

# Ar 对 HF 泛频激光振转能级粒子数 分布的探讨

蒋 刚 谢洪平 朱正和

(四川联合大学原子分子工程研究所 成都 610065)

陈涵德 杨卫东 刘冬燕

(西南核物理与化学研究所 成都 610003)

**提要** 基于多体展式方法所导出的  $\text{ArHF}(X^1\Sigma^+)$  的分析势能函数,用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了  $\text{Ar} + \text{HF}(v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  振转非弹性碰撞过程。结果指出:Ar 对 HF 的振动能级的粒子分布影响不大,但对 HF 转动能级有弛豫作用。

**关键词** ArHF, 反应动力学, 转动弛豫

## 1 引 言

因 HF 泛频 ( $\Delta v = 2$ )  $\lambda = 1.3 \sim 1.4 \mu\text{m}$  具有较好的大气传输性、较好的压力恢复能力和好的激光亮度(因激光亮度反比于其波长的平方),故 HF 泛频激光器具有良好的应用前景,因而已引起广泛的关注。90 年代初,美国就研制出 HF 泛频激光器,输出功率达 17 kW,输出效率大于 HF 基频运转的 50%。但由于其泛频比基频的振动跃迁的爱因斯坦系数小一个量级,基频激射比泛频激射有 20~25 倍的优势。通过光腔反射镜高透-高反技术抑制光腔内基频振荡而保证泛频振荡,在某些硬件的设计制造上就较为复杂,也使得整个激光器的运行参数更为苛刻,若通过在体系中加入适当的弛豫物质,改变 HF 振动激发态的粒子数分布,从而达到选择激光输出波长小于  $1.33 \mu\text{m}^{[1]}$  的目的,将简化系统结构,减小光腔反射镜的设计难度。因此腔内选频对获得 HF 泛频激光具有重要的意义。

近年来在实验和理论中对稀有气体—HF 络合物体系已作了广泛的研究,特别是对 Ar-HF 体系的研究<sup>[2~6]</sup>。C. A. Taatjes<sup>[5]</sup>等已发现稀有气体对 HF ( $v = 0, J = 13$ ) 具有弛豫作用。稀有气体作为一种弛豫物质,能否实现 HF 选频目的,改善 HF 泛频激光的大气传输性能,本文利用多体项展式的分析势能函数<sup>[4]</sup>对  $\text{Ar} + \text{HF}(v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  振转非弹性碰撞分子反应动力学进行了研究,其目的就是为了了解平动、转动和振动传能情况和 HF 振转布居数分布。

## 2 计算方法

分子动力学研究的基础就是分析势能函数,  $\text{Ar} + \text{HF}(v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  振转非弹性碰撞计算结果的可靠性依赖于所选用的  $\text{ArHF}(X^1\Sigma^+)$  势能函数的好坏,因此,本文采用文

献[4]所确定的能全面反映  $\text{ArHF}(X^1\Sigma^+)$  结构和性质的分析势能函数和数据。 $R_1, R_2$  和  $R_3$  分别表示  $\text{ArHF}$  体系中  $\text{ArH}, \text{HF}$  和  $\text{ArF}$  的核间距离, 并设基态原子能量为零, 则势能函数形式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{ArH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{HF}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{ArF}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{ArHF}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (1)$$

势能函数(1)确定之后, 用 Monte-Carlo 准经典轨线方法<sup>[7,8]</sup>求解 Hamilton 运动方程。设  $A + BC$  三原子碰撞体系中各个原子的质量分别为  $m_A, m_B$  和  $m_C$ , 在直角坐标系中, 坐标分别为  $A(q_1, q_2, q_3), B(q_1, q_2, q_3)$  和  $C(q_1, q_2, q_3)$ , 相应的共轭动量为  $A(p_1, p_2, p_3), B(p_1, p_2, p_3)$  和  $C(p_1, p_2, p_3)$ 。因此, 描述三粒子状态的 Hamilton 运动方程必须建立 18 个, 即

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_i} = q_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} = -p_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 9) \quad (2)$$

在质心坐标系, 式(2)经坐标变换<sup>[7-9]</sup>, 获得相对 Hamilton 运动方程 12 个

$$\begin{cases} \frac{\partial H_{\text{rel}}}{\partial P_j} = Q_j \\ \frac{\partial H_{\text{rel}}}{\partial Q_j} = -P_j \end{cases} \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (3)$$

其中 Hamilton 函数  $H_{\text{rel}}$  是

$$H_{\text{rel}} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=1}^6 P_j^2 + U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (4)$$

其中  $\frac{1}{2\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}$ ,  $\frac{1}{2\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}$ 。 $U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$  为分析势能函数, 经过坐标再变换, 可以建立起内坐标  $(R_1, R_2, R_3)$  表示的势能函数的 Hamilton 运动方程 12 个。对此方程组进行 RKG 法和 AM 法联合数值求解。反应截面  $\sigma_r$  按式

$$\sigma_r = (E_t, \nu, J) = \pi b_{\text{max}}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, \nu, J)}{N(E_t, \nu, J)} \quad (5)$$

计算, 式中  $N$  与  $N_r$  分别为计算的总轨线数与指定生成物的轨线数,  $b_{\text{max}}$  为最大碰撞参数,  $E_t$  为初始相对平动能,  $\nu, J$  分别为振动和转动量子数。在计算中  $N$  取有限值。

### 3 计算结果与讨论

对于  $\text{Ar} + \text{HF}(\nu', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(\nu'', J'')$  振转非弹性碰撞过程, 本文考察了  $\text{HF}(\nu', J')$  的初始振动量子数分别取 1, 2, 初始转动量子数均为零等情况。计算所需的其余变量均由 Monte-Carlo 方法随机选取。

#### 3.1 $\nu' = 1$ 的结果

当  $\nu' = 1$  时, 反应的初始相对平动能  $E_t$  分别取 4.187, 20.93, 41.87, 209.3, 418.7, 628.0 kJ/mol。结果如表 1 所示。

在 4.187~628 kJ/mol 的相对平动能范围内, 82~84% 的粒子数分布在振动量子数为 1 的振动能级上, 13~15% 的粒子数分布在振动量子数为 2 的振动能级上, 而其余的振动能级布居分布几乎为零。即不同的相对平动能  $E_t$  对振动能级的粒子数分布影响不大, 且无论  $\nu''$  等于 1 还是等于 2, 粒子数主要集中分布在转动能级  $J = 0 \sim 3$ 。但随着相对初始平动能  $E_t$  的增加,

$J \geq 6$  的转动能级上的粒子数分布明显增加, 且振动能级  $v''=2$  的粒子数有所增加。一般反应温度高, 则相对平动能  $E_t$  大, 所以对于此振转非反应碰撞, 提高反应温度能增加  $v''$  等于 2 的粒子布居率, 同时减少  $v''$  等于 1 的粒子布居率, 似乎对抑制基频有效, 但其增加部分主要分布在高  $J$  能级上, 而我们所关心的转动能级(0~5)并未增加, 对实现泛频  $\lambda = 1.33 \mu\text{m}$  激光没有贡献。

表 1 Ar+ HF(1, 0) → Ar+ HF( $v'', J''$ ) 振转能级( $v'', J''$ ) 的布居分布

Table 1 The populations of vibration-rotational levels for Ar+ HF(1, 0) → Ar+ HF( $v'', J''$ )

vibration level	$v''=1$							$v''=2$										
	$J''=0$	1	2	3	4	5	$\geq 6$	total	0~5	$J''=0$	1	2	3	4	5	$\geq 6$	total	0~5
4.187 kJ/mol	24.2	48.4	13.7	0.0	0.0	0.0	0.0	86.3	86.3	4.0	7.8	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	13.7	13.7
20.93 kJ/mol	10.8	20.3	36.6	13.4	4.7	0.5	0.0	86.3	86.3	2.0	2.4	6.5	2.2	0.6	0.0	0.0	13.7	13.7
41.87 kJ/mol	10.5	12.3	21.7	22.3	7.7	3.3	7.9	85.7	77.8	2.1	2.3	3.0	3.6	1.5	0.3	1.2	14.0	12.8
209.3 kJ/mol	9.8	21.2	17.2	15.1	4.1	4.2	12.2	84.8	72.6	1.9	3.5	2.6	1.9	0.6	0.6	2.8	13.9	11.1
418.7 kJ/mol	13.6	29.9	14.7	2.5	3.9	2.1	16.0	82.7	66.7	2.2	4.7	1.7	0.3	0.2	0.4	4.0	14.3	10.3
628.0 kJ/mol	19.6	35.0	4.3	2.3	2.2	2.2	16.7	82.3	65.6	3.1	5.5	0.8	0.5	0.3	0.4	4.2	14.7	10.5

### 3.2 $v'=2$ 的结果

当  $v'=2$  时, 从图 1 可以看出: 在 4.187~418.7 kJ/mol 的相对平动能范围内, 24% 左右的粒子数分布在振动量子数为 1 的振动能级上, 53% 左右的粒子数分布在振动量子数为 2 的振动能级上, 18% 左右的粒子数分布在振动量子数为 3 的振动能级上, 5% 左右的粒子数分布在振动量子数为 4 的振动能级上, 而振动量子数为 0 的振动能级上的粒子布居率为零。也就是说, 振动能级(2→0, 1→0) 将发生粒子数反转, 且随着相对平动能  $E_t$  的增加, 振动能级的粒子数分布几乎无变化。

表 2 Ar+ HF(2, 0) → Ar+ HF( $v'', J''$ ) 振转能级( $v'', J''$ ) 的布居分布

Table 2 The populations of vibration-rotational levels for Ar+ HF(2, 0) → Ar+ HF( $v'', J''$ )

vibration level	$v''=1$							$v''=2$										
	$J''=0$	1	2	3	4	5	$\geq 6$	total	0~5	$J''=0$	1	2	3	4	5	$\geq 6$	total	0~5
4.187 kJ/mol	12.3	10.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	23.5	23.5	29.3	20.6	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	52.6	52.6
10.47 kJ/mol	2.5	5.0	11.1	3.1	1.5	0.3	0.0	23.5	23.5	10.5	9.5	23.1	7.8	2.3	0.0	0.0	53.2	53.2
20.93 kJ/mol	5.8	5.1	6.4	5.0	0.7	0.5	0.1	23.6	23.5	11.3	13.8	13.7	10.2	2.8	1.0	0.2	53.0	52.8
41.87 kJ/mol	3.3	3.0	6.3	5.5	2.6	1.0	2.1	23.8	21.7	7.6	10.0	10.9	12.7	5.1	2.0	4.5	52.8	48.3
83.74 kJ/mol	2.0	5.4	6.2	4.9	1.6	0.6	2.8	23.5	20.7	4.3	10.3	15.6	9.4	4.4	2.7	6.6	53.3	46.7
125.6 kJ/mol	2.3	4.2	8.8	2.5	1.9	0.4	3.6	23.7	20.1	5.0	11.4	16.5	5.9	3.3	3.4	7.2	52.9	45.7
167.5 kJ/mol	2.3	5.6	6.2	3.2	2.0	0.7	3.7	23.7	20.0	6.3	13.7	11.6	7.5	3.3	2.5	7.3	53.2	45.9
209.3 kJ/mol	3.0	5.9	4.6	4.3	1.8	0.7	3.6	23.9	20.3	7.3	13.8	9.6	7.3	3.1	1.9	9.5	52.5	43.0
251.2 kJ/mol	3.3	6.2	4.6	3.6	1.4	1.0	4.0	24.1	20.1	7.8	14.5	9.1	6.8	2.7	1.8	9.3	52.0	42.7
293.1 kJ/mol	4.0	6.3	4.5	2.7	1.1	1.0	4.3	23.9	19.6	8.6	15.7	8.2	5.4	2.9	1.4	10.2	52.4	42.2
334.9 kJ/mol	3.7	6.9	5.1	1.8	1.2	0.7	5.2	24.6	19.4	8.4	17.1	8.1	4.2	2.2	1.6	10.0	51.6	41.6
376.8 kJ/mol	3.8	7.3	4.8	1.3	1.2	0.6	4.9	24.5	19.6	8.6	18.9	7.2	2.8	2.3	1.7	10.7	52.2	41.5
418.7 kJ/mol	4.0	8.0	4.5	0.5	0.9	0.8	5.3	24.0	18.7	9.2	18.8	7.4	1.6	2.4	1.6	10.6	51.6	41.0

从表 2 也可以看出: 振动量子数为 1 或 2 的能级的布居率变化不大, 但处于低  $J$  值(0~5) 的转动能级布居率均有所下降。但总的来说, 粒子数主要还是分布在低  $J$  能级上, 即对高  $J$

能级有一定的弛豫作用,只是随相对平动能  $E_t$  的增加,弛豫率有所下降,如图 2 所示。从图 3(a), (b) 也可以看出,相对平动能  $E_t$  在所计算的能量范围内,高  $J$  能级的粒子分布非常低,而粒子数主要分布在  $J = 0 \sim 5$  的转动能级上,且转动能级也可能出现粒子数反转现象。由此可见, HF 体系中加入 Ar 有利于弛豫高  $J$  能级,但反应温度的升高不利于高  $J$  能级的弛豫。

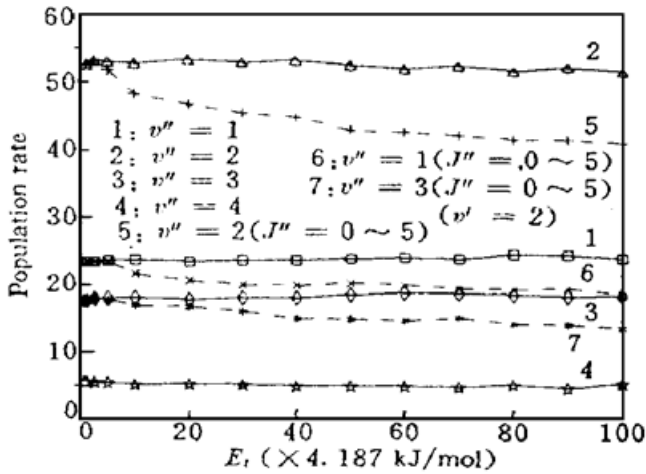
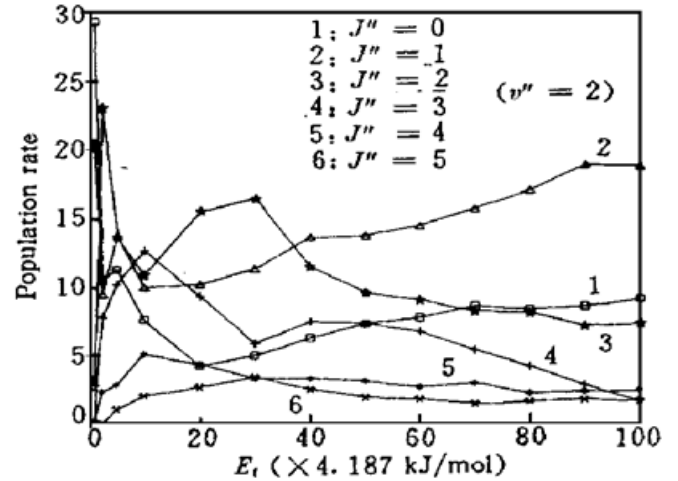


图 1  $\text{Ar} + \text{HF}(2,0) \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  碰撞最终振动能级的布居分布

Fig. 1 The populations of final vibrational levels for  $\text{Ar} + \text{HF}(2,0) \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$



2  $\text{Ar} + \text{HF}(2,0) \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(2, J'')$  碰撞后振动能级为 2 的转动能级布居分布

Fig. 2 The populations of rotational levels for the final state ( $v'' = 2$ ) of  $\text{Ar} + \text{HF}(2,0) \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(2, J'')$

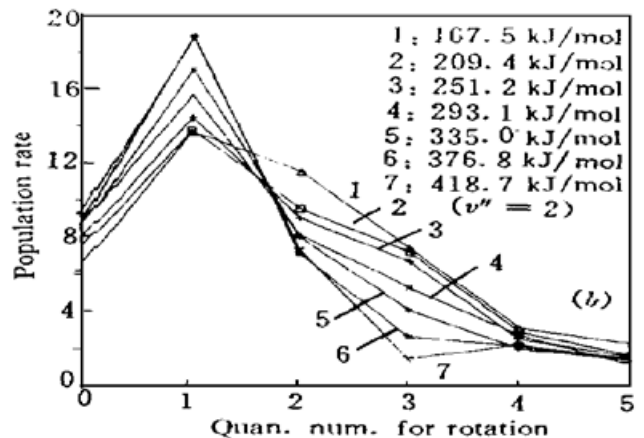
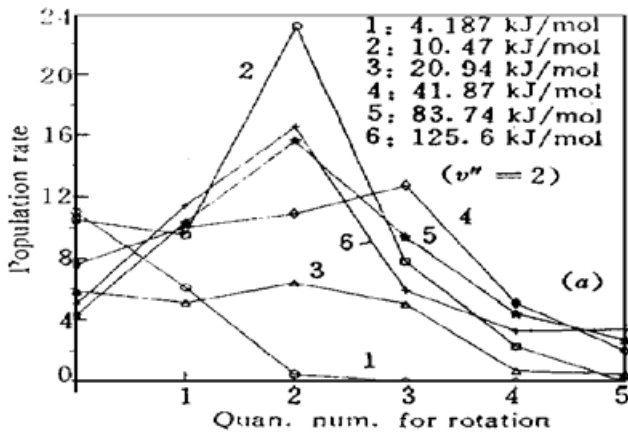


图 3 在不同相对平动能下处于振动能级为 2 上的不同转动能级布居分布

Fig. 3 The populations of different rotational levels of the vibrational state  $v'' = 2$  in different translation energies

### 3.3 弛豫物质的选择

弛豫过程主要有振动-平动能转换、转动-平动能转换、振动-转动-平动能转换、转动-转动能量转换以及体系排斥势阱的各向异性等所引起。 $\text{Ar} + \text{HF}(v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  非弹性碰撞过程的研究可知: Ar 与 HF 碰撞的相对平动能不足以激发或弛豫振动能级,而对转动能级的分布有一定的影响,大部分粒子分布在  $J = 0 \sim 3$  的能级上,且相对平动能部分转化为转动激发能,使转动能级发生粒子数反转,并弛豫高  $J$  能级,即转动-平动能转换机理在此过程中起主要作用。而文献[5]研究表明振动-转动-平动能转换、转动-转动能量转换等过程对弛豫高转动能级贡献较大,因此,弛豫物质与 HF 碰撞若能发生这两种转换过程将是较佳选择,比如 He 和 Xe 等稀有气体,将有待于进一步探讨。

## 参 考 文 献

- 1 Jiang Donglin, Huang Zheng, Tan Mingliang *et al.*. Potentials for the electronic states  $X^1\Sigma^+$  and  $B^1\Sigma^+$  of HF and their overtone vibrational-rotational transition with  $\Delta v=2$ . *Chinese J. of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1996, **13**(1): 57 (in Chinese)
- 2 L. J. Rawluk, Y. B. Fan, Y. Apelblat *et al.*. Differential cross sections for rotationally state-resolved inelastic scattering of HF by argon. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(6): 4205~ 4218
- 3 J. A. Barnes, M. Keil, R. E. Kutina *et al.*. Energy transfer as a function of collision energy. State-to-state cross sections for rotational-to-translational energy transfer in HF+ Ne, Ar, and Kr. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(2): 913~ 930
- 4 Xie Hongping, Tan Mingliang, Jiang Gang *et al.*. Molecular structure and analytical potential energy functions for Ar-HF system. *Chinese J. of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报), 1996, **13**(1): 36 (in Chinese)
- 5 C. A. Taatjes, S. R. Leone. Laser double-resonance measurements of rotational relaxation rates of HF ( $J=13$ ) with rare gases, H<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(1): 302~ 308
- 6 H.-C. Chang, F.-M. Tao, W. Klemperer *et al.*. The Ar-HF intermolecular potential: Overtone spectroscopy and ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(12): 9337~ 9349
- 7 Yu Shuqin. Micro-chemical Reaction. Anhui: Anhui Press of Science and Technology, 1983. 30 (in Chinese)
- 8 Jin Jiajun. Molecular Chemical Reaction Dynamics. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1988. 102 (in Chinese)
- 9 Fu Jinming, Zhu Zhenghe. Atom-diatom complex reaction collision and vibrational-rotational inelastic collision—Applied to H+ CC system. *Chinese J. of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1991, **8**(3): 1901 (in Chinese)

## The Effect of Ar for Vibration-rotational Populations of HF Overtone Laser

Jiang Gang Xie Hongping Zhu Zhenghe

(Institute for Applied Atomic and Molecular Physics, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

Chen Hangde Yang Weidong Liu Dongyan

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

**Abstract** The non-reaction dynamics of  $\text{Ar} + \text{HF}(v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}(v'', J'')$  has been studied based on the analytical potential energy function of  $\text{ArHF}(X^1\Sigma^+)$  using the quasiclassical Monte-Carlo trajectory. It is reasonably found that the populations of rotational levels, particularly, for higher  $J$  values, are remarkably relaxed, however, it is not effective for the vibrational levels of HF.

**Key words** ArHF, reaction dynamics, rotational relaxation