

文章编号: 0258-7025(2001)09-0841-04

$[N_2]_2$ 二聚物激光介质研究*

Ajmal H. Hamdani 申作春 高惠德 董蕴华 马祖光

(哈尔滨工业大学光子电子技术研究所 哈尔滨 150001)

摘要 理论上通过从头算法(ab initio)计算强相互作用的 N_2 分子二聚物可能存在的6种点群构型的势能曲线,证明 N_2 分子二聚物以 D_{2h} 对称群构型存在,且存在电偶极允许的类准分子跃迁 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$,并计算了 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 跃迁的荧光谱。估算了 N_2 分子二聚物(336.21 nm)的小信号增益系数。利用微波(2.45 GHz)激励高纯氮,实验观测了 N_2 分子二聚物的系列荧光谱带,并利用放大自发辐射(ASE)法测量 N_2 分子二聚物(336.21 nm)的小信号增益系数,在误差范围内与理论估算基本一致。最后从理论上估算了 N_2 分子二聚物激光振荡的输出功率。

关键词 从头算法,势能曲线,准分子,荧光谱,增益

中图分类号 TN 244 文献标识码 A

Research on the Laser Medium of $[N_2]_2$ Dimer

Ajmal H. Hamdani SHEN Zuo-chun GAO Hui-de DONG Yun-hua MA Zu-guang

(Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Theoretical ab initio calculations for different symmetry groups of N_2 molecular dimer are performed. It is proved that the potential energy curves of N_2 molecular dimer with D_{2h} symmetry group have an excimer like $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ transition. The theoretical emission spectra for $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ transition is calculated. The experimentally observed spectra for N_2 molecular dimer is found to be in good agreement with theoretical calculations. The gain coefficient of N_2 molecular dimer at 336.21 nm is estimated. The gain coefficient is measured with amplified spontaneous emission method, experimental results correspond to the estimation in the range of error. In the end the output laser power is estimated.

Key words ab initio, potential energy curves, excimer, fluorescence spectra, gain

1 引言

长期以来人们从理论上^[1-5]和实验上^[6]对弱相互作用的 van der Waals 型的 $[N_2]_2$ 即 N_2 分子二聚物做了大量的研究,这些研究主要是针对分子间距大于 0.3 nm 的 N_2 分子二聚物。但是对于短距离(两个 N_2 分子间距在 0.12 nm 到 0.3 nm 范围内)的强相互作用的 N_2 分子二聚物研究却很少。这种强相互作用的 N_2 分子二聚物可以在高压下通过 N_2 分子间的碰撞相互作用产生,也可以利用特定的激励条件激发 N_2 分子,使激发态的 N_2 分子通过碰

撞相互作用产生 N_2 分子二聚物,如在高温快速放电过程中产生强相互作用的 N_2 分子二聚物。1968 年 D. S. Tinti 和 G. W. Robinson^[7]利用 X 射线激发低温下掺有稀有气体的 N_2 气体,在 N_2 分子的 337.12 nm 峰值附近观测到一个蓝移谱带,这个谱带的能量大于 $N_2(C^3\Pi_g) \rightarrow N_2(B^3\Pi_u)(\Delta V = 0)$ 跃迁的能量,当时他们不知道这个蓝移谱带是从哪里来的。本文报道利用从头算法(ab initio)计算短距离的强相互作用的 N_2 分子二聚物可能存在的各种对称群构型的势能曲线,证明 N_2 分子二聚物是以 D_{2h} 群构型存在的,且存在一个类准分子跃迁。通过 ab initio 计算也给出了 D_{2h} 构型的 N_2 分子二聚物的理论荧光谱,这些理论计算的荧光谱与 D. S. Tinti 等^[7]和 D. J. Graham^[8]的实验结果相同,也与我们用微波激励产生 N_2 分子二聚物激励系统

* 国家自然科学基金(项目批准号 69678006)资助项目。

收稿日期:2000-06-19;收到修改稿日期:2000-10-23

所观测到的荧光谱一致。理论上估算了 N_2 分子二聚物荧光强度最大的谱带 336.21 nm 的小信号增益系数, 实验上采用放大自发辐射(ASE)法测量了 N_2 分子二聚物在 336.21 nm 处的小信号增益系数, 实验测量结果与理论估算在误差范围内基本一致。

2 N_2 分子二聚物发射谱的理论计算和实验观测

2.1 理论计算

要计算 N_2 分子二聚物的发射谱, 应首先通过精确求解 N_2 分子二聚物的 Schrödinger 方程获得 N_2 分子二聚物的电子能级; 但是由于 N_2 分子二聚物的 Hamiltonian 算符较复杂, 无法精确求解其 Schrödinger 方程。而通常采用各种近似方法解 Schrödinger 方程。ab initio 就是常采用的计算分子能量及其他各种参数的方法^[9]。本文采用 ab initio 方法对 N_2 分子二聚物可能存在的各种群构型的势能曲线进行了计算, 共考虑了 $D_{\infty h}$, C_{2v} , C_{2h} , C_{2g} , D_{2d} , D_{2h} 6 种群构型。计算结果表明 $D_{\infty h}$, C_{2v} , C_{2h} , C_{2g} 4 种群构型的 N_2 分子二聚物基态和激发态的势能曲线全部是排斥态, 这说明不存在 $D_{\infty h}$, C_{2v} , C_{2h} , C_{2g} 这 4 种群构型的 N_2 分子二聚物。而对于 D_{2d} , D_{2h} 两种群构型, 它们的势能曲线既有排斥态又有束缚态, 因此 N_2 分子二聚物有可能以 D_{2d} , D_{2h} 两种群构型存在。但是进一步研究表明只有 D_{2h} 群构型的 N_2 分子二聚物存在电偶极允许的跃迁 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 。 D_{2h} 群构型的 N_2 分子二聚物的势能曲线如图 1 所示, 其中每个 N_2 分子核间距为 0.123 nm, R 是两个 N_2 分子之间的距离。由图 1 可以看出 a^1B_{3u} 态在平衡位置附近与排斥态 a^1B_{3g} 相交, 这说明从 a^1B_{2g} 态跃迁到 a^1B_{3u} 态的 N_2 分子二

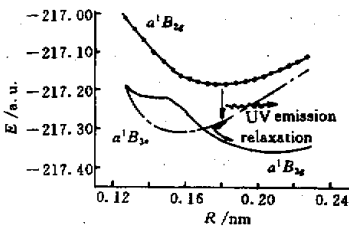


图 1 N_2 分子二聚物的势能曲线 (D_{2h} 群)

Fig. 1 Potential energy curves of N_2 molecular dimer with D_{2h} symmetry

聚物会迅速过渡到 a^1B_{3g} 态, 进而离解为两个独立的 N_2 分子, 因此实际上 a^1B_{3u} 态并没有粒子数集居, 所以 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 实际上是一个电偶极允许的类准分子跃迁。通过计算 a^1B_{2g} 和 a^1B_{3u} 态的简正振动频率, 并根据 a^1B_{2g} 和 a^1B_{3u} 态的势能曲线可以计算 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 跃迁的理论发射谱, 表 1 给出了计算结果, 可以看出上述跃迁的发射谱位于紫外区, 这些结果与文献[7, 8]的实验结果相一致。

表 1 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 跃迁的理论谱

Table 1 Theoretical spectra for $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ transition

Transition	Wavelength/nm
(111111)-(01101)	336.21 ($\Delta V = 0$)
(303300)-(20220)	352.34 ($\Delta V = -1$)
(022020)-(11111)	355.33 ($\Delta V = -1$)
(100111)-(01111)	369.73 ($\Delta V = -2$)
(000101)-(11110)	373.82 ($\Delta V = -2$)
(100011)-(11011)	378.28 ($\Delta V = -2$)

2.2 荧光谱观测

图 2 是利用微波激励高纯 N_2 (纯度为 99.99%) 观测 N_2 分子二聚物荧光谱的实验装置简图。激励源是 2.450 GHz 的微波源, 其功率在 30~600 W 范围内连续可调, 微波通过波导引到微波谐振腔 A、B 内, 石英管从微波谐振腔 A、B 中间穿过, 高纯 N_2 在石英管内被激励。实验中使用的是 0.5 m 光栅单色仪, 实验时入射狭缝为 1.2 mm, 出射狭缝为 1.0 mm。在放电管真空度抽至 10^{-3} Pa 时, 充入高纯氮, 利用微波激励高纯氮观测其发射谱。当微波功率为 300 W, 充入 N_2 气为 600 Pa 时, 实验观测到的发射谱如图 3 所示, 这些荧光谱带处在紫外和可见

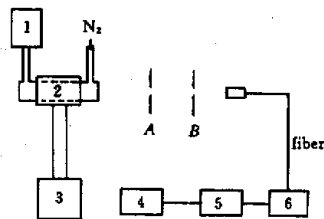


图 2 实验装置简图

1: 真空系统; 2: 微波腔; 3: 微波源;
4: X-Y 记录仪; 5: 光电倍增管; 6: 单色仪

Fig. 2 Schematic of experimental setup

1: vacuum; 2: microwave resonator; 3: microwave source;
4: X-Y recorder; 5: PMT; 6: monochromator

区内。可以看出 N_2 分子二聚物的类准分子跃迁 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 的几个峰值波长也被观测到, 它们的峰值波长分别为 336.21 nm ($\Delta V = 0$), 352.34 nm ($\Delta V = -1$), 355.33 nm ($\Delta V = -1$), 369.73 nm ($\Delta V = -2$), 373.82 nm ($\Delta V = -2$) 和 378.28 nm ($\Delta V = -2$)。上述 N_2 分子二聚物的荧光谱处于 $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ ($\Delta V = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 跃迁的蓝移谱带。此结果与我们的理论计算以及文献 [7, 8] 的实验结果相一致。

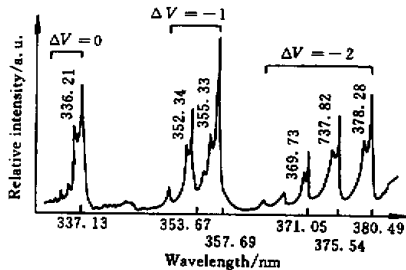


图3 N_2 分子二聚物的荧光发射谱

Fig.3 Fluorescence emission spectra of N_2 molecular dimer

3 N_2 分子二聚物增益特性研究及激光输出功率估算

3.1 小信号增益系数的理论估算

理论估算小信号增益系数的公式为^[10]

$$G_0 = n_{(N_2)_2} \times (c^2/8\pi\nu_0^2) A_{32} g(\nu, \nu_0) \quad (1)$$

这里 $n_{(N_2)_2}$ 为上能级 a^1B_{2g} 态和下能级 a^1B_{3u} 态之间的粒子数密度之差, c 为介质中的光速, ν_0 为谱带的中心频率, A_{32} 为 N_2 分子二聚物 a^1B_{2g} 态的爱因斯坦自发辐射系数, $g(\nu, \nu_0)$ 为由下式定义 N_2 分子二聚物的非均匀展宽线型函数

$$g(\nu, \nu_0) = c/\nu_0(m/2\pi\hbar kT)^{1/2} \quad (2)$$

T 为放电管内气体的温度, 在本实验条件下通过实验测得 $T = 376$ K, 所以 N_2 分子二聚物的非均匀展宽线型函数的大小为 $g(\nu, \nu_0) = 5.69 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 。

通过 ab initio 算法获得的 N_2 分子二聚物跃迁 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 在 336.21 nm 处的振子强度大小为 0.1233, 此振子强度是 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 跃迁谱中最大的, 因此 336.21 nm 辐射谱带是 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 跃迁中强度最大的谱带。根据 336.21 nm 辐射的振子强度得自发辐射系数 $A_{32} = 1.18 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 将 $A_{32} = 1.18 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 和 $g(\nu, \nu_0) = 5.69 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$

及 $T = 376$ K 代入(1)式得

$$G_0 = n_{(N_2)_2} \times 3.03 \times 10^{-16} \% \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

为了估算 $n_{(N_2)_2}$, 先得估算一下 $N_2(C^3\Pi_u)$ 态总的密度, $N_2(C^3\Pi_u)$ 态总的密度可由下式求得

$$n_2(C^3\Pi_u) = N_{2(x)} n_e \sigma \pi \nu_e \quad (4)$$

当 $T = 376$ K, $P = 600$ Pa 时, 根据理想气体状态方程, 得基态 $N_{2(x)}$ 分子密度为 $2.37 \times 10^{23} / \text{m}^3$, 而微波产生的电子密度为

$$n_e = P_w m_e (\nu^2 + \omega^2) / E e^2 \nu \quad (5)$$

公式(5)中各个量的意义见参考文献[10]。根据我们的实验条件, 计算得到的电子密度为 $n_e = 8.1 \times 10^{21}$ 个/ m^3 。 $N_2(C^3\Pi_u)$ 态总的碰撞激发截面 $3.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。 376 K 时电子的平均速度为 $1.31 \times 10^5 \text{ m/s}$ 。把所有这些数值代入(4)式得 $n_2(C^3\Pi_u) = 3.49 \times 10^{22} / \text{m}^3$, 根据 Boltzmann 分布, 当 $T = 376$ K 时, $N_2(C^3\Pi_u)$ 态 99.5% 的粒子数处在 $\nu = 0$ 的振动能级, 所以 $N_2(C^3\Pi_u)$ 态振动能级 $\nu = 0$ 的密度为 $3.472 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 。由于 $N_2(C^3\Pi_u)(\nu = 0)$ 态的粒子数的 50% 参加了 $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ 跃迁(在 337.13 nm), 因此参加这个跃迁的 $N_2(C^3\Pi_u)(\nu = 0)$ 态的粒子数密度为 1.736×10^{22} 个/ m^3 。分子辐射跃迁的强度为 $I_H = A_H \times \nu_H$, 其中 I_H 为辐射强度, A_H 为自发辐射系数, ν_H 为辐射的中心频率, 利用这一关系可以比较 N_2 与 $(N_2)_2$ 的分子密度: $I_{N_2} / I_{(N_2)_2} = (A_{N_2} / A_{(N_2)_2}) \times (N_{N_2} / N_{(N_2)_2}) \times (\nu_{N_2} / \nu_{(N_2)_2})$, 由实验测得 $(N_2)_2$ 在 336.21 nm 处与 N_2 在 337.13 nm 荧光强度之比为 $I_{N_2} / I_{(N_2)_2} = 0.95$, 由此得 $[N_2]_2$ 二聚物上能级 a^1B_{2g} 态的粒子数密度为 $1.736 \times 10^{22} / \text{m}^3$, 由于 $a^1B_{2g} \rightarrow a^1B_{3u}$ 是一个类准分子跃迁, 所以 $n_{(N_2)_2} = 3.8 \times 10^{21} / \text{m}^3$, 把此数值代入(3)式得: $G_0 = 1.15 \% \text{ cm}^{-1}$ 。

3.2 增益特性测量及其激光输出功率估算

为了从实验上探索 N_2 分子二聚物的增益特性, 采用放大自发辐射法测量了 N_2 分子二聚物强度最大的荧光谱带 336.21 nm 的小信号增益系数。当探测距离大于激活介质的 10 倍时, 测量了 N_2 分子二聚物的小信号增益系数 G_0 随微波功率和 N_2 气压变化的规律。图 4 是微波激励功率为 500 W 时, N_2 分子二聚物的小信号功率增益系数随气压变化的情况。可以看出 N_2 分子二聚物在 336.21 nm

处对于 N_2 分子气压从 260 Pa 到 2140 Pa 的范围内存在增益特性,且当 N_2 气压为 1230 Pa 时, N_2 分子二聚物在 336.21 nm 处的最大小信号增益系数为 $1.18\% \text{ cm}^{-1}$ 。另外,为了说明 N_2 分子的 337.13 nm 是否对 N_2 分子二聚物(336.21 nm)的增益有贡献,分别计算了它们的谱线展宽函数。由于我们研究的气压比较低(260~3000 Pa),所以谱线展宽主要表现为 Doppler 展宽。图 5 是 N_2 分子的 337.13 nm 和 N_2 分子二聚物 336.21 nm 的 Doppler 展宽函数,可以看出 N_2 分子的 337.13 nm 谱带对 N_2 分子二聚物 336.21 nm 的增益基本没有影响。理论估算的增益系数与实验测得的增益系数之间的差别,是由于利用 ASE 法测量介质的增益系数时存在一定的误差。

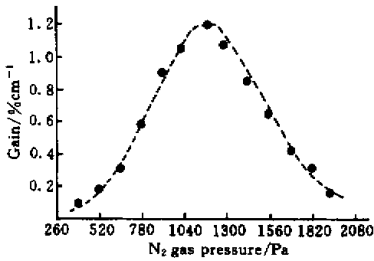


图 4 N_2 分子二聚物在 336.21 nm 处的增益曲线

Fig. 4 Gain curve of N_2 molecular dimer at 336.21 nm

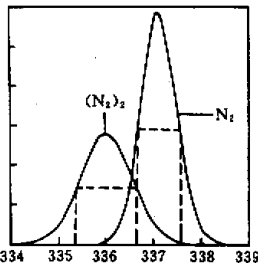


图 5 N_2 分子二聚物和 N_2 的 Doppler 展宽

Fig. 5 Doppler broadening curves for N_2 molecular dimer and N_2 molecule

3.3 激光功率的理论估算

激光器的输出功率是与工作物质的谱线加宽密切相关的。由于 N_2 分子二聚物的谱线加宽主要表

现为 Doppler 加宽,所以当频率等于中心频率时,可导出 N_2 分子二聚物激光振荡的输出功率为^[11]

$$P = \frac{1}{2} AT I_s \left[\left(\frac{G_m l}{\delta} \right)^2 - 1 \right] \quad (6)$$

利用公式(6),并根据实验测得的小信号增益系数和其他实验参数,求得 N_2 分子二聚物在 336.21 nm 处实现激光振荡时的最大激光输出功率 $P = 4.14 \text{ mW}$ 。关于 N_2 分子二聚物激光振荡的实验研究正在进行中。

参 考 文 献

- 1 R. M. Berns, A. vander Avoud. N_2-N_2 Interaction potential from ab initio calculations with application to the structure of $(N_2)_2^+$. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(11): 6107~6115
- 2 A. Wada, H. Kanamori. Ab initio MO studies of van der Waals molecule $(N_2)_2$: Potential energy surface and internal motion. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(21):9434~9438
- 3 H. J. Böhm, R. Ahlrichs. The N_2-N_2 interaction: A theoretical investigation. *Mol. Phys.*, 1985, 55(5):1159~1169
- 4 M. S. H. Ling, M. Rigby. Towards an intermolecular potential for nitrogen. *Mol. Phys.*, 1984, 51(4):855~882
- 5 O. Couronne, Y. Ellinger. An ab initio and DFT study of $(N_2)_2$ dimers. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 306(1~2): 71~77
- 6 A. R. W. McKellar. Infrared spectra of the $(N_2)_2$ and N_2-Ar van der Waals molecules. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88(7):4190~4196
- 7 D. S. Tinti, G. W. Robinson. Spectroscopic evidence for slow vibrational and electronic relaxation in solids. The Vagard-Kaplan and second positive systems of N_2 in solid rare gases. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(7):3229~3245
- 8 D. J. Graham, S. M. Hurst, J. Chen Luo. Emission spectroscopy of nitrogen in a supersonic discharge. Evidence of excited neutral nitrogen clusters. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(4):2564~2567
- 9 W. J. Hehre. Ab initio Molecular Orbital Theory. First edition, New York: J. Wiley & Sons, 1986. 17~22, 44~50
- 10 E. Naseer. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics. New York London Sydney Toronto: J. Wiley & Sons. Inc., 1971
- 11 J. T. Verdeyen. Laser Electronics. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1981. 159~174