

# H<sub>2</sub>O 和 HLi 分子的双光子激发

朱正和 万明杰 唐永建 蒙大桥

(四川大学原子分子物理所, 四川 成都 610065)

**摘要** 用全相对论量子力学计算 H<sub>2</sub>O 和 HLi 的双光子偶极激发。为对比起见,同时用非相对论的对称匹配团簇-组态相互作用法(SAC-CD)计算其单光子激发。对于无对称中心的 H<sub>2</sub>O 和 HLi,符合相应群的对称选择原则。双光子跃迁几率一般比单光子跃迁的小 3~5 个数量级。在计算双光子偶极激发时,应采用同时包含了空间的对称性和时间反转对称性的全相对论。

**关键词** 原子与分子物理学;双光子激发;单光子激发;分子 H<sub>2</sub>O 和 HLi

**中图分类号** O561.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0130003

## Two-Photon Excitation for H<sub>2</sub>O and HLi

Zhu Zhenghe Wan Mingjie Tang Yongjian Meng Daqiao

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

**Abstract** The two-photon excitation is studied by the full relativistic theory of H<sub>2</sub>O and HLi. The single-photon excitation of H<sub>2</sub>O and HLi molecules is also studied using symmetry adapted cluster/configuration interaction (SAC-CD) method for comparison. The excitation probability of two-photon excitation is 3~5 orders of magnitude less than that of single-photon excitation. It is better to use the full relativistic theory, which involves both space and time symmetry, for the calculation of two-photon excitation.

**Key words** atomic and molecular physics; two-photon excitation; single-photon excitation; H<sub>2</sub>O and HLi molecules

**OCIS codes** 020.4180; 350.5720; 300.6410; 300.6420

## 1 引 言

当辐射与物质相互作用时,一般只考虑单光子和电子的作用。多光子的理论研究实际上很早。双光子过程在 1931 年已由 Maria Goppert-Mayer 发现,由于光弱,没有引起重视。在激光发展后,当光强达到  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$  时,必须考虑与多光子的作用,多光子过程这才引起人们的重视。三光子过程在 1964 年已经被观察到。

经多光子激发后的高能电子可能会离开原子而电离,此现象称为多光子电离。这种附有高能电子的原子也可重新回到原子基态,而放出一高能量的光子,其光子的频率为原激光频率的数倍,由此得到高频谐波。

1990 年开始了双光子光谱研究<sup>[1]</sup>,近年来对氦

的双光子双电离的研究亦很活跃<sup>[2]</sup>。Underwood 等<sup>[3]</sup>用 266 nm 的双光子吸收,使 H<sub>2</sub>O 分子从  $\tilde{X}$  态跃迁到  $\tilde{B}$  态,加入其不可约表示,则应为  $\tilde{X}^1 A_1 \rightarrow \tilde{B}^1 A_1$ ,应用的双光子能量为 7.5186 eV,实验的激发能为 8.7868 eV。应用 CCSD-EOM 三光子方法计算了吡啶-蒽大体系的三光子吸收截面<sup>[4]</sup>。实验测定过类 He 锡双光子衰变光谱<sup>[5]</sup>。

本文用全相对论的量子力学理论(DHF)计算 H<sub>2</sub>O 和 HLi 分子的双光子偶极激发,同时,由非相对论的对称匹配团簇-组态相互作用法(SAC-CD)计算它们的单光子偶极激发,并加以对比。已有研究一般用非相对论的量子力学理论研究。涉及光子时,要用相对论的量子力学理论,而且更要用同时包含了空间的对称性和时间反转对称性的全相对论。

收稿日期: 2011-06-28; 收到修改稿日期: 2011-08-29

基金项目: 中国工程物理研究院联合基金(H09060)资助课题。

作者简介: 朱正和(1932—),男,教授,博士生导师,主要从事原子分子理论方面的研究。E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

## 2 双光子激发过程

由含时微扰理论的二级、三级近似等即可得到双光子、三光子过程等<sup>[6]</sup>,即是说含时多级微扰理论不仅是一种数学方法,更具有物理意义。设哈密顿算符为

$$H = H_0 + H', \quad (1)$$

式中  $H'$  为加在  $H_0$  上的微扰。按经典电磁理论,又可只考虑电场,则微扰  $H'$  的  $x$  分量表示为

$$H' = \mu_x E_x = \mu_x E_x^0 [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]. \quad (2)$$

将(1)式代入含时的薛定谔方程,得到

$$\begin{aligned} \frac{dC_n^{(0)}}{dt} &= 0; \quad i\hbar \frac{dC_n^{(1)}}{dx} = \sum_m C_m^{(0)} \langle \Psi_n^0 | H' | \Psi_m^0 \rangle, i\hbar; \\ i\hbar \frac{dC_n^{(2)}}{dt} &= \sum_m C_m^{(1)} \langle \Psi_n^0 | H' | \Psi_m^0 \rangle, \dots \end{aligned} \quad (3)$$

积分后可得到单光子和双光子跃迁几率:

$$W_{k \rightarrow n}^{(1)} = \frac{|C_n^{(1)}|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k), \quad (4)$$

$$W_{k \rightarrow n}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_m \frac{H'_{mn} H'_{mk}}{\hbar \omega_{mk}} \right|^2 \delta(E_n - E_k), \quad (5)$$

式中  $\delta(E_n - E_k)$  满足共振关系。

在(3)式中零级近似系数,即零级近似表象为常数,同时列出一级和二级近似系数。(4)式为单光子吸收几率,(5)式为双光子吸收几率,两个等同光子的吸收是(5)式的特例。

关于宇称原则,结合一级近似系数  $C_n^{(1)}$  可知,对偶极跃迁,单光子跃迁发生在奇偶相异的两个状态之间,因为电偶极矩是奇向量。再考虑二级近似系数  $C_n^{(2)}$  和其一级近似系数  $C_n^{(1)}$ ,可知对电偶极跃迁,双光子跃迁发生在奇偶相同的两个状态之间。对于有对称中心的系统,要遵守宇称原则。

关于选择原则,无论是单光子跃迁还是双光子跃迁都遵守相同的群的对称性。后文会用到  $C_{2v}$  的对称性。

跃迁的几率是讨论双光子过程的重要问题<sup>[7]</sup>。由(4)式可知,单光子吸收几率与跃迁矩的平方成比例,即与电场向量的平方成比例,而电场向量的平方与光的强度成比例。所以单光子吸收几率与光的强度成比例。而由(5)式可知,双光子吸收几率与两个跃迁矩的积的平方成比例,即是说要两个跃迁矩同时都很大,吸收几率才很大,一般不可能。所以,双光子吸收几率比单光子吸收几率小几个数量级。然而,双光子吸收几率却与光强度的平方成一定比例关系,在低光强度时,双光子吸收几率很小;但是,

在光强度增加时,双光子吸收几率比单光子吸收几率增加得快。所以在高强激光系统中,要重视双光子过程。

本文应用全相对论的量子力学理论<sup>[8~10]</sup>研究双光子激发。所谓全相对论的量子力学理论,即是在四分量的相对论中,引入时间反转算符  $\hat{K}$ 。因此,它既满足 Lorentz covariance 协变,同时具有空间和时间反转对称性的理论。因为  $\hat{K}$  是反酉算符,这样同时出现酉算符和反酉算符,这时不可能出现两个算符之积由两个相应的酉矩阵的积来表示,即得不到群的不可约酉表示;但是,仍然可构成一个矩阵的集合,它称为共表示(corepresentation),可以证明,仍然可能蜕变为不可约表示。同时包含了空间对称性和时间反转对称性的群,称为全对称群;而基于全对称群的相对论,称为全相对论。时间反转算符  $\hat{K}$  早在 1996 年即引入原子分子反应静力学<sup>[11]</sup>。

应用全相对论的量子力学理论的最新版程序(DIRAC10)<sup>[12]</sup>,计算了分子  $H_2O$  和  $HLi$  的双光子偶极激发,同时与用非相对论的量子力学理论方法——SAC-CI 法<sup>[13]</sup>所计算的单光子偶极激发相比较。

## 3 分子 $H_2O$ 的双光子激发

可以证明  $C_{2v}$  群的电偶极  $E_1$ , 电四极  $E_2$  和电八极  $E_3$  跃迁的选择定则<sup>[14]</sup>,在表 1 中列出电偶极选择定则和其对应电偶极跃迁矩分量。只有  $A_1$  和  $A_2$  之间,  $B_1$  和  $B_2$  之间不能发生电偶极跃迁。表 2 给出了  $H_2O$  的单光子和双光子偶极激发几率。

$H_2O$  分子全相对论量子力学的双光子偶极激发的计算,基集合为 cc-pVDZ,结果如表 3 所示。

在对比单光子激发和双光子激发时,讨论跃迁几率是重要的。从  $i$  态到  $j$  态激发吸收振子强度为

$$f_{ij} = \frac{E_j - E_i}{3(2J + 1)} S, \quad (6)$$

表 1  $C_{2v}$  的电偶极跃迁  $E_1$  和其跃迁矩分量

Table 1 Dipole transition  $E_1$  and its components for  $C_{2v}$

Transitions	Components	Trnsitions	Components
$A_1 \leftrightarrow A_1$	$E_1 [z]$	$A_2 \leftrightarrow B_1$	$E_1 [y]$
$A_1 \leftrightarrow B_1$	$E_1 [x]$	$A_2 \leftrightarrow B_2$	$E_1 [x]$
$A_1 \leftrightarrow B_2$	$E_1 [y]$	$B_1 \leftrightarrow B_1$	$E_1 [z]$
$A_2 \leftrightarrow A_2$	$E_1 [z]$	$B_2 \leftrightarrow B_2$	$E_1 [z]$
$A_1 \not\leftrightarrow A_2$		$B_1 \not\leftrightarrow B_2$	

表 2 H<sub>2</sub>O 的单光子和双光子偶极激发几率Table 2 Probability of single-photon and two-photon dipole excitations of H<sub>2</sub>O

Initial state ↔ final state	Osc. strength for single-photon excitation	Osc. strength for two-photon excitation
A <sub>1</sub> ↔ A <sub>1</sub>	0.101964 ~ 0.23928 × 10 <sup>-6</sup>	0.1401 ~ 0.1400 × 10 <sup>-2</sup>
B <sub>1</sub> ↔ A <sub>1</sub>	0.86801 × 10 <sup>-1</sup> ~ 0.10026 × 10 <sup>-5</sup>	0.2710 × 10 <sup>-1</sup> ~ 0.200 × 10 <sup>-3</sup>
B <sub>2</sub> ↔ A <sub>1</sub>	0.27379 × 10 <sup>-1</sup> ~ 0.18456 × 10 <sup>-6</sup>	0.3664 ~ 0.7460 × 10 <sup>-1</sup>

表 3 H<sub>2</sub>O 分子 DHF 的双光子激发Table 3 Two-photon excitations of DHF for H<sub>2</sub>O

IRREPS i	E /eV	Osc. strength	DIPLN/au	IRREPS f
1A <sub>1</sub>	7.9735	0.11853 × 10 <sup>-5</sup>	E <sub>1</sub> [z]0.2463 × 10 <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub>
2A <sub>1</sub>	10.0536	0.23928 × 10 <sup>-6</sup>	E <sub>1</sub> [z]0.9856 × 10 <sup>-3</sup>	A <sub>1</sub>
3A <sub>1</sub>	11.4443	0.18847 × 10 <sup>-3</sup>	E <sub>1</sub> [z]-0.2593 × 10 <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub>
4A <sub>1</sub>	11.6048	0.101964	E <sub>1</sub> [z]0.5988	A <sub>1</sub>
1B <sub>1</sub>	7.9729	0.10026 × 10 <sup>-5</sup>	E <sub>1</sub> [x]-0.2266 × 10 <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub>
2B <sub>1</sub>	9.8883	0.10407 × 10 <sup>-5</sup>	E <sub>1</sub> [x]0.2073 × 10 <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub>
3B <sub>1</sub>	10.0537	0.14919 × 10 <sup>-5</sup>	E <sub>1</sub> [x]-0.2461 × 10 <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub>
4B <sub>1</sub>	13.3398	0.86801 × 10 <sup>-1</sup>	E <sub>1</sub> [x]0.5153	A <sub>1</sub>
1B <sub>2</sub>	8.9935	0.27379 × 10 <sup>-1</sup>	E <sub>1</sub> [y]0.3525	A <sub>1</sub>
2B <sub>2</sub>	9.8884	0.37783 × 10 <sup>-5</sup>	E <sub>1</sub> [y]-0.3949 × 10 <sup>-2</sup>	A <sub>1</sub>
3B <sub>2</sub>	10.0536	0.21282 × 10 <sup>-6</sup>	E <sub>1</sub> [y]-0.9295 × 10 <sup>-3</sup>	A <sub>1</sub>
4B <sub>2</sub>	11.4447	0.18456 × 10 <sup>-6</sup>	E <sub>1</sub> [y]-0.8113 × 10 <sup>-3</sup>	A <sub>1</sub>
1A <sub>2</sub>	7.9729	Forbidden		A <sub>1</sub>
2A <sub>2</sub>	9.8884	Forbidden		A <sub>1</sub>
3A <sub>2</sub>	10.7400	Forbidden		A <sub>1</sub>
4A <sub>2</sub>	11.4447	Forbidden		A <sub>1</sub>

\* IRREPS i: initial state; IRREPS f: final state; E: excitation energy; DIPLN: length component

表 4 H<sub>2</sub>O 分子单重态(SAC-CI 法)的单光子激发Table 4 Single-photon excitations of SAC-CI for H<sub>2</sub>O

IRREPS f	E /eV	Transition dipole moment/au			Osc. strength
		x	y	z	
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0.0000	Excitations are from <sup>1</sup> A <sub>1</sub>			
1A <sub>1</sub>	10.7995	0.0000	0.0000	-0.5998	0.9520 × 10 <sup>-1</sup>
2A <sub>1</sub>	18.0087	0.0000	0.0000	-0.5242	0.1213
3A <sub>1</sub>	25.9472	0.0000	0.0000	-0.0469	0.1400 × 10 <sup>-2</sup>
4A <sub>1</sub>	29.8848	0.0000	0.0000	-0.4374	0.1401
1A <sub>2</sub>	10.2439	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2A <sub>2</sub>	21.7097	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3A <sub>2</sub>	30.5521	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4A <sub>2</sub>	33.5297	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1B <sub>1</sub>	8.1940	-0.3673	0.0000	0.0000	0.2710 × 10 <sup>-1</sup>
2B <sub>1</sub>	23.3967	-0.3527	0.0000	0.0000	0.7130 × 10 <sup>-1</sup>
3B <sub>1</sub>	32.4420	0.0290	0.0000	0.0000	0.7000 × 10 <sup>-3</sup>
4B <sub>1</sub>	33.2986	0.0171	0.0000	0.0000	0.2000 × 10 <sup>-3</sup>
1B <sub>2</sub>	12.8935	0.0000	-0.4861	0.0000	0.7460 × 10 <sup>-1</sup>
2B <sub>2</sub>	14.9514	0.0000	-0.8940	0.0000	0.2928
3B <sub>2</sub>	25.1185	0.0000	0.4888	0.0000	0.1470
4B <sub>2</sub>	31.0077	0.0000	-0.6945	0.0000	0.3664

式中  $E_j - E_i$  为跃迁激发能, 偶极线强  $S$  为

$$S = |\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2. \quad (7)$$

所以振子强度与两个态有关, 同时与跃迁矩分量的平方成比例。对  $C_{2v}$  的  $H_2O$  分子,  $z$  轴平分  $H_2O$  分子并在分子平面中,  $y$  轴在  $H_2O$  分子平面中,  $x$  轴与  $H_2O$  分子平面相垂直。根据偶极矩的向量加法, 对  $C_{2v}$  的  $H_2O$  分子, 一般来讲,  $x$  分量最小。

关于  $H_2O$  分子全相对论量子力学的双光子偶极激发的计算, 基态能量为  $-76.080448294372630$ , 其激发能、振子强度、度跃迁矩分量和末态的确定如表 3 所示。第 1~4 个初态为  $A_1$ , 其长度跃迁矩分量为  $E_1[z]$  即  $z$  分量, 由表 1 可知  $A_1 \rightleftharpoons A_1; E_1[z]$ , 所以末态均为  $A_1$ 。同理, 第 5~8 个初态为  $B_1$ , 其长度跃迁矩分量为  $E_1[x]$  即  $x$  分量, 由表 1 可知  $A_1 \rightleftharpoons B_1; E_1[x]$ , 所以末态均为  $A_1$ 。同理可以解说第 9~12 个初态。第 13~16 个初态为  $A_2$ , 因为是阻禁的, 由表 1 可知末态只能为  $A_1$ 。

为比较起见, 由非相对论的 SAC-CI 法<sup>[13]</sup>, 而用相同的基集合为 cc-pVDZ, 计算了  $H_2O$  分子的单光子偶极激发, 如表 4 所示。由于初态一律为  $^1A_1$ , 再由表 1 可知, 当末态为  $A_1$  时, 电偶极跃迁矩为  $z$  分量, 是可以跃迁的; 当末态为  $A_2$  时, 跃迁是阻禁的, 所以, 振子强度为零; 当末态为  $B_1$  时, 电偶极跃迁矩为  $x$  分量, 再由表 1 可知, 是可以跃迁的。同理可以说明当末态为  $B_2$  时的跃迁。

关于  $H_2O$  分子的双光子偶极激发和单光子偶极激发的几率, 因为两者所用的基集合相同, 都为 cc-pVDZ, 故有利于对比。从以下可知, 一般双光子偶极激发的跃迁几率比单光子偶极激发几率要小 3~5 个数量级, 其中  $A_2 \leftrightarrow A_1$  均为阻禁的。

## 4 分子 HLi 的双光子激发

由非相对论的 SAC-CI 法<sup>[13]</sup> 计算了 HLi 分子的单光子偶极激发, 基集合为 cc-pVDZ, 计算结果如表 5 所示。HLi 分子全相对论量子力学的双光子偶极激发的计算结果如表 6 所示。基集合为外输的, 即 Li 的大分量为  $[10s6p | 10s6p]$ , 小分量为  $[6s10p6d | 6s10p6d]$ ; H 的大分量为  $[6s | 6s]$ , 小分量为  $[6p | 6p]$ 。

以上已解说过  $H_2O$  分子的单光子偶极激发。同理, 可以说明对 HLi 分子的单光子偶极激发, 其初态一律为基态  $^1A_1$ 。

而对 HLi 分子的双光子激发的解说, 则应考虑群  $C_{\infty v}$  分解为群  $C_{2v}$  的过程。HLi 分子是  $C_{\infty v}$  群, 计算中是用其子群  $C_{2v}$ , 所以要给出  $C_{\infty v}$  群的不可约表示分解为群  $C_{2v}$  的不可约表示的关系, 这样才能用  $C_{2v}$  的计算结果还原到  $C_{\infty v}$  群所应有的不可约表示, 即电子状态。  $C_{\infty v}$  群分解为群  $C_{2v}$  的不可约表示如表 7 所示。

表 5 HLi 分子单重态的 SAC-CI 单光子激发

Table 5 Single-photon excitations of SAC-CI for HLi

IRREPS f	E /eV	Transition dipole moment/au			Osc. strength
		X	Y	Z	
$^1A_1$	0.000	Excitations are from $^1A_1$			
1A <sub>1</sub>	3.4753	0.0000	0.0000	-0.9267	$0.7310 \times 10^{-1}$
2A <sub>1</sub>	6.4940	0.0000	0.0000	0.3488	$0.1940 \times 10^{-1}$
3A <sub>1</sub>	7.4635	0.0000	0.0000	0.1469	$0.3900 \times 10^{-2}$
4A <sub>1</sub>	10.0065	0.0000	0.0000	-1.0893	0.2909
1A <sub>2</sub>	11.4675	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2A <sub>2</sub>	15.8608	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1B <sub>1</sub>	4.4903	1.4429	0.0000	0.0000	0.2290
2B <sub>1</sub>	7.3692	0.1240	0.0000	0.0000	$0.2800 \times 10^{-2}$
3B <sub>1</sub>	11.8594	0.9826	0.0000	0.0000	0.2806
4B <sub>1</sub>	16.1315	0.1512	0.0000	0.0000	$0.9000 \times 10^{-2}$
1B <sub>2</sub>	4.4903	0.0000	1.4429	0.0000	0.2290
2B <sub>2</sub>	7.3692	0.0000	0.1240	0.0000	$0.2800 \times 10^{-2}$
3B <sub>2</sub>	11.8594	0.0000	0.9826	0.0000	0.2806
4B <sub>2</sub>	16.1315	0.0000	0.1512	0.0000	$0.9000 \times 10^{-2}$

表 6 HLi 分子的 DHF 双光子激发  
Table 6 Two-photon excitations of SAC-CI for HLi

IRREPS i	E /eV	Osc. strength	DIPLN /au	IRREPS f
1A <sub>1</sub> (Σ <sup>+</sup> )	5.0501	0.2411	E <sub>1</sub> [z]1.3958	(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>
2A <sub>1</sub> (Σ <sup>+</sup> )	5.3857	0.1150×10 <sup>-1</sup>	E <sub>1</sub> [z]-0.2951	(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>
3A <sub>1</sub> (Σ <sup>+</sup> )	5.4558	Forbidden	E <sub>1</sub> [z]0.1417×10 <sup>-10</sup>	(3A <sub>1</sub> ⊕ 3A <sub>2</sub> )Δ
4A <sub>1</sub> (Σ <sup>+</sup> )	6.9221	0.3690×10 <sup>-1</sup>	E <sub>1</sub> [z]0.4665	(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>
1B <sub>1</sub>	1.5184	0.1927×10 <sup>-6</sup>	E <sub>1</sub> [x]-0.2276×10 <sup>-2</sup>	(1B <sub>1</sub> ⊕ 1B <sub>2</sub> )Π
2B <sub>1</sub>	5.4120	0.4015×10 <sup>-3</sup>	E <sub>1</sub> [x]0.5503×10 <sup>-1</sup>	(2B <sub>1</sub> ⊕ 2B <sub>2</sub> )Π
3B <sub>1</sub>	6.2512	0.2476	E <sub>1</sub> [x]-1.2716	(3B <sub>1</sub> ⊕ 3B <sub>2</sub> )Π
4B <sub>1</sub>	6.3538	0.3523×10 <sup>-4</sup>	E <sub>1</sub> [x]0.15045×10 <sup>-1</sup>	(4B <sub>1</sub> ⊕ 4B <sub>2</sub> )Π
1B <sub>2</sub>	1.5184	0.19276×10 <sup>-6</sup>	E <sub>1</sub> [y]0.2276×10 <sup>-2</sup>	(1B <sub>1</sub> ⊕ 1B <sub>2</sub> )Π
2B <sub>2</sub>	5.4120	0.4015×10 <sup>-3</sup>	E <sub>1</sub> [y]-0.5503×10 <sup>-1</sup>	(2B <sub>1</sub> ⊕ 2B <sub>2</sub> )Π
3B <sub>2</sub>	6.2512	0.2476	E <sub>1</sub> [y]1.2716	(3B <sub>1</sub> ⊕ 3B <sub>2</sub> )Π
4B <sub>2</sub>	6.3538	0.3523×10 <sup>-4</sup>	E <sub>1</sub> [y]0.1505×10 <sup>-1</sup>	(4B <sub>1</sub> ⊕ 4B <sub>2</sub> )Π
1A <sub>2</sub> (Σ <sup>-</sup> )	1.5182	Forbidden		(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>
2A <sub>2</sub> (Σ <sup>-</sup> )	5.3717	Forbidden		(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>
3A <sub>2</sub> (Σ <sup>-</sup> )	5.4558	Forbidden		(3A <sub>1</sub> ⊕ 3A <sub>2</sub> )Δ
4A <sub>2</sub> (Σ <sup>-</sup> )	6.3538	Forbidden		(A <sub>1</sub> )Σ <sup>+</sup>

表 7 群 C<sub>∞v</sub> 分解为群 C<sub>2v</sub>Table 7 Resolution of C<sub>∞v</sub> into C<sub>2v</sub>

C <sub>∞v</sub>	Σ <sup>+</sup>	Σ <sup>-</sup>	B <sub>1</sub> ⊕ B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> ⊕ A <sub>2</sub>
C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Π, Φ	Δ...

对 HLi 分子的双光子激发的过程可解说如下:

1) 由表 1, A<sub>1</sub> ↔ A<sub>1</sub> 是可能的, 再由表 7 有 A<sub>1</sub> 与 Σ<sup>+</sup> 对应, 即 Σ<sup>+</sup> ↔ Σ<sup>+</sup> 是可能的, 即在表 6 中的第 1, 2 和 4 行的跃迁是允许的。

2) 表 6 中第 3 和 15 行为双重简并激发, 激发能都相同, 即为 5.4558 eV。这就是 A<sub>1</sub> ⊕ A<sub>2</sub> 激发到 Δ 态, 因为 A<sub>1</sub> ↔ A<sub>2</sub> 不可能发生电偶极跃迁。同时, 由双原子分子的选择定则, ΔΛ = 0, ±1 才是允许的; 而从 Σ<sup>+</sup> 或 Σ<sup>-</sup> 到 Δ 态, 其 ΔΛ = 2, 所以是阻禁的。

3) 1B<sub>1</sub> 和 1B<sub>2</sub> 的激发能都为 1.5184 eV, 由表 6, 其组合的双电子激发到 Π 态, 因为 ΔΛ = 1, 跃迁是允许的; 当然, 不能到 Φ。同理, 2B<sub>1</sub> 和 2B<sub>2</sub> 的组合, 3B<sub>1</sub> 和 3B<sub>2</sub> 的组合及 4B<sub>1</sub> 和 4B<sub>2</sub> 的组合都是允许跃迁到 Π 态的。

4) 1A<sub>2</sub>(Σ<sup>-</sup>), 2A<sub>2</sub>(Σ<sup>-</sup>) 和 4A<sub>2</sub>(Σ<sup>-</sup>) 都不可能跃迁到 Σ<sup>+</sup>, 因为 Σ<sup>+</sup> ↔ Σ<sup>-</sup>, 是阻禁的。

## 5 结 论

由于 H<sub>2</sub>O 和 HLi 分子都无对称中心, 所以, 其双光子激发都无宇称原则, 只是遵守关于 C<sub>2v</sub> 的选择原则。然而, 用非相对论方法<sup>[15]</sup> 计算过 H(1s-2s) 和

He(1<sup>1</sup>s-2<sup>1</sup>s) 的双光子跃迁, 这两个态的宇称相同, 这与双光子跃迁宇称原则相合, 因为 H 和 He 原子有对称中心的系统, 故要遵守宇称原则。如上所述, 双光子吸收几率很小, 本文计算表明双光子跃迁几率一般比单光子跃迁的小 3 ~ 5 个数量级。Underwood 等<sup>[3]</sup> 用 266 nm 的双光子吸收, 使 H<sub>2</sub>O 分子从  $\tilde{X}^1A_1$  态跃迁至  $\tilde{B}^1A_1$  态, 加入其不可约表示, 则应为  $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$ , 应用的双光子能量为 7.5186 eV, 实验的激发能为 8.7868 eV。本文计算的激发能为 7.9735 eV, 见表 3 第一行。计算双光子偶极激发, 要用同时包含了空间的对称性和时间反转对称性的全相对论才会得到正确的结果。

## 参 考 文 献

- 1 M. D. Wissert, B. Rudat, U. Lemmer *et al.*. Quantum dots as single-photon sources [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(11): 113304
- 2 H. Bachau. Theory of two-photon double ionization of helium at the sequential threshold [J]. *Phys. Rev. A*, 2011, **83**(3): 033403
- 3 J. Underwood, C. Witig. Two-photon photodissociation of H<sub>2</sub>O via the  $\tilde{B}$  state [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**(1-3): 190~195
- 4 Zhu Lingyun, Yi Yuanping, Shuai Zhigang. Multiphoton absorption cross sections calculated by coupled cluster equation of motion method [J]. *J. Molecular Science*, 2005, **21**(6): 1~14
- 5 朱凌云, 易院平, 帅志刚. 用耦合簇运动方程计算分子的多光子吸收截面 [J]. *分子科学学报*, 2005, **21**(6): 1~14
- 5 A. Kumar, S. Trotsenko, A. V. Volotka *et al.*. Measurement of the Spectral Shape for Two-Photon Decay in He-Like Tin [R]. GSI Scientific Report, 2007, 274
- 6 S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser *et al.*. Multiphoton Spectroscopy of Molecules [M]. New York: Academic Press, 1984. 7~69

- 7 J. P. Connerade. Highly Excited Atoms[M]. Zhan Mingsheng, Wang Jin Transl. Beijing: Science Press, 2003. 323~334  
J. P. Connerade. 高激发原子[M]. 詹明生, 王 谨译. 北京: 科学出版社, 2003. 323~334
- 8 T. Saue, H. J. A. Jensen. Linear response at the 4-component relativistic level; application to the frequency-dependent dipole polarizabilities of the coinage metal dimmers [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(2): 522~536
- 9 T. Saue, T. Helgaker. Four-component relativistic Kohn-Sham theory [J]. *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**(8): 814~823
- 10 Zhenghe Zhu, Yongjian Tang. Spectral fine structure of the atomic ground states based on full relativistic theory [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(1): 010204
- 11 Zhu Zhenghe. Atomic and Molecular Reaction Statics [M]. Beijing: Science Press, 2007. 85~90  
朱正和. 原子分子反应静力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 85~90
- 12 H. J. A. Jensen, T. Saue, L. Visscher. DIRAC, a Relativistic *ab initio* Electronic Structure Program, Release DIRAC 10 [CP]. 2010
- 13 H. Nakatsuji, M. Ehara. Symmetry-adapted cluster-configuration interaction method applied to high-spin multiplicity [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(9): 7179~7184
- 14 Zhu Zhenghe, Tang Yongjian. The selection rule of electronic multipole transitions derived from symmetry analysis [J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2011, **28**(5): 789~794  
朱正和, 唐永建. 电多极跃迁选择定则的对称分析 [J]. 原子与分子物理学报, 2011, **28**(5): 789~794
- 15 Monika Bassi, K. L. Baluja. Transition probabilities for two-photon H(1s-2s) and He( $1^1s-2^1s$ ) transitions; a partial-closure approach [J]. *Pramana*, 2000, **54**(3): 377~384

栏目编辑: 谢 婧