

NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁光辐射特性的理论研究*

董国轩 王雨三 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150006)

摘 要 应用“反射方法”计算了 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁几率密度的分布, 对其相应跃迁的自发辐射、粒子数反转、受激辐射等问题进行了理论上的探讨.

关键词 NaS 分子, 束缚-自由跃, 反射方法.

1 引 言

自首次提出 NaS 组合新型分子构想以来^[1], 作者首先从理论上, 采用量子化学从头计算法中限制性 Hartree-Fock 自洽场方法及多组态自洽场/组态相互作用方法, 计算了 NaS 分子 $2^2\Pi$ 、 $2^2\Sigma^+$ 、 $2^2\Sigma^-$ 、 $4^2\Pi$ 、 $4^2\Sigma^-$ 、 $4^2\Sigma^+$ 态的势能曲线, 获得一些相应光谱常数理论值, 并且从理论上预言了 NaS 分子中存在束缚-自由跃迁. 例如 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁, 其跃迁波长 $\lambda = 433.815$ nm. 关于势能曲线的计算, 详见文献[1]. 为了进一步从实验上对 NaS $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁进行研究, 本文从理论上对其自发辐射、受激辐射、粒子数反转、受激发射截面等问题进行了探讨.

2 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁的辐射理论

图 1 中画出了 NaS 分子中 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 束缚-自由跃迁势能曲线图. 只考虑初态 $4^2\Pi(J', M', v')$, 末态 $3^2\Sigma^+(J'', M'', \epsilon'')$ 间的偶极跃迁, 其中 J' , M' 为初态 $4^2\Pi$ 的转动量子数, v' 为 $4^2\Pi$ 的振动量子数, J'' , M'' 为末态 $3^2\Sigma^+$ 的转动量子数, ϵ'' 末态 $3^2\Sigma^+$ 的连续动能.

在 Born-Oppenheimer 近似下, 上、下能态波函数可写成如下波函数的乘积:

* 本课题为国家自然科学基金资助项目

* 1986 年马祖光, 王骥首先提出 NaS 新型分子的构想

收稿日期: 1993 年 5 月 24 日; 收到修改稿日期: 1993 年 7 月 19 日

$$|U\rangle \equiv |4^2\Pi, J', M', v'\rangle \approx |v'\rangle \sqrt{\frac{(2J'+1)}{4\pi}} D_{M',0}^{J'}(\phi, \theta, 0) |4^2\Pi\rangle \quad (1)$$

$$|L\rangle \equiv |3^2\Sigma^+, J'', M'', \epsilon''\rangle \approx |\epsilon''\rangle \sqrt{\frac{(2J''+1)}{4\pi}} D_{M'',0}^{J''}(\phi, \theta, 0) |3^2\Sigma^+\rangle$$

$\sqrt{(2J'+1)/4\pi} D_{M',0}^{J'}(\phi, \theta, 0)$ 是归一 Wigner 转动矩阵, 它描绘双原子分子转动态, 电子态波函数是 $|4^2\Pi\rangle$ 、 $|3^2\Sigma^+\rangle$, 它们分别绝热离解为 Na^* 、 S^* 和 Na 、 S 原子. 振动波函数 $|v'\rangle$ 是下述振动方程的本征函数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial^2 R} + V_v(R) + \frac{\hbar^2 J'(J'+1)}{2\mu R^2} - E_{J',v} \right] |v'\rangle = 0 \quad (2)$$

式中 μ 为折合质量, 等于原子质量一半. $|v'\rangle$ 为正交归一, $\langle v' | v \rangle = \delta_{v',v}$. 相似地能量归一连续波函数 $|\epsilon''\rangle$ 是^[2]

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial^2 R} + V_L(R) + \frac{\hbar J''(J''+1)}{2\mu R^2} - \epsilon'' \right] |\epsilon''\rangle = 0 \quad (3)$$

的解, 其中 ϵ'' 是渐近动能, 为连续可变量.

$\rho(h\nu, \Omega, e) d(h\nu) d\Omega$ 为在能量间隔 $(h\nu) \rightarrow (h\nu) + d(h\nu)$ 内, 立体角 $\Omega \rightarrow \Omega + d\Omega$ 处的光子数密度, 其中 e 为极化矢量. 因上能级电子态 $4^2\Pi$ 与下能级电子态 $3^2\Sigma^+$ 间的跃迁而引起光子数密度变化率在箱归一化条件下为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{J'', M'', \epsilon'', J', M', v'} A_{J'', M'', \epsilon'' \rightarrow J', M', v'}(h\nu, \Omega, e) N_{J', M', v'} \left[1 + \rho \frac{hc^3}{v^2} \left(1 - \frac{N_{J'', M'', \epsilon''}}{N_{J', M', v'}} \right) \right] \quad (4)$$

式中 $A(h\nu, \Omega, e)$ 是自发辐射速率常数, N 是指定态的粒子数密度.

为了简化方程(4)中的求和, 作如下两个统计假设:

1) 假设能量为 ϵ'' ; 角量子数为 J'' , M'' 的 NaS 分子 $3^2\Sigma^+$ 连续态相对于基态原子数 N_A , 维持玻尔兹曼分布, 即:

$$N_{J'', M'', \epsilon''} = N_A^2 \frac{\exp [(-\epsilon'')/kT]}{(2\pi\mu RT/h^2)^{3/2}} = N_A^2 K_{eq}(\epsilon'', kT) \quad (5)$$

2) 假定碰撞速率足够快, 使得上能级 $4^2\Pi$ 转动态 J' 的分子平均分布在简并的 M' 次能级上, 即:

$$N_{J', M', v'} = N_{J', v'} / (2J' + 1) \quad (6)$$

在此简化条件下, 方程(4)中对 M' 、 M'' 求和仅仅作用于 A . 利用方程(1)所确定的波函数, 最终可以推得^[3]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{v', J'} \frac{8\pi^3 v^3}{3hc^3} \langle v' | t_{v-L}(R) | \epsilon'' \rangle N_{J', v'} \left\{ 1 + \rho \frac{hc^3}{v^2} \left[1 - \frac{N_A^2 (2J'+1)}{N_{J', v'}} K_{eq}(\epsilon'', kT) \right] \right\} \quad (7)$$

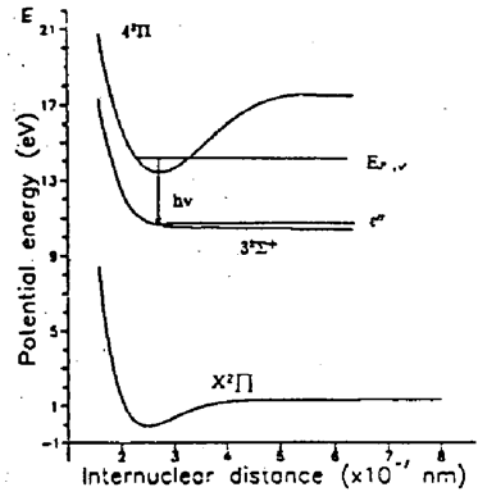


Fig. 1 Potential energy diagram for $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ transition of NaS molecule

式中 $t_{v-L}(R)$ 是和 R 有关的电子跃迁矩

$$t_{v-L}(R) = \langle 4^2\Pi \left| \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{R}}{R} \right| 3^2\Sigma^+ \rangle \quad (8)$$

式中 $\mathbf{d} = e \sum_i -\mathbf{r}_i$ 是电子偶极矩函数.

为了能把方程(7)变成意义明显更有用的型式, 作者作如下定义

$$A_v(h\nu) = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3hc^3} \langle v' | t_{v-L}^2(R) | v' \rangle \quad (9)$$

$$g_v^c(h\nu) \equiv \frac{\langle v' | t_{v-L}(R) | \in'' \rangle^2}{\langle v' | t_{v-L}^2(R) | v' \rangle} \approx \langle v' | \in'' \rangle^2 \quad (10)$$

当 $t_{v-L}(R) = \text{常数}$ 时将(9)、(10)式代入(7)式得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{v', v''} \frac{A_{v'}}{8\pi} g_{v'}^c(h\nu) \{ N_{v', v''} + \rho \frac{hc^3}{\nu^2} [N_{v', v''} - N_A^2(2J' + 1)K_{eq}(\in'', kT)] \} \quad (11)$$

$g_v^c(h\nu)$ 称为“连续线型”, 即粒子从振动态 v' 到连续态跃迁的归一线型. $g_v^c(h\nu)d(h\nu)$ 表示分子从上振动能级 v' 通过自发辐射跃迁到下能级连续态 \in'' 的 $d(h\nu)$ 能量范围内的几率. 电子跃迁矩 $t_{v-L}(R)$ 是核间矩 R 的隐函数, 如果忽略 $t_{v-L}(R)$ 随 R 的变化, 即 $t_{v-L}(R)$ 等于常数, 那么线型 g_v^c 转化为简单的 Franck-Condon 重叠积分 $\langle v' | \in'' \rangle^2$. 连续线型的单位为能量倒数^[4], 因此可以说 g_v^c 代表在能量空间的振动-连续跃迁几率密度, A_v 为总自发辐射速率.

2.1 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁的几率密度分布函数 $g_v^c(h\nu)$

从计算来看, $3^2\Sigma^+$ 态势能曲线在 $4^2\Pi$ 态平衡核间距 R_e 附近是很陡的, 因此可以用指数函数对其进行拟合, 即:

$$V_L(R) = \in_e \exp[-a(R - R_e)] \quad (12)$$

\in_e 是当 $R = R_e$ 时排斥态 $3^2\Sigma^+$ 的势能值, 对于上能态 $4^2\Pi$ 可以采用谐振子模型对其在平衡核间距 R_e 附近进行拟合, 即:

$$V_u(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + E_u \quad (13)$$

所以上能态振动能级为:

$$E_{o,v} = h\nu_e(v' + \frac{1}{2}) + E_u \quad (14)$$

式中 $h\nu_e = \sqrt{(\hbar^2 k)/\mu}$, 振动能级归一波函数为 Hermite 多项式

$$|v'\rangle = \sqrt{\frac{(\beta/\pi)^{1/2}}{2^{v'}(v')!}} \exp(-\frac{1}{2}X^2) H_{v'}(X) \quad (15)$$

$$\beta = \sqrt{(\mu k/\hbar^2)} = \mu(h\nu_e)/\hbar^2 \quad (16)$$

式中 X 是简正坐标变量, $X = \beta^{1/2}(R - R_e)$. 从 g_v^c 的表达式(10)出发, 采用“反射方法”^[5~7], 利用(12)、(13)、(14)和(15)式, 可以导出跃迁几率密度函数 g_v^c 的最后表达式

$$g_v^c(\Delta) = \left(\frac{S}{\pi^{1/2} \in_e}\right) \exp(X_v^*/S - X_v^{*2}) \left[\frac{H_{2v'}^2(X_v^*)}{2^{v'}(v')!}\right] \quad (17)$$

式中 $S = \beta^{1/2}/a$, $\Delta = (h\nu - h\nu_0)/\in_e$, $h\nu_0 = E_u + \frac{1}{2}h\nu_e - \in_e$, $a = h\nu_e/\in_e$, $X_v^* = -\ln(1 - \Delta + av')$

对于 NaS 分子的 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 准分子跃迁, $S = 0.9798$, $a = 0.9765$, 从 $4^2\Pi$ 态的 $v' = 0, 1, 2, 3$ 的各振动能级跃迁到 $3^2\Sigma^+$ 排斥态的跃迁几率密度分布示于图 2. 从图 2 可以发现, 振

动跃迁几率密度 $g_v^e(h\nu)$ 有 $v' + 1$ 个极值, 这是因为振动波函数有 v' 个节点, 曲线是非对称的, 最大值产生在最大频率处.

2.2 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁的自发辐射谱

如果方程(11)中的吸收很小, 可以忽略, 并且考虑到跃迁几率密度 g_v^e 和爱因斯坦系数 A_v 是 J' 的不敏感函数, 则方程(11)变为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\sum_v \frac{A_v}{8\pi} g_v^e N_v \right) [1 + \rho hc^3 / \nu^2] \quad (18)$$

其中 $N_v = \sum_{J', v'} N_{J', v'}$ 为振动态 v' 上的分子总集居度为了进一步简单化方程(18), 作如下两点简化假设:

1) 假定对 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁 $A_v = A_0$ 和 v' 无关;

2) 假设振动态分子遵从玻尔兹曼分布, 如果 N_v 是上能态所有振动能级的分子总集居度, 则各振动态的集居度为:^[8]

$$N_{v'} = N_v \exp(-\theta v') [1 - \exp(-\theta)] \quad (19)$$

式中 $\theta = h\nu_e / kT_{vb}$, 在这两点近似下, 方程(18)变为:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{SA_0 N_v}{\pi^{1/2} 8\pi \epsilon_e} \right) (1 + \rho hc^3 / \nu^2) G(\lambda, T) \quad (20)$$

$$G(\lambda, T) = \sum_{v'} [\exp(-\theta v') [1 - \exp(-\theta)]] \left[\exp\left(\frac{X_v^*}{S} - X_{v'}^{*2}\right) \frac{He_v^2(X_v^*)}{2^{v'} (v')!} \right] \quad (21)$$

方程(20)中第一项对应于 NaS 分子的自发辐射, 第二项依赖于 ρ , 对应于受激发射. 如果只考虑自发辐射, 则方程(20)变为:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{SA_0 N_v}{\pi^{1/2} 8\pi \epsilon_e} \right) G(\lambda, T) \quad (22)$$

因此 $G(\lambda, T)$ 随波长变化曲线即为 NaS 分子理论自发辐射谱, 图 3 为 $T=300, 450, 600K$ 时 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁的理论自发辐射谱. 在(21)式的求和中只精确计算了 $v' = 0$ 到 10 的求和, 图 3 中发射谱边缘处的小的振动结构可能是不真实的, 这归因于求和中忽略高次项. 但从图

3 中可以看到计算所得到的自发辐射谱展示了更一般的束缚-连续发射谱特性, 即: 振动温度升高, 谱强度分布展宽和蓝移.

2.3 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁的受激发射

1) 粒子数反转条件

从方程(11)中可以获得粒子数反转条件:

$$N_{J', v'} > N_{\lambda}^2 (2J' + 1) K_{eq}(\epsilon'', kT) \quad (23)$$

定义 $N_{v'}$ 为振动态 v' 分子总集居度, 即: $N_{v'} = \sum_{J'} N_{J', v'}$, 假定碰撞维持转动态上粒子数为玻尔

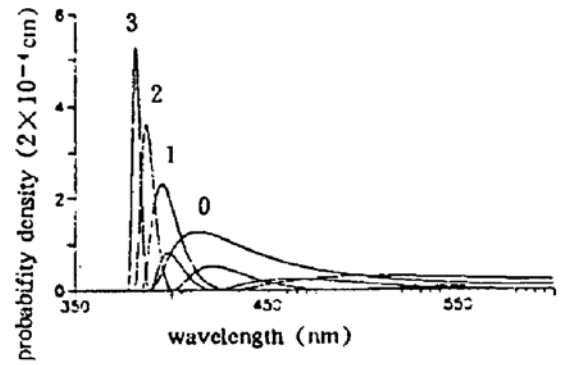


Fig. 2 Probability density of $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ transition of NaS for $v' = 0, 1, 2, 3$, vibrational state of $4^2\Pi$

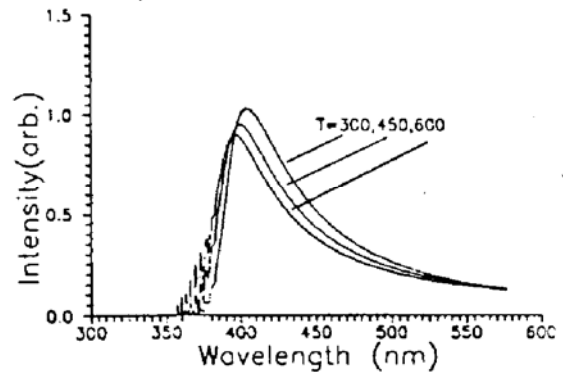


Fig. 3 Spontaneous emission spectra of $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ transition of NaS molecule for $T=300, 450, 600K$

兹曼分布, 即:

$$N_{J',v'} = N_{v'}(2J' + 1) \exp[-B_{v'} J'(J' + 1)/kT] Q_{rot}$$

式中 $B_{v'} \doteq \hbar^2/2\mu R_{v'}^2$ 为 v' 态的转动常数, $Q_{rot} \doteq kT/B_{v'}$ 为转动配分函数^[9]. 将这些量和(5)式代入(23)式并注意 $\epsilon'' = -h\nu + E_{0,v'} + B_{v'} J'(J' + 1)$, 则粒子数反转条件为:

$$N_{v'} > N_A^2 \exp(-\epsilon_{iv}/kT) \left[\frac{4\pi R_{v'}^2}{(2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}} \right] \quad (24)$$

式中 $\epsilon_{iv} \equiv E_{0,v'} - h\nu$ 为连续态动能

如果在大气中所测得的基态原子的分压力为 P_A , 则对于 NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁 $R_{v'} = 2.778 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 有:

$$N_{v'} > 5.04 \times 10^{20} \exp(-\epsilon_{iv}/kT) \left(\frac{1}{T}\right)^{3/2} \left(\frac{P_A}{101325}\right)^2 \text{ cm}^{-3} \quad (25)$$

因此, 在室温、1 个大气压情况下, NaS 分子 $4^2\Pi$ 态与 $3^2\Sigma^+$ 态间粒子数反转条件为:

$$N_{v'} > 3.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

2) 受激发射截面

在粒子数反转条件下, 如果

$$\rho > \frac{v^2}{hc^3} \frac{1}{1 - \frac{N_A^2}{N_{J',v'}}(2J' + 1)K_{\epsilon''}(v', kT)} \quad (26)$$

则方程(11)中的受激发射项将大于自发辐射项, 可形成有效的受激发射, 其辐射谱为由方程(11)所描述的宽带自发辐射背景中的多峰值受激发射.

设

$$I(h\nu, \Omega, \mathbf{e}) = c\rho(h\nu, \Omega, \mathbf{e})\delta(h\nu)\delta\Omega \quad (27)$$

为在能量间隔 $h\nu \rightarrow h\nu + \delta(h\nu)$ 内, 沿极化强度 \mathbf{e} 方向, 在立体角 $\Omega \rightarrow \Omega + \delta\Omega$ 间隔中传输的光子流. 假定稳态光子流沿 Z 方向传输, 忽略自发辐射, 可获得下述对于单位传输距离的强度增益:

$$\begin{aligned} G &= \frac{d \ln I}{dZ} = \frac{\partial \rho}{\rho \partial Z} = \sum_{v'} \left[\frac{A_{v'} h \lambda^2}{8\pi} g_{v'}^c - \frac{A_{v'} h \lambda^2 g_{v'}^c}{8\pi} \frac{N_A^2}{N_{v'}} \frac{Q_{rot} \exp[-(E_{0,v'} - h\nu)/kT]}{(2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}} \right] N_{v'} \\ &= \sum_{v'} [\sigma_{v'}^e(h\nu) - \sigma_{v'}^{abs}(h\nu)] N_{v'} \end{aligned} \quad (28)$$

其中

$$\sigma_{v'}^e = \frac{A_{v'} h \lambda^2}{8\pi} g_{v'}^c(h\nu) \quad (29)$$

为由上能态 $4^2\Pi$ 振动能级 v' 向下能态 $3^2\Sigma^+$ 跃迁并辐射波长为 λ 光子的受激发射截面.

$$\sigma_{v'}^{abs}(h\nu) = \frac{A_{v'} h \lambda^2 g_{v'}^c(h\nu)}{8\pi} \frac{N_A^2}{N_{v'}} \frac{Q_{rot} \exp[-(E_{0,v'} - h\nu)/kT]}{(2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}} \quad (30)$$

为其相应的吸收截面. 对于非选择性宽带激发, 如果振动态上粒子数处于玻尔兹曼分布[见(19)式], 则增益分式变为:

$$\begin{aligned} G &= \sum_{v'} \left\{ \sigma_{v'}^e(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT} v'\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT}\right)\right] \right\} \\ &\quad - \sum_{v'} \left\{ \sigma_{v'}^{abs} \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT} v'\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT}\right)\right] \right\} N_{v'} \\ &= [\sigma^e(h\nu) - \sigma^{abs}(h\nu)] N_{v'} \end{aligned} \quad (31)$$

其中

$$\sigma^e(h\nu) = \sum_{v'} \sigma_{v'}^e(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT} v'\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT}\right)\right] \quad (32)$$

为由上能态 $4^2\Pi$ 向下能态 $3^2\Sigma^+$ 跃迁总的受激发射截面,

$$\sigma^{abs}(h\nu_e) = \sum_{\nu'} \sigma_{\nu'}^{abs}(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT}\nu'\right) [1 - \exp\left(-\frac{h\nu_e}{kT}\right)] \quad (34)$$

为其相应能态间总的吸收截面.

利用前面计算出的 $g_{\nu'}(h\nu)$, 假定 $A_{\nu} = A_0 \doteq 10^8 s^{-1}$, 依据公式(29)、(32)式可计算出 NaS 分子从 $4^2\Pi$ 态向下能态 $3^2\Sigma^+$ 跃迁的最大的总受激发射截面

$$\sigma_{max} = 5.56 \times 10^{-17} cm^2$$

总 结 本文从 NaS 分子势能曲线出发, 采用“反射方法”, 导出了 NaS $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁几率密度分布表达式, 获得了其理论辐射谱、粒子数反转条件及受激发射截面的理论值. 其自发辐射谱是非对称的, 随着温度增加该发射谱将被展宽, 并引起最大值蓝移.

常温、常压下, NaS 集居度超过 $3.6 \times 10^8 cm^{-3}$ 时, 将发生粒子数反转. 在发射谱峰值处的总受激发射截面近似为 $5.56 \times 10^{-17} cm^2$.

参 考 文 献

- [1] Dong Guoxuan, Wang Yusan, Zhao Yanshi *et al.*, Theoretical calculation of new type NaS molecule. *Proc. SPIE*, 1992, 1726: 515~518
- [2] R. S. Mulliken, Role of kinetic energy in the Franck-Condon principle. *J. Chem. Phys.*, 1971, 56: 311
- [3] Frederick H. Mies, Stimulated emission and population inversion in diatomic bound-continuum transitions. *Molecular Physics*, 1973, 26: 1233~1246
- [4] M. Krauss, F. H. Mies, Electronic structure and radiative transition of excimer systems, in excimer laser, ed. ch. K. Rhodes, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York 1979, p. 5
- [5] F. H. Mies, Quantum oscillational in the shape of pressure-broadened atomic lines. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48: 482
- [6] F. H. Mies, A. L. Smith, Bandlike structure from continuum-continuum emission; the He₂ 60 nm bands. *J. Chem. Phys.*, 1966, 45: 994
- [7] A. S. Coolidge, H. M. James, R. D. Present, A study of the Franck-Condon principle. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4: 194
- [8] A. G. Astill, A. J. McCaffery, S. C. Taylor *et al.*, Electronic energy transfer in Na₂. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89: 184
- [9] 汪志诚, 热力学, 统计物理, 第八章, 高等教育出版社, 1980: 233

Theoretical Study on Radiative Property of $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ Transition in NaS Molecule

Dong Guoxuan Wang Yusan Ma Zuguang

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

(Received 24 May 1993; revised 19 July 1993)

Abstract Using the reflection method, the probability density of $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ transition of NaS molecule was calculated. The spontaneous emission, conditions for population inversion and stimulated emission were studied theoretically. a basis for the experimental.

Key words NaS molecule, bound-free transition, reflection method.