

# 强红外 CO<sub>2</sub> 激光场中乙醇分子的离解特性

朱文森 张泽渤 朱沛然 赵玉英

(中国科学院物理研究所)

章立民 任廷裕 张爱真 金文珠

(中国科学院化学研究所)

**提要:** 实验研究了乙醇分子的红外多光子离解特性。给出了离解速率与激光频率、激光能量、激光脉冲数、温度、初始气压的关系。离解阈值约为 1.8 焦耳/厘米<sup>2</sup>, 观测到离解速率的极大值相对于其线性吸收峰向长波方向位移约 8 厘米<sup>-1</sup>。

## Dissociation characteristics of ethanol molecules in a strong infrared CO<sub>2</sub> laser field

*Zhu Wensen, Zhang Zebo, Zhu Peiran, Zhao Yuying*

(Institute of Physics, Academia Sinica)

*Zhang Limin, Ren Tingyu, Zhang Aizhen, Jin Wenzhu*

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

**Abstract:** Characteristics of infrared multiphoton dissociation of ethanol molecules were investigated experimentally. The dependence on dissociation rate on laser frequency, laser energy, pulse number, temperature and initial pressure are given. The maximum value of dissociation rate of ethanol molecules was found to shift by 8 cm<sup>-1</sup> towards longer wavelengths relative to the peaks of its linear absorption spectrum.

乙醇分子 C—O—O 非对称伸缩振动吸收带处于 CO<sub>2</sub> 激光频率范围, 具有强吸收<sup>[1]</sup>。分别用 9R(18) 线和 9P(28) 线辐照乙醇, 已探测到处于  $\alpha^3\Pi_u$  态的 C<sub>2</sub> 分子<sup>[2]</sup> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 生成物<sup>[3]</sup>, 但对离解特性描述尚少, 本文给出我们在这方面进行研究的结果。

### 一、实 验

实验方法与文献[4]所述基本相同。激光

脉冲主峰与拖尾的能量比为 3:2。反应池为玻璃管制作, 体积约 43.7 厘米<sup>3</sup> ( $\phi 2.25 \times 11$  厘米<sup>3</sup>)。光声样品池体积约 37 厘米<sup>3</sup> ( $\phi 2.5 \times 7.5$  厘米<sup>3</sup>), 在池子中部下方放入电容式麦克风。它接收的光声信号经 SF1 锁相放大器放大后送入函数记录仪记录, 检测光源为可调谐连续波 CO<sub>2</sub> 激光器。

用恒温水浴方法控制温度。样品池为双层石英管制作, 夹层内通入恒温水。

收稿日期: 1981 年 6 月 10 日。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 纯度为 99.5%，没有进一步提纯。

照射前后反应池内样品的变化用 Specord IR 75 红外分光光度计监测，辐照后的样品还用 SP2305 色谱仪和 ST-04 型微量水色谱仪进行测量比较。

## 二、离解速率的估算

对于强红外场下单分子的离解，在作  $t$  次激光脉冲辐照后，其浓度的变化为：

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

式中  $k$  为离解速率。若考虑到反应池体积  $V$  的影响，则有<sup>[4]</sup>

$$k = \ln \frac{V}{V-U} \quad (2)$$

或  $k \approx U/V$  当  $k \ll 1$ ,

$U$  为等效反应体积。用能量密度分布函数  $g(\phi)$  和分子的离解几率  $p(\phi)$  或平均离解几率  $\bar{p}$  表示  $U$  为<sup>[5]</sup>：

$$U = \int_0^{\infty} g(\phi) p(\phi) d\phi \approx \bar{p} \int_0^{\infty} g(\phi) d\phi \quad (3)$$

如果离解的能量密度阈值为  $\phi_{th}$ ，仅在  $\phi \geq \phi_{th}$  时才有离解，这时的体积

$$u = \int_{\phi_{th}}^{\infty} g(\phi) d\phi \quad (4)$$

即为离解区体积。当激光束不会聚时， $u = u_0$ ， $p = p(\phi_0) = kV/u_0$ ，由此可以很好地求得在能量密度  $\phi_0$  下的离解几率。如果用短焦距透镜会聚激光束，在离解区内的能量密度梯度很大，我们用平均离解几率  $\bar{p} = p(\bar{\phi})$  来表示各能量密度下离解几率的平均值。

若已知离解的能量阈值  $E_{th}$  和焦点截面面积  $S_f$ ，可以认为这时仅在  $S_f$  附近有离解，则有

$$\phi_{th} = E_{th}/S_f \quad (5)$$

假设激光强度是均匀分布，发散角为  $\theta$ ，用焦距为  $f$  的透镜会聚，当不考虑透镜的象差时，焦点的截面积为

$$S_f = \pi f^2 \theta^2 \quad (6)$$

实际上透镜的象差对焦斑的影响很大，应加以考虑。在本实验情况下，对单透镜来说主要是球差的影响，其轴向球差为<sup>[6]</sup>：

$$\delta l = A(n) \frac{h^3}{f} \quad (7)$$

式中  $h$  为照射到透镜上的光束半径； $A(n)$  是与折射率  $n$  有关的常数：

$$A(n) = \begin{cases} \frac{n(n-2)}{2(n-1)^2} + \frac{1}{n(n-1)^2} & \text{对凸平透镜} \\ \frac{n}{2(n-1)} + \frac{2-n}{8n(n-1)^2} & \text{对双凸透镜} \end{cases} \quad (8)$$

例如在波长  $\lambda = 10.6$  微米，设透镜两面曲率半径相同，对 NaCl 双凸透镜  $A = 1.682$ ；对 KCl 双凸透镜  $A = 1.821$ 。依据几何关系，可以认为考虑象差后的焦点约在距  $f$  点  $\frac{1}{2} \delta l$  处，设  $h \gg f\theta$ ， $f \gg \delta l$ ，那么可得

$$S_f = \pi \left( \frac{h}{2f} \delta l + f\theta \right)^2 = \pi \left( \frac{Ah^3}{2f^2} + f\theta \right)^2 \quad (9)$$

另一方面，若不考虑样品的吸收，用透镜会聚时的能量密度分布函数为

$$g(\phi) = \pi f h^2 \phi_0^{3/2} \phi^{-5/2} \quad (10)$$

式中  $\phi_0$  是照射到透镜上的能量密度， $\phi_0 = E/\pi h^2$ ， $E$  是激光能量。将(10)式代入(3)式， $p(\phi)$  用平均离解几率  $\bar{p}$  代替，并注意积分限由  $\phi_{th}$  到  $\phi_f = E/S_f$ ，可以得到

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\infty} p(\phi) g(\phi) d\phi \\ &= \bar{p} \int_{\phi_{th}}^{\phi_f} \pi f h^2 \phi_0^{3/2} \phi^{-5/2} d\phi \\ &= \frac{2}{3} \frac{f \bar{p}}{\sqrt{\pi h}} S_f^{3/2} \left[ \left( \frac{E}{E_{th}} \right)^{3/2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (11)$$

将(6)或(9)式代入(11)和(2)式就可以得到不考虑或考虑像差时的离解速率。用(9)式代入时有

$$k = \frac{2\pi}{3} \frac{f}{h} \left( \frac{Ah^3}{2f^2} + f\theta \right)^3 \frac{\bar{p}}{V} \left[ \left( \frac{E}{E_{th}} \right)^{3/2} - 1 \right] \quad (12)$$

由此可见  $k$  与  $E^{3/2}$  成比例, 还存在阈值的特点, 但这种比例关系同聚焦与否有很大关系。如果将焦点看作一个点,  $S_f \approx 0$ , (11) 式的积分上限  $\phi_f$  取为  $\infty$ , 则得到文献[4]所给出的关系式。

应该注意的是, 当激光能量较小时, 例如  $CF_4$  16 微米激光能量约 20 毫焦耳。为了进行红外多光子离解, 应该减少焦斑面积, 增加能量(功率)密度, 对透镜焦距  $f$  的选取可由(9)式求极值  $\frac{\partial S_f}{\partial f} = 0$ , 即得到焦斑最小的焦距为

$$f_{\min} = \left(\frac{A}{\theta}\right)^{1/3} h \quad (13)$$

最小焦斑截面是

$$S_{\min} = \frac{9}{4} \pi h^2 (A\theta^2)^{2/3} \quad (14)$$

### 三、结果与讨论

#### 1. 离解产物

用  $CO_2$  激光 9P(28) 线辐照气压为 8 托的乙醇蒸气时, 出现清晰的蓝绿色荧光, 形状与聚焦区域相似, 为两个顶点相对的锥形, 中间较强, 向两边体积逐渐增大, 强度逐渐减弱。当激光能量为 0.8 焦耳, 辐照 400 次脉冲后, 可见荧光显著减小; 辐照 1000 次后, 能见到微弱的荧光。此后, 增加辐照脉冲数, 荧光的强弱没有明显变化。样品浓度增加, 荧光强度也增加。用 9.4 微米带的其它各支线辐照, 也观察到荧光。

激光辐照乙醇后成分变化的红外光谱如图 1 所示。由图可见, 辐照后的生成物有  $C_2H_4$ (吸收峰在  $949 \text{ 厘米}^{-1}$ )、 $C_2H_2$ ( $729 \text{ 厘米}^{-1}$ )、 $CH_4$ ( $1306 \text{ 厘米}^{-1}$ )、 $HCHO$ ( $1743 \text{ 厘米}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>。气相色谱分析表明, 生成物还有  $H_2$  和  $H_2O$ 。由于这两种产物的吸收特征峰较弱, 在红外光谱图上并不明显。当激光能量由 0.13 焦耳到 1.5 焦耳变化, 激光频率由  $931 \text{ 厘米}^{-1}$  到  $1083 \text{ 厘米}^{-1}$  变化, 乙醇的初始

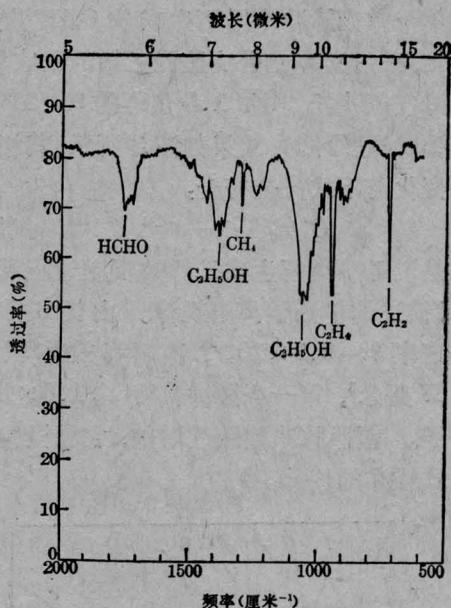


图 1 乙醇被辐照 500 次脉冲后的部分红外光谱

9P(28) 线; 能量 1 焦耳; 乙醇气压 8 托

气压由 1 托到 12 托变化, 环境温度由  $0 \sim 90^\circ C$  变化时, 生成物均为上述六种, 只是数量上有些变化。而不是文献[3]所述仅有  $C_2H_4$  和  $H_2O$  两种生成物

图 2 是被辐照的  $C_2H_5OH$  和生成物  $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CH_4$  的浓度随激光脉冲数的变化。这三种生成物具有相同的变化规律, 生成物的数量(气压)也是相似的。

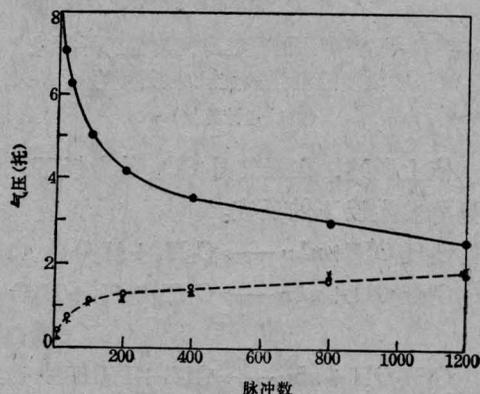


图 2  $C_2H_5OH$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$  和  $CH_4$  的浓度随激光脉冲数的变化  
+— $C_2H_2$ ; O— $C_2H_4$ ; ▲— $CH_4$

单个激光脉冲作用下生成物  $C_2H_4$  浓度的变化,采用光声光谱法监测乙烯的吸收线。当乙醇气压 4 托,能量 1.5 焦耳的 9P(24) 线辐照 100 次脉冲时,结果如图 3 所示,其相对浓度变化与下式完全符合:

$$C'/C'_0 = 1 - e^{-k't} \quad (15)$$

也就是说乙醇离解生成乙烯的反应过程满足(1)式描述的单分子离解规律。由图 3 得到离解速率  $k' = 9.9 \times 10^{-3}$ , 离解等效体积  $U' = 0.37$  厘米<sup>3</sup>, 第一个脉冲离解约  $1.6 \times 10^{16}$  个分子。辐照脉冲数继续增加,它稍微偏离(15)式描述的规律。

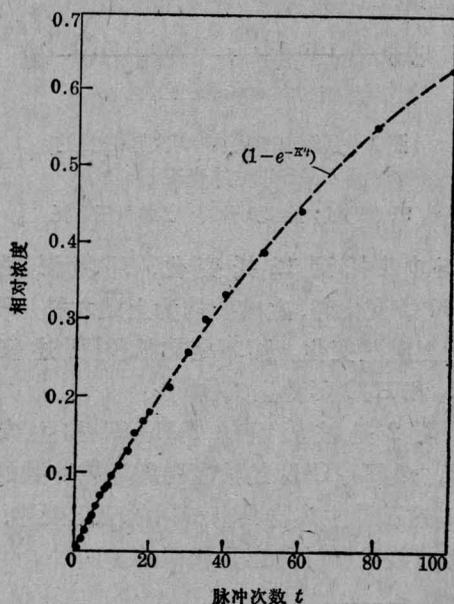
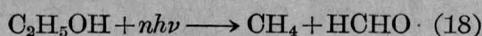
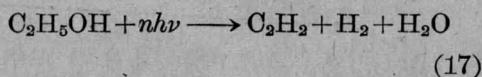
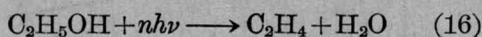


图 3 用光声法测量乙醇离解的乙烯生成物浓度随辐照激光脉冲数的变化 (虚线为计算值)

依上所述,在强红外  $CO_2$  激光场下乙醇的离解发生以下的反应:



而且三个反应的生成物数量相近。

在上述条件下,用 9P(28) 线 (1039 厘米<sup>-1</sup>) 辐照 4 托  $C_2H_4$  400 次脉冲后,没有检

测到  $C_2H_2$  生成物。而激光频率与  $C_2H_4$  的吸收频率 (949 厘米<sup>-1</sup>) 相差很大,因此反应(17)中  $C_2H_2$  并不是由  $C_2H_4$  再分解而来,而是乙醇的直接分解。将 4 托  $C_2H_4$  和 4 托  $H_2O$  的混合物辐照 400 次脉冲,没有检测到  $C_2H_2$ ,也没有检测到  $C_2H_5OH$ ,即在激光辐照下并不出现反应(16)的逆反应,这些结果还有待于用分子束方法进一步验证。

## 2. 与激光能量的关系

当辐照的激光能量增加时,乙醇的离解增加;反之乙醇的离解减少,生成物浓度随之减小。根据图 2 的关系,并参照图 3,我们可以认为  $t \leq 100$  时,乙醇的离解基本上可用(1)式描述。辐照 100 次脉冲时,乙醇的离解速率  $k$  与激光能量的关系如图 4 所示。图中虚线为(12)式的计算值,在 1 焦耳以下时,它与实验结果基本符合。通过外推可得到使乙醇离解的能量阈值为 0.05 焦耳。

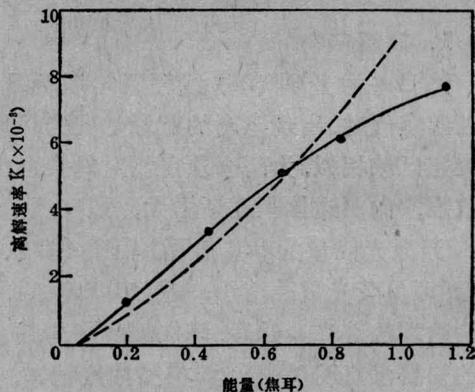


图 4 乙醇的离解速率与激光能量的关系 9P(28) 线;辐照 100 次脉冲;气压 8 托

实验中,入射光束半径  $h = 17.5$  毫米,发散角  $\theta \approx 1$  毫弧度, KCl 透镜焦距  $f = 85$  毫米,采用烧蚀法测得焦斑直径  $d \approx 1.60$  毫米。由(9)式可知,焦斑半径为

$$r = \left( \frac{Ah^3}{2f^2} + f\theta \right) = 0.76 \text{ 毫米,}$$

与实验结果相近。这时按照(5)式计算焦点区的激光能量密度为 3.0 焦耳/厘米<sup>2</sup>,即为乙醇的多光子离解阈值  $\phi_{th}$ , 功率密度为 2.2

$\times 10^7$  瓦/厘米<sup>2</sup>。当考虑激光脉冲波形时, 脉冲尾部的功率密度已在阈值以下, 应不记这部分能量, 那么能量密度阈值应为 1.8 焦耳/厘米<sup>2</sup>。由此可见, 用能量密度 3 焦耳/厘米<sup>2</sup> 的激光完全可以得到乙醇的离解, 与文献 [3] 是一致的。

### 3. 与激光频率的关系

激光能量和辐照脉冲数保持不变, 用不同频率的 CO<sub>2</sub> 激光照射, 得到乙醇离解的频率特性, 如图 5(a) 所示。图中虚线是用 Specord IR 75 红外分光光度计测得的乙醇线性吸收谱(分辨率 $\sim 1$  厘米<sup>-1</sup>)。图 5(b) 为生成物 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 增长速率与激光频率的关系。由图可见, 乙醇离解速率的极大值在 9P(14) 线(1052 厘米<sup>-1</sup>) 附近, 相对于其线性吸收峰(中心频率约为 1060 厘米<sup>-1</sup>) 向长波方向位移约 8 厘米<sup>-1</sup>, 这种位移可由振动能级的非谐性来解释。生成物增长速率的频率特性是, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的峰值和乙醇的离解峰相一致, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的峰值稍有偏离。在 930 厘米<sup>-1</sup>

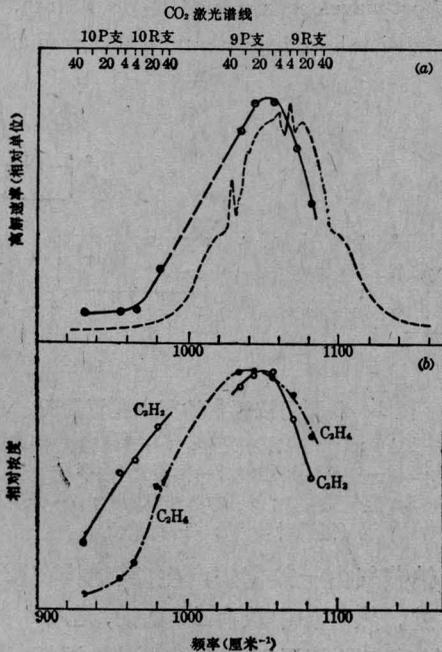


图 5 乙醇的离解速率(a)和生成物增长速率(b)的频率特性  
激光能量 1 焦耳; 辐照 100 次脉冲

到 980 厘米<sup>-1</sup> 之间 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的量有所增加是由于 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 949 厘米<sup>-1</sup> 附近有强吸收, 激光引起 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的再离解。这时 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的量也明显减少。

### 4. 温度和初始气压的影响

激光频率和能量不变, 改变反应池内的温度时, 乙醇的离解也会发生变化。图 6 是用 9P(22) 线辐照处于不同温度下 4 托乙醇离解的生成物的变化。随着反应池内温度升高, 生成物的含量增加, 也就是乙醇的离解增加。生成物浓度随温度的变化呈线性关系, 各生成物增长的速率也相近。很明显, 离解随温度的变化是由于反应池内温度升高, 处于振动-转动高能态的粒子数增加, 达到离解所需要吸收的能量减少的缘故。应该说明的是, 当温度增加时, 分子吸收谱峰值会出现红移, 吸收谱的线宽会增加<sup>[8]</sup>。因此, 虽然激光频率不变, 但在不同温度下激光“对准”的是乙醇吸收线的不同位置。

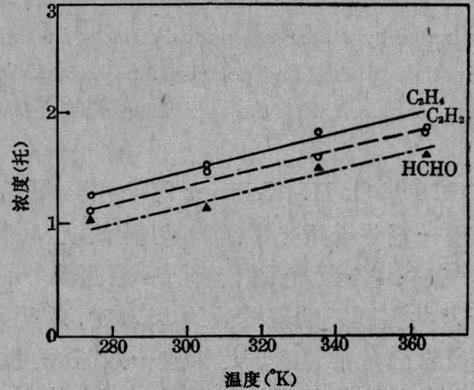


图 6 乙醇离解的生成物浓度与温度的关系

9P(22) 线(1045 厘米<sup>-1</sup>); 能量 1 焦耳; 辐照 100 次脉冲

乙醇的离解与初始气压的关系如图 7 所示。随着初始气压的增加, 离解的等效体积  $U$  增加, 即离解速率增加。这可能是由于分子间的碰撞, 削弱了初始几个分立振动态激发的“瓶颈”效应, 使得离解速率随气压升高

(下转第 198 页)

# 光与二能级原子系统相互作用方程的解析解

王 润 文

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 研究光与二能级原子相互作用方程可获得电子在两能级间跃迁几率等重要知识。通常利用量子力学的时间微扰法可求得这类方程一次近似解的黄金定律。直接研究这类方程的解析方法仍有人不断在进行, 然而至今尚未得到满意的形式而又简单的解, 本文给出在不同条件下包括存在阻尼及强场作用的情况, 跃迁几率的简明解析表示式, 这对解析研究跃迁过程提供了更为方便的数学形式。

## Analytic solution for the equation of interaction between light and atomic system of two energy levels

Wang Runwen

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

**Abstract:** Research of interaction between light and atomic system of two energy levels enables us to obtain some important knowledge, such as transition probability of the electron. Usually these equations can be solved using the method of perturbation approximation in quantum mechanics. Direct study on the analytic solution of these equations has been conducted by many reseachers, but so far no one has obtained a satisfactory and simple form of analytic solution. This paper presents some simple analytic equations of transition probability of the electron under several different conditions, including damping and strong field. It provides some convenient mathematical formulas for the study of electronic transition process.

### 一、引 言

光与物质的相互作用过程中, 光场对介质中原子的电极化作用会使原子中的电子在不同能级之间跳跃, 出现了光的吸收与发射的各种现象。爱因斯坦最早从直观的观点讨论了这个问题, 提出了自发发射及感应发射

系数。对于一个两能级系统, 下态与上态波函数分别是  $\psi_1$  及  $\psi_2$ , 要描述的电子受光场作用引起在上下态间跃迁就必须用混合波函数  $\psi$ , 通常是用  $\psi_1$  与  $\psi_2$  的线性组合来表示, 即:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \quad (1)$$

设  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  及  $\psi$  皆为归一化波函数, 且  $\psi_1$  与

收稿日期: 1981年7月31日。

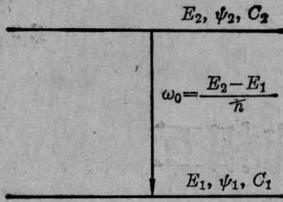


图 1

$\psi_2$  正交:

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1 \quad (2)$$

当考察的是电子跃迁行为,  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  及  $\psi$  以及系数  $C_1$  与  $C_2$  都必须都是时间  $t$  的函数。它们都应满足时间上的 Schrödinger 方程:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= E_1 \psi_1, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = E_2 \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= E \psi \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

因为  $C_1(t)$  及  $C_2(t)$  代表了电子在  $t$  时间占据  $\psi_1$  与  $\psi_2$  能级的几率振幅, 因此若求得  $C_1(t)$  及  $C_2(t)$  的表示式, 从(1)式就确定了系统的波函数  $\psi$ , 电子随时间而运动的情况就完全知道了。

通常, 在正弦变化电场扰动情况下多数采用与时间有关的微扰理论, 熟知的辐射黄金定律就是用这一方法求得的, 此外对于不同性质的微扰场还有绝对微扰法及突变近似法等<sup>[1]</sup>。如果假定原子系统用量子力学来描写, 而光场或电场是用经典电磁场来描述, 则两能级系统受电场  $E_0 \cos(kz - \omega t)$  的作用下可求得如下方程组<sup>[2]</sup>:

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1/\hbar & \nu_{12} \cos \omega t \\ \nu_{12}^* \cos \omega t & E/\hbar \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\nu_{12} = \frac{eE_0 X_{12}}{\hbar}, \quad X_{12} \text{ 为跃迁的偶极矩阵元。}$$

文献[2]应用了 Floquets 微分方程定理得无穷阶行列式来讨论这一方程的解。此外也有人<sup>[3~5]</sup>讨论过此方程的解, 似乎都不理想。今将(4)式作如下变量变换:

$$\begin{aligned} \bar{C}_1(t) &= e^{-iE_1 t/\hbar} C_1(t) \\ \bar{C}_2(t) &= e^{-iE_2 t/\hbar} C_2(t) \end{aligned} \quad (5)$$

将(5)代入(4), 并令  $\frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \omega_0$  为两能级间跃迁频率, 化简后把  $\bar{C}_1$  与  $\bar{C}_2$  仍写成  $C_1$  及  $C_2$  可得如下微分方程组:

$$\left. \begin{aligned} i \frac{\partial C_1}{\partial t} &= \nu_{12} \cos \omega t \exp(-i\omega_0 t) C_2 \\ i \frac{\partial C_2}{\partial t} &= \nu_{12}^* \cos \omega t \exp(i\omega_0 t) C_1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

方程(6)与 London R. 导得的一样<sup>[6]</sup>。London 用与量子力学相似的方法, 令  $t=0$  时原子下态有一电子, 而上态出空, 代入后很容易求得量子力学的微扰解:

$$C_2(t) = |\nu_{12}|^2 \frac{\sin^2 \left\{ (\omega_0 - \omega) \frac{t}{2} \right\}}{(\omega_0 - \omega)^2} \quad (7)$$

London 又在  $\omega=0$  情况研究了(6)式, 显然这不是光场微扰的情况, 意义不大。Solzman W. R. 曾经用数值计算讨论过这组方程<sup>[7]</sup>。下面我们在各种情况下求(6)式的解析表达式。

## 二、耦合方程的解析解

在耦合方程组(6)中若令

$$f_1(t) = \nu_{12} \cos \omega t \exp(-i\omega_0 t)$$

及  $f_2(t) = \nu_{12}^* \cos \omega t \exp(i\omega_0 t)$ , 于是可写成:

$$\left. \begin{aligned} f_1(t) C_2 &= i \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ f_2(t) C_1 &= i \frac{\partial C_2}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

将第一式对  $t$  偏微分, 然后用第 2 式代入消去  $C_2$  便得如下表示式:

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} - \frac{\partial \ln f_1}{\partial t} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + f_1 f_2 C_1 = 0 \quad (8)$$

显然:

$$\left. \begin{aligned} f_1 f_2 &= |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega t \\ \frac{\partial \ln f_1}{\partial t} &= -\omega \operatorname{tg} \omega t - i\omega_0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

故得  $C_1$  的微分方程式为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} + (\omega \operatorname{tg} \omega t + i\omega_0) \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ + |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega t C_1 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

同理在方程组(7)中消去  $C_1$  可得关于  $C_2$  的微分方程式:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + (\omega \operatorname{tg} \omega t - i\omega_0) \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega t C_2 = 0 \quad (11)$$

(10)与(11)都是线性微分方程式,由于存在正交关系(2),因此解方程(11)或(10)中一个就可导出另一个解来。现在分两种情况来研究它们的解。

(I) 当考虑在外场刚加入瞬间,这时  $t \sim 0$  附近有  $|\omega \operatorname{tg} \omega t| \ll |i\omega_0|$ , 上面两微分方程可写成:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} - i\omega_0 \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 C_2 = 0 \quad (12)$$

这就过渡到常微分方程了,很容易得到它的通解为:

$$C_2 = A e^{\frac{1}{2} i\omega_0 t} \cos \left[ (4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{\frac{1}{2}} \frac{t}{2} + \varphi \right] \quad (13)$$

式中  $A$  及  $\varphi$  为积分常数,由初始条件确定(初始条件为:  $t=0, C_1(t)=1, C_2(t)=0$  及  $i \frac{\partial C_2}{\partial t} = \nu_{12}^*$ ), 于是积分常数是

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, A = \frac{-2i|\nu_{12}|}{(4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{1/2}} \quad (14)$$

(13)式便是

$$C_2 = \frac{-2i|\nu_{12}|}{(4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{1/2}} e^{\frac{1}{2} i\omega_0 t} \times \sin \left[ (4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{1/2} \frac{t}{2} \right] \quad (15)$$

因此电子占据上下态的几率便是:

$$\left. \begin{aligned} |C_2|^2 &= \frac{4|\nu_{12}|^2}{4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2} \\ &\times \sin^2 \left[ (4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{1/2} \frac{t}{2} \right] \\ |C_1|^2 &= \frac{\omega_0^2}{4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2} \\ &+ \frac{4|\nu_{12}|^2}{4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2} \\ &\times \cos^2 \left[ (4|\nu_{12}|^2 + \omega_0^2)^{1/2} \frac{t}{2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

图2是(16)式的曲线, (a)图是  $|\nu_{12}|/\omega_0=1$  的情况, (b)图是  $|\nu_{12}|/\omega_0=0.3$  的情况, 图中我们只描绘曲线的  $\omega_0 t=1$  的以下部分。由图可见当外场较强的情况下, 由于曲线斜率较陡, 因此跃迁得也更快。满足(16)式的条件是  $\omega t \ll \frac{\omega_0}{\omega}$ , 如果是共振激励, 则此条件便是  $\omega t \ll 1$ 。正如引言所述, London 也曾导出(16)式<sup>[6]</sup>, 但是他是在假定  $\omega=0$  的情况下获得的, 这仅表明静电场的作用, 并不表明属于光场与原子相互作用的情况。

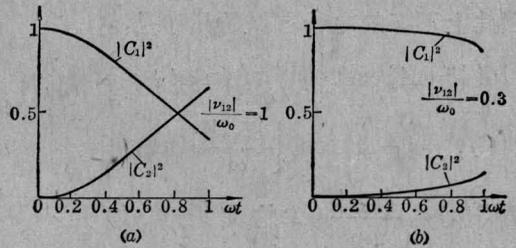


图 2

(II) 在时间  $t$  较大的情况下, 当

$$|\omega \operatorname{tg} \omega t| \gg |i\omega_0|,$$

这相当于  $\omega t$  接近  $\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \dots$  附近, 于是(10)与(11)式中  $i\omega_0$  因子可略去, 便得:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + \omega \operatorname{tg} \omega t \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega t C_2 = 0 \quad (17)$$

令  $\omega t = T$ , 上式经变量变换后便成为:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial T^2} + \operatorname{tg} T \frac{\partial C_2}{\partial T} + \frac{|\nu_{12}|^2}{\omega^2} \cos^2 T C_2 = 0 \quad (18)$$

作如下变量变换:

$$v(u) = C_2(T), u = \sin T \quad (19)$$

代入(18)便得:

$$v'' + \frac{|\nu_{12}|^2}{\omega^2} v = 0 \quad (20)$$

所以

$$v = A_1 \cos \left( \frac{|\nu_{12}|}{\omega} u + \varphi_1 \right) \quad (21)$$

故最后得(18)式的通解为:

$$C_2 = A_1 \cos \left\{ \frac{|v_{12}|}{\omega} \sin \omega t + \varphi_1 \right\} \quad (22)$$

式中  $A_1$  及  $\varphi_1$  为积分常数。由初值确定(若  $t=t_0$  时  $|C_2|^2 = |C_2|_0^2$ ,  $\frac{dC_2}{dt} \Big|_0 = C'_{20}$ ), 则  $A_1$  及  $\varphi_1$  便可解得:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= -\arctg \left( \frac{C'_{20}}{|C_2|_0 \cos \omega t_0} \right) \\ &\quad - \frac{|v_{12}|}{\omega} \sin \omega_0 t_0 \\ A_1 &= |C_2|_0 / \cos \left\{ \frac{|v_{12}|}{\omega} \sin \omega t_0 + \varphi_1 \right\} \end{aligned} \right\} (23)$$

因此上下态的电子占据的几率是:

$$\left. \begin{aligned} |C_2|^2 &= A_1^2 \cos^2 \left\{ \frac{|v_{12}|}{\omega} \sin \omega t + \varphi_1 \right\} \\ |C_1|^2 &= 1 - A_1^2 \cos^2 \left\{ \frac{|v_{12}|}{\omega} \sin \omega t + \varphi_1 \right\} \end{aligned} \right\} (24)$$

图3(a)是  $\frac{|v_{12}|}{\omega_0} = 1$  的曲线, (b)是  $\frac{|v_{12}|}{\omega_0} = 0.3$  情况下的曲线。可见弱耦合情况下粒子分布变化也较平缓。

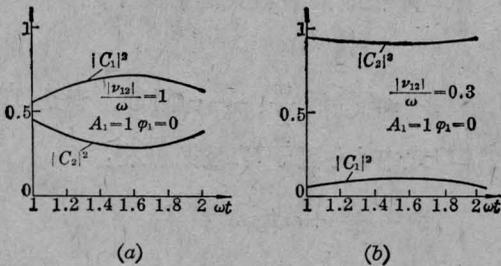


图 3

### 三、有阻尼情况下耦合方程的解析解

上节我们讨论的两能级系统只有受激吸收与受激辐射两种情况, 并没有考虑上能级原子的自发辐射, 如果考虑这情况可引入阻尼系数  $\gamma$  来表示, 而有阻尼情况下的耦合方程为:

$$\left. \begin{aligned} v_{12} \cos \omega t \exp(-i\omega_0 t) C_2 &= i\dot{C}_1 \\ v_{12}^* \cos \omega t \exp(i\omega_0 t) C_1 - i\gamma C_2 &= i\dot{C}_2 \end{aligned} \right\} (25)$$

消去  $C_1$  或  $C_2$  可得如下微分方程:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} + (\omega \operatorname{tg} \omega t + \gamma + i\omega_0) \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ + |v_{12}|^2 \cos^2 \omega t C_1 &= 0 \\ \frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + (\omega \operatorname{tg} \omega t + \gamma - i\omega_0) \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ + (|v_{12}|^2 \cos^2 \omega t + \gamma(\omega \operatorname{tg} \omega t \\ - i\omega_0)) C_2 &= 0 \end{aligned} \right\} (26)$$

可以看出当  $\gamma \rightarrow 0$ , (26) 便自动变成(10)及(11)式, 过渡为无阻尼的情况, 类似于对耦合方程的解析解, 我们分别不同情况研究(26)式的解。

(I) 在外场刚加入瞬间  $t \sim 0$ , 关于  $C_2$  的微分方程可写成:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + (\gamma - i\omega_0) \frac{\partial C_2}{\partial t} + (|v_{12}|^2 - i\gamma\omega_0) C_2 = 0 \quad (27)$$

其通解为:

$$C_2 = A e^{-\frac{1}{2}\gamma t} e^{\frac{i}{2}\omega_0 t} \sin \left\{ (4|v_{12}|^2 - (\gamma + i\omega_0)^2)^{1/2} \frac{t}{2} + \varphi \right\} \quad (28)$$

若  $t=0$ ,  $C_1(0)=1$ ,  $C_2(0)=0$ ,  $i\dot{C}_2 = v_{12}^*$ , 则可确定  $A$ 、 $\varphi$  为:

$$\varphi = 0, \quad A = \frac{-i2v_{12}^*}{(4|v_{12}|^2 - (\gamma + i\omega_0)^2)^{1/2}} \quad (29)$$

将(29)代入(28)式便得:

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{-i2v_{12}^*}{(4|v_{12}|^2 - (\gamma + i\omega_0)^2)^{1/2}} \\ &\quad \times e^{-\frac{1}{2}\gamma t} e^{\frac{i}{2}\omega_0 t} \sin \left\{ (4|v_{12}|^2 - (\gamma + i\omega_0)^2)^{1/2} \frac{t}{2} \right\} \end{aligned} \quad (30)$$

应用(2)式可得粒子分布的几率为:

$$|C_2|^2 = C_2 C_2^* = \frac{2|v_{12}|^2}{4|v_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2)} \times e^{-\gamma t} \{ \operatorname{ch} bt - \cos at \} \quad (31)$$

$$|C_1|^2 = 1 - |C_2|^2 = 1 - \frac{2|v_{12}|^2}{4|v_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2)} \times e^{-\gamma t} \{ \operatorname{ch} bt - \cos at \} \quad (32)$$

其中

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} [4|\nu_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2) + \sqrt{(4|\nu_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + 16\gamma^2\omega_0^2}]^{1/2} \quad (33)$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{(4|\nu_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + 16\gamma^2\omega_0^2} - (4|\nu_{12}|^2 - (\gamma^2 - \omega_0^2))]^{1/2} \quad (34)$$

(II) 若阻尼很小  $\gamma \ll \frac{1}{\omega}$ , 并且时间  $t$  满足关系  $|\omega \operatorname{tg} \omega t| \gg |\gamma - i\omega_0|$ , 则方程 (27) 自然变成方程 (17), 于是 (22) 式的解仍可应用于现在的情况。

#### 四、强场作用情况

在无阻尼下  $\gamma=0$ , 并设  $t < \frac{1}{\omega}$ , 则  $\operatorname{tg} \omega t \simeq \omega t$ ,  $\cos \omega t \simeq 1$ , 方程 (11) 可写成:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + \omega^2 \left( t - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \right) \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 C_2 = 0 \quad (35)$$

作变量变换, 令  $\omega \left( t - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \right) = T$ , 则得:

$$\omega^2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial T^2} + \omega^2 T \frac{\partial C_2}{\partial T} + |\nu_{12}|^2 C_2 = 0 \quad (36)$$

再作变量变换  $C_2 = u e^{-\frac{1}{4} T^2}$ , 则 (36) 式的一次导函数被消去, 微分方程变成:

$$u'' + \left( \frac{|\nu_{12}|^2}{\omega^2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} T^2 \right) u = 0 \quad (37)$$

记

$$4u'' = (T^2 + a)u \quad (38)$$

其中

$$a = 2 - \frac{4|\nu_{12}|^2}{\omega^2} = -2(2n+1) \quad (39)$$

$n = \text{自然数}$ ,

(39) 式第 2 个等号是命定的, 这样指定后积分便可进行, 同时也不失普遍性, 因为  $n$  的大小直接与  $|\nu_{12}|^2$  大小成比例。于是 (40) 式便过渡到韦伯方程<sup>[8]</sup>, 其通解为:

$$u = 2^{-\frac{1}{2}n} e^{-\frac{1}{4}T^2} H_n \left( \frac{T}{\sqrt{2}} \right) \quad (40)$$

最后得

$$C_2 = 2^{-\frac{1}{2}n} e^{-\frac{1}{2}\omega^2 \left( t - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \right)^2} \times H_n \left( \frac{\omega \left( t - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \right)}{\sqrt{2}} \right) \quad (41)$$

故得几率函数是:

$$|C_2|^2 = C_2 C_2^* = 2^{-n} e^{-\omega^2 \left( t - \frac{\omega_0}{\omega^2} \right)^2} |H_n|^2 \quad (42)$$

式中  $H_n$  为  $n$  阶厄米特多项式, 其性质是熟知的<sup>[11]</sup>。当  $n$  愈大, 亦即  $|\nu_{12}|^2$  愈大, 换言之在甚大的强场作用下, 几率函数由更高阶厄米多项式描述, 其随时间的跃迁跳变更为激烈。

#### 五、共振激励条件下

这时  $\omega \simeq \omega_0$ , 方程 (11) 可以写成如下形式:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + \omega_0 (\operatorname{tg} \omega_0 t - i) \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega_0 t C_2 = 0 \quad (43)$$

并且

$$\left. \begin{aligned} (\operatorname{tg} \omega_0 t - i) &= \sec \omega_0 t e^{i\varphi} \\ \varphi &= \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{-1}{\omega_0 t} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

考虑光场加上瞬间,  $t \sim 0$ ,  $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ , 所以  $e^{i\varphi} = -i$ , (43) 式变成:

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} - i\omega_0 \sec \omega_0 t \frac{\partial C_2}{\partial t} + |\nu_{12}|^2 \cos^2 \omega_0 t C_2 = 0 \quad (45)$$

作  $t = iT$  的变量变换, (45) 便是

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial T^2} + \omega_0 \operatorname{sech} \omega_0 T \frac{\partial C_2}{\partial T} - |\nu_{12}|^2 \operatorname{ch}^2 \omega_0 T C_2 = 0 \quad (46)$$

再作如下变量变换:

$$C_2 = v(T) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T \omega_0 \operatorname{sech} \omega_0 T dT \right\} \quad (47)$$

(46)方程的一次导数即消去得:

$$\frac{d^2 v}{dT^2} + J(T)v = 0 \quad (48)$$

其中:

$$J(T) = -\omega_0^2 \left[ k \operatorname{ch}^2 \omega_0 T + \frac{1}{2} \operatorname{sech} \omega_0 T \tanh \omega_0 T + \frac{1}{4} \operatorname{sech}^2 \omega_0 T \right] \quad (49)$$

(49)式中曾令  $|\nu_{12}|^2 = k\omega_0^2$ , 在  $k=1$  情况下可作图得  $J(T)$  的有限极值为  $-1.18\omega_0^2$  (当  $\omega_0 T = -0.25$ ), 而  $0 \leq \omega_0 T \leq 0.5$  范围内通过计算可知满足  $\frac{1}{2} \left| \frac{J'}{\sqrt{J}} \right| \ll |J|$ , 这表明此区间之解可以用 WKB 法求得<sup>[9]</sup>, 其形式是:

$$v(T) = \frac{a}{\sqrt[4]{J(T)}} \exp \left\{ +i \int_{T_0}^T \sqrt{J} dT \right\} + \frac{b}{\sqrt[4]{J(T)}} \exp \left\{ -i \int_{T_0}^T \sqrt{J} dT \right\} \quad (50)$$

式中  $a, b$  为积分常数, 可由原子系统的初始状况决定。(47)及(50)便是共振情况下耦合方程之近似解析解。

### 参 考 文 献

- [1] Schiff L. I.; *Quantum Mechanics*, 3rd edition, 1968, p279-293.
- [2] Shirley J. H.; *Phys. Rev.*, 1965, **138**, B979.
- [3] J. V. Moloney *et al.*; *Phys. Lett.*, 1974, **49**, 207.
- [4] Muriel A. M.; *Phys Lett.*, **40A**, 1972, 261.
- [5] Gupta, N. D. Sen; *Phys. Lett.*, **42A**, 1972, 33.
- [6] London R.; *The Quantum Theory of Light*, 1978, p44, New York.
- [7] Salzman W. R.; *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**, 220.
- [8] B. 卡姆克; 《常微分方程手册》, 科学出版社, 1977, p489.
- [9] L. M. Jones; *An Introduction to Mathematical Method of Physics*, Cummings Publishing Company, 1979, p257.

(上接第 203 页)

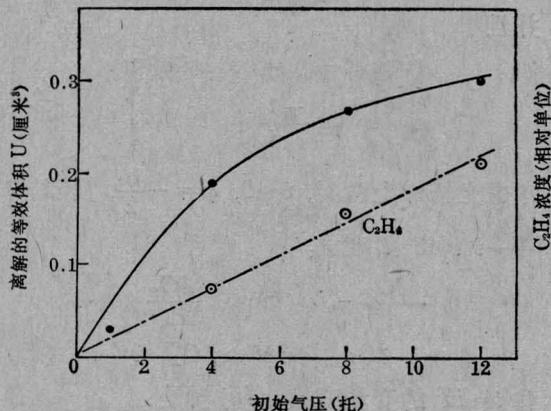


图7 乙醇离解等效体积与初始气压的关系  
虚线表示生成物 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 浓度随气压的变化

而增大。

作者感谢张志三先生、徐积仁、唐福海同

志, 以及分子光谱组的支持。

### 参 考 文 献

- [1] R. H. Pierson, A. N. Fletcher; *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 1218.
- [2] J. D. Campbell *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, 413.
- [3] W. C. Danen; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1187.
- [4] 朱沛然等; 《激光》, 1981, **8**, No. 10, 20.
- [5] W. Fuss, T. P. Cotter; *Appl. Phys.*, 1977, **12**, 265.
- [6] A. И. 杜德罗夫斯基; 《光学仪器理论》, 第一卷, 科学出版社, 1975.
- [7] G. Herzberg; "Molecular spectra and molecular structure, II", N. Y. (1947).
- [8] P. A. Schulz *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4985.