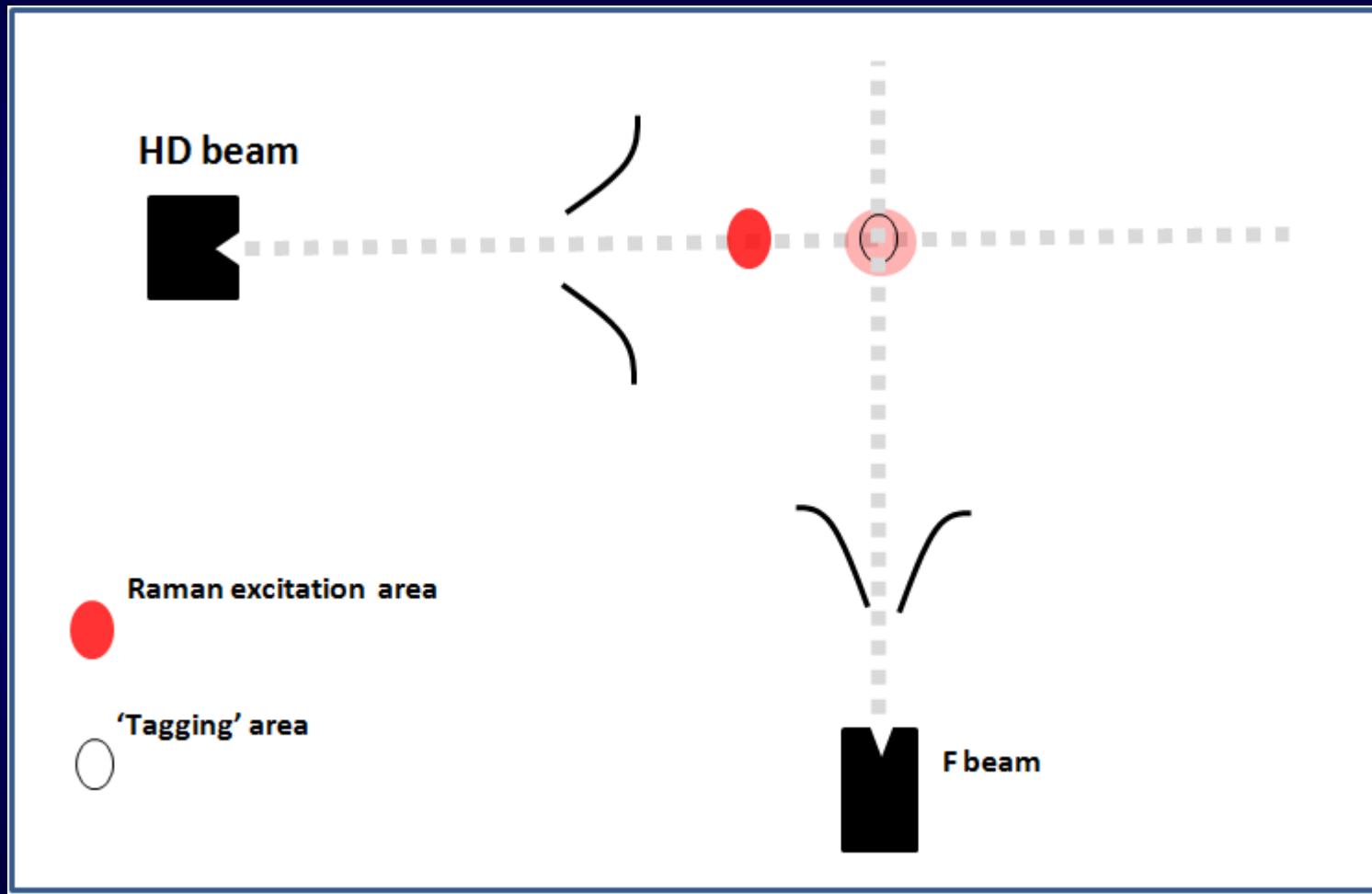
- 激光能量：1500mJ/mm²
- 激光线宽：单纵模
- 激光频率：适当的detuning
- 时间：一前一后
- 能量：一强一弱

较强的pump光诱导的Stark效应，使分子的谱线发生变化，导致 Δ 两次改变正负号；
第一次：Stokes光很弱，不发生布居数转移；
第二次：pump光和Stokes光都较强，氢分子从v=0振动激发至v=1。

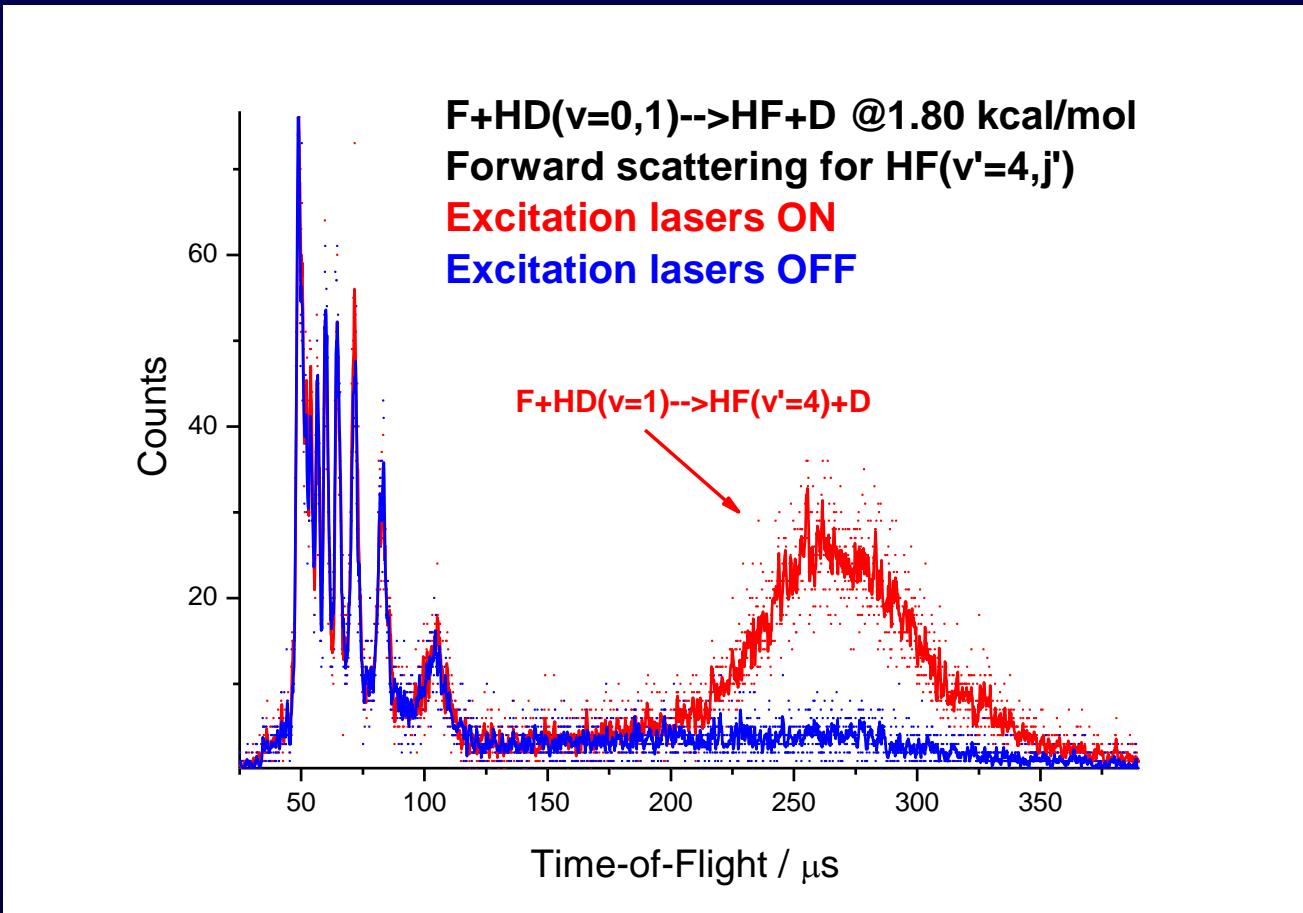
实验示意图



初步的交叉分子束实验

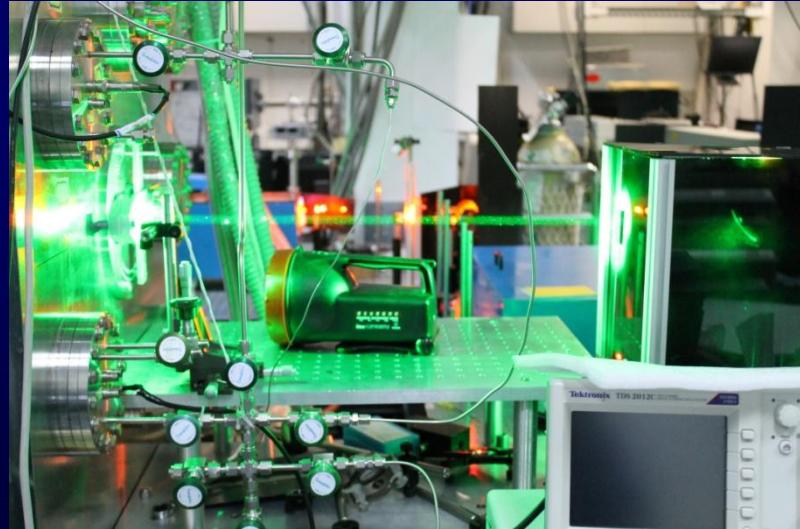


初步的分子束散射实验



总结

- 搭建了一套窄线宽、高脉冲能量的激光系统；
- 将氢分子（HD）高效率的激发至振动激发态；
- 首次证实了SARP理论的正确性和实用性；
- 为振动激发的交叉分子束实验打下了坚实的基础。



致谢



谢谢！