

锂分子 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 受激扩散带辐射线型的理论计算*

沈建琪 金海燕 秦莉娟 王祖康

(中国科学院上海光学精密机械研究所和华东师范大学量子光学联合开放实验室, 上海 201800)

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

李永放 傅克德

(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

提 要

本文利用由RKR方法计算得到的锂分子 $2^3\Pi_g$ 态和 $a^3\Sigma_u^+$ 态(束缚部分)的势能曲线求解振动薛定谔方程, 获得了 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子, 自发辐射系数, 进而计算了该跃迁的荧光强度和受激辐射带强度的光谱分布, 其结果与实验测得的由双光子激发锂分子产生的受激扩散带辐射相吻合。

关键词: F-C 因子, 荧光辐射光谱, 受激扩散带辐射。

一、引 言

在钠分子中, 由单光子或双光子共振激发钠原子的低态和高态以及通过宽波段范围内的双光子激发钠分子, 生产了位于紫外和紫区的受激扩散带辐射^[1~4], 并在实验和理论两方面探讨了钠分子高位三重态的布居途径和相应辐射的机制^[5]。对于锂分子, 由双光子共振激发锂原子的 $4s$ 态产生了蓝区受激扩散带辐射^[6], 通过紫外单光子激发和光-光双共振激发等方法探讨了锂分子三重态的布居方式及相应的荧光和吸收光谱特性^[6~9]。

作者曾首次使用脉冲 YAG 激光器泵浦的染料激光器在 $620.0\text{ nm} \sim 660.0\text{ nm}$ 区内以任意波长双光子激发锂分子, 测到位于 $455.0 \sim 465.0\text{ nm}$ 波段范围内的受激扩散带辐射, 其形状不随泵浦波长变化^[10], 实验测得, 其发散角约为 8 mrad , 与剩余泵浦光束的发散角相等, 温度阈值约为 900°C 左右, 图 1 示意了有关的激发和辐射跃迁, 处于基态 $X^1\Sigma_g^+$ 的锂分子在 $620.0 \sim 660.0\text{ nm}$ 泵浦光作用下, 吸收两个光子, 跃迁到高位单重态 1A_g , 根据锂分子势能曲线^[11, 12] 可确定为 $C^1\Pi_g$ 态^[10]。然后通过碰撞过程使高位三重态 $2^3\Pi_g$ 获得布居, 由 $2^3\Pi_g$ 态向基三重态 $a^3\Sigma_u^+$ (准排斥态) 的受激跃迁产生了上述蓝区受激扩散带辐射。

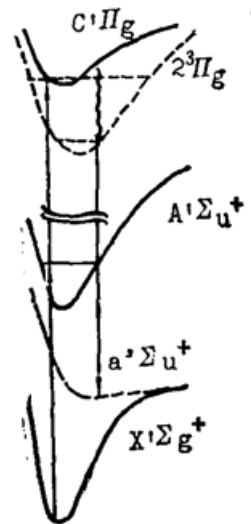


Fig. 1 The processes of excitation and radiation in Li_2

收稿日期: 1991年1月7日; 收到修改稿日期: 1991年9月9日

* 国家自然科学基金资助的课题。

本文用 RKR 方法计算出该扩散带辐射跃迁的上、下能态 $2^3\Pi_g$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 的势能函数, 通过求解薛定谔方程, 获得了分子各振动态的振动能量和振动波函数, 从而求出了该跃迁的 F-C 因子, 进而计算得到 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的荧光和受激辐射光谱, 与实验测得的受激辐射光谱符合较好。

二、锂分子 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子

利用文献[11, 12]中锂分子 $2^3\Pi_g$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 两个电子态的分子常数 $T_e, \omega_e, \omega_e X_e, B_e, \alpha_e$ 等, 由熟知的 RKR 方法很容易获得 $2^3\Pi_g$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 态的束缚部分势能函数曲线, $a^3\Sigma_u^+$ 态排斥部分的势能函数取自文献[11], 对于这两个势能曲线, 利用 spline 插值方法在薛定谔方程的求解区域 $[r_{\min}, r_{\max}]$ 上均匀插值, 求出核间距 r 等分点上对应的势能函数值 $V(r)$, 进而求解分子振动薛定谔方程。

在原子单位中, 分子的振动薛定谔方程为

$$\begin{aligned} (\partial^2\psi/\partial r^2) &= [u(r) - E]\psi(r), \\ u(r) &= V(r) + [J(J+1)/r^2] \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $u(r)$ 为等效势能, $V(r)$ 为计算得出的势能函数, 利用 Numerov 数值差分法求解薛定谔方程(1), 得到 $2^3\Pi_g$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 态各振动能级波函数 $\psi(r)$, 通过 Simpson 积分法计算得到了

Table 1 The F-C factor of $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition in Li_2

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	44	36	14	3	0	0
1	19	0.3	17	25	18	8
2	17	2	4	0	4	11
3	9	10	7	0	1	0
4	6	10	0.2	5	8	4
5	3	12	0	4	1	1

Table 2 The deslanders Table of $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition in Li_2

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	4606.8	4619.3	4630.2	4639.9	4648.1	4655.0
1	4565.3	4577.7	4584.3	4596.8	4606.0	4612.9
2	4525.2	4537.4	4547.9	4557.2	4565.0	4572.0
3	4486.3	4498.2	4508.6	4517.7	4525.5	4532.3
4	4448.5	4430.2	4470.4	4479.4	4487.1	4493.7
5	4411.8	4423.3	4433.3	4442.2	4449.7	4453.3

$2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子, 表 1 列出了 $2^3\Pi_g(v'=0\sim 5) - a^3\Sigma_u^+(v''=0\sim 5)$ 跃迁的 F-C 因子的计算结果, 表 2 是相应的德斯兰特表, 这里计算的是转动量子数 $J'=33 - J''=32$ 的跃迁, $J'=33$ 的转动能级是实验温度 $T=1223\text{ K}$ 时各振动能级上粒子数布居最多的转动能级, 它由 $J_{\max} = \sqrt{KT/2B_0hc} - (1/2)$ 确定。由表 1 和表 2 可以看到, 从 $2^3\Pi_g$ 底部 ($v'=0, 1$) 向 $a^3\Sigma_u^+$ 束缚部分的跃迁的 F-C 因子较大, 跃迁波长位于 460.0 nm 附近。计算结果还表明对应于 $2^3\Pi_g$ 各振动能级向 $a^3\Sigma_u^+$ 态排斥部分跃迁的 F-C 因子较小, 实验中也未观测到相应波段的受激辐射, 因而下面的计算只考虑 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 的束缚-束缚跃迁。

三、 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的荧光和受激辐射带的强度分布

从 $2^3\Pi_g$ 态 (v', J') 能级向 $a^3\Sigma_u^+$ 束缚部分能级 (v'', J'') 跃迁的荧光强度可表为

$$I_{v'J' \rightarrow v''J''} = N_{v'J'} \cdot A_{v''J''}^{v'J'} \cdot h\nu, \quad (2)$$

式中 $N_{v'J'}$ 为 $2^3\Pi_g$ 态 $v'J'$ 能级的粒子数布居, ν 为跃迁频率, $A_{v''J''}^{v'J'}$ 为自发辐射系数为

$$A_{v''J''}^{v'J'} = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}^3 |\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2, \quad (3)$$

式中 $\tilde{\nu}$ 为跃迁光子的波数, $|\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|$ 为两个分子态之间的电偶极跃迁矩阵元:

$$\left. \begin{aligned} |\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2 &= S_{J'J''} \left| \int \psi_{v'} \mathbf{R}_e(r) \psi_{v''} dr \right|^2, \\ \mathbf{R}_e(r) &= \int \psi'_e(q_e, r) \mathbf{M} \psi''_e(q_e, r) dq_e, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 ψ_e , \mathbf{M} 分别为电子波函数和电子的偶极矩, $S_{J'J''}$ 为 Honl-London 因子, $\mathbf{R}_e(r)$ 随 r 的变化不大时, 在 Born-oppenhime 近似下, 可用一平均值 $\overline{\mathbf{R}_e}$ 代替, 从而

$$|\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2 = S_{J'J''} \overline{\mathbf{R}_e}^2 q_{v'v''}, \quad (5)$$

式中 $q_{v'v''}$ 即是 F-C 因子, 可以看出, $I_{v'J' \rightarrow v''J''}$ 由 $N_{v'J'}$, ψ_e 和 $\mathbf{R}_e(r)$ 决定。

在热平衡状态下, $2^3\Pi_g$ 态粒子数分布遵守玻尔兹曼分布规律, 即

$$N_{v'J'} = N_0 (2J'+1) \exp\{-[G(v') + F(J')](hc/kT)\}, \quad (6)$$

式中 N_0 为 $2^3\Pi_g$ 态上的总粒子数布居, $G(v')$ 和 $F(J')$ 分别为振动和转动光谱项, 由分子常数和振转量子数确定。利用文献 [13] 中 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的电偶极迁距 $\mathbf{R}_e(r)$ 和作者计算出的振动波函数, 通过 Simpson 积分求出 $\int \psi_{v'} \mathbf{R}_e(r) \psi_{v''} dr$, 于是由 (3) 式求出了 $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的自发辐射系数。表 3 列出了对 $2^3\Pi_g(v', 33) - a^3\Sigma_u^+(v'', 32)$ 跃迁的计算结果, 其中 $v'=0\sim 2$, $v''=0\sim 4$ 。由表 3 可以看出, 仅以 $2^3\Pi_g$ 态底部 ($v'=0, 1$) 向 $a^3\Sigma_u^+$ 态的跃迁才具

Table 3 Spontaneous radiation coefficients of $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ transition in Li_2

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	3.5×10^8	3.4×10^8	1.8×10^8	5.3×10^7	7.5×10^6
1	6.7×10^7	1.3×10^7	1.6×10^8	2.5×10^8	1.9×10^8
2	6.3×10^7	1.1×10^6	3.5×10^6	8.7×10^6	6.7×10^7

有较大的自发辐射系数。

由(2)式,作者计算了实验温度为 1223 K 时分别从 $2^3\Pi_g$ 各振动能级向 $\alpha^3\Sigma_u^+$ 束缚部分

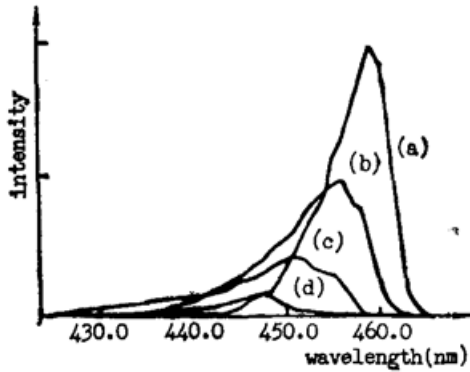


Fig. 2 Fluorescence spectra of the transition for

(a) $v'=0, v''=0\sim 8$, (b) $v'=1, v''=0\sim 8$, (c) $v'=2, v''=0\sim 8$, (d) $v'=3, v''=0\sim 8$.

跃迁的荧光强度分布,图 2 是分别从 $2^3\Pi_g$ 态的振动能级 $v'=0, 1, 2$ 和 3 向 $\alpha^3\Sigma_u^+$ 态束缚部分跃迁的荧光辐射的相对强度分布,计算中,转动量子数取 $1\sim 100$,下能级振动量子数为 $v''=0\sim 8$,并包括了 P 和 R 支跃迁(计算表明, Q 支跃对荧光强度的相对分布影响较小,且转动量子数 J' 的取值范围对荧光强度分布的影响也不大)。由图 2 可以看出: $v'=0$ 时荧光强度分布的峰值在 460.0 nm 附近,且强度较大,随着 v' 的增大,峰值向短波方向移动,强度也迅速下降,说明实验中观测到的 $455.0\sim 465.0\text{ nm}$ 区的辐射带主要来自于 $2^3\Pi_g$ 态的较低几个振动能级(如 $v'=0, 1$)到 $\alpha^3\Sigma_u^+$ 态束缚振转能级的跃迁。实验中,在

$620.0\sim 660.0\text{ nm}$ 区的任意波长激发下,均可得到强度分布大致相同的带辐射,仅在强度上有所变化。这表明,锂分子经双光子激发和高位单重态 $C^1\Pi_g$ 与三重态 $2^3\Pi_g$ 之间的碰撞能量转移后, $2^3\Pi_g$ 态的许多振转能级获得了布居,通过碰撞等弛豫过程迅速弛豫到 $2^3\Pi_g$ 态底部的振转能级上,粒子数布居近似呈现玻尔兹曼分布。受激辐射强度可表为^[14]

$$\left. \begin{aligned} I_{v',J' \rightarrow v'',J''} &= I_{v',J' \rightarrow v'',J''} \exp[G(\nu)l], \\ G(\nu) &= [N_{v'',J''} - (g_2/g_1)N_{v',J'}] (c^2/8\pi\nu^2) A_{v'',J''}^{v',J'} g(\nu, \nu_0), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$G(\nu)$ 为小信号增益系数, l 为增益区长度, $I_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 为荧光强度, $g(\nu, \nu_0)$ 为线型因子。

在实验温度为 1223 K 时,锂分子蒸气压为 118.2 Pa ^[15],相应的锂分子密度为 $7.13 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$,通过计算可知激发到 $2^3\Pi_g$ 态上的总粒子数 N_0 约为 10^{12} cm^{-3} 的数量级^[16]。假设 $\alpha^3\Sigma_u^+$ 态上的粒子数布居为 0,即 $N_{v'',J''}=0$;此外由于激光线宽为 1.0 cm^{-1} ,大于样品的都普勒线宽和碰撞线宽,因此线型因子 $g(\nu, \nu_0)$ 可取为均匀增宽线型,并取 $g(\nu, \nu_0) = g(\nu_0, \nu_0) = (2/\pi)\Delta\nu$, $\Delta\nu$ 为染料激光线宽。

取上能级振动量子数 $v'=0\sim 1$,转动量子数 $J'=1\sim 100$,下能级振动量子数 $v''=0\sim 8$,实验中,增益区长度为 30 cm ,由(7)式并利用计算获得的荧光强度和自发辐射系数,可求得如图 3 中曲线 a 所示的受激辐射强度分布。图 3 中曲线 b 为实验获得的受激辐射谱^[10]。可见,计算结果与实验结果符合较好。

在图 3 中曲线 b 的实验谱上位于 460.2 nm 处的尖峰对应于 Li 原子 $4D-2P$ 的辐射跃迁。

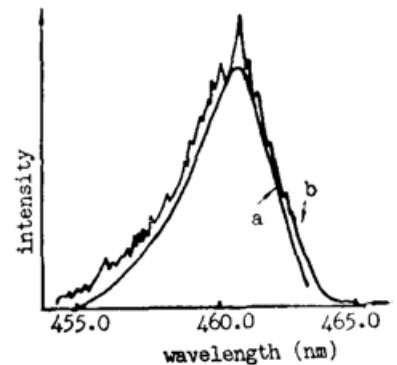


Fig. 3 Diffuse band stimulated radiation (a) simulation; (b) experiment.

四、结 论

本文通过数值求解薛定谔方程,获得了锂分子 $2^3\Pi_g-\alpha^3\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子、自发辐射系数,并进而计算出该跃迁的荧光强度分布和受激辐射光谱分布,它与作者的实验结果相吻合。理论计算表明,在 $620.0\sim 660.0\text{ nm}$ 区泵浦光的双光子激发下所产生的 $455.0\sim$

465.0 nm 受激辐射带是从 $2^3\Pi_g$ 态底部向 $a^3\Sigma_u^+$ 态束缚部分跃迁的结果。

作者衷心感谢哈尔滨工业大学精仪系马祖光教授所提供了有关计算 F-C 因子、自发辐射系数的程序。

参 考 文 献

- [1] Z. G. Wang, L. S. Ma *et al.*; *Opt. Commun.*, 1986, **58**, No. 5 (Jul), 315~318.
 [2] 王祖庚, 张开昌等;《光学学报》, 1986, **6**, No. 12 (Dec), 1081~1085.
 [3] C. Y. R. Wu, J. K. Chen *et al.*; *Opt. Commun.*, 1983, **48**, No. 1 (Nov), 28~32.
 [4] J. T. Bahns, W. O. Stwalley; *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**, No. 9 (May), 826~828.
 [5] P. Kawalczyk, O. Radzewics; *Chem. Phys.*, 1986, **102**, No. 3 (Mar), 377~386.
 [6] H. H. Wu, T. O. Chu *et al.*; *Appl. Phys. (B)*, 1987, **43**, No. 4 (Aug), 225~230.
 [7] J. T. Bahns, W. O. Stwalley *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, No. 6 (Mar), 2841~2847.
 [8] X. B. Xie, R. W. Field; *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, **117**, No. 2 (Jun), 228~244.
 [9] 曹宏力, 那叶青等;《中国激光》, 1989, **16**, No. 11 (Nov), 663~667.
 [10] D. D. Konowalow, J. L. Fish; *Chem. Phys.*, 1984, **84**, No. 3 (Mar), 463~475.
 [11] Li Yangfang, Shen Jianqi *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1991, **8**, No. 4 (Apr), 176~179.
 [12] I. Schmidt-Mink, W. Miller *et al.*; *Chem. Phys.*, 1985, **92**, No. 2/3 (Jan/Mar), 263~285.
 [13] L. B. Batcliff, J. L. Fish *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, **122**, No. 2 (Apr), 293~312.
 [14] A. Yariv; *Quantum Electronics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975), 162.
 [15] A. N. Nesmeynov; *Vapor Pressure of the Chemical Elements* (Elsevier Publishing Company, 1963), 444.
 [16] 马祖光等;《光学学报》, 1982, **2**, No. 3 (May), 233~239.

The generation of diffuse band stimulated radiation corresponding to the $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition in Li_2^*

SHEN JIANQI, JIN HAIYAN, QIN LIJUAN AND WANG ZUGENG

(Joint Laboratory for Quantum Optics Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics Academia Sinica and East China Normal University)

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai, 200062)

LI YONGFANG AND FU KEDE

(Department of Physics, Shanxi Normal University, Xian 710062)

(Received 7 January 1991; revised 9 May 1991)

Abstract

The F-C factors, spontaneous radiation coefficients and fluorescence spectra corresponding to the $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition in Li_2 were calculated by the calculated RKR potential curves of the $2^3\Pi_g$ and $a^3\Sigma_u^+$ states and solving of the molecular vibrational schrödinger equation, thereby following the spectra of diffuse band stimulated radiation were gotten. The calculated results were a match for the experiment in which diffuse band stimulated radiation was generated by two-photon exciting Li_2 .

Key words: F-C factor, fluorescence spectra, diffuse band stimulated radiation.

* Project supported by NNSFC.