

文章编号: 1001-4322(2006)02-0309-04

HCl 化学激光振转跃迁爱因斯坦自发辐射系数的计算*

王红岩, 张维安, 袁圣付, 华卫红, 姜宗福

(国防科学技术大学 光电科学与工程学院, 长沙 410073)

摘 要: 验证了用 Level 程序计算爱因斯坦自发辐射系数的可信性, 选用精确的 RKR 势函数和最新的电偶极矩函数, 计算得到了振动态量子数小于 6 的氯化氢激光基频振转跃迁的爱因斯坦自发辐射系数, 更新了文献中的数据。结果表明 Level 是非常适合量子电子学同行使用的一个工具。

关键词: HCl 化学激光; 振转跃迁; 自发辐射系数

中图分类号: TN248.5 文献标识码: A

爱因斯坦自发辐射系数是工作于电子基态振转跃迁的卤化氢(氘)化学激光的重要参数, 与受激辐射截面和小信号增益系数有密切的关系。加拿大 Le Roy 教授发展的双原子分子光谱参数计算程序 Level 可用于计算这一系数。由于 HCl 激光与 DF 激光的覆盖波段基本相同(都是 $3.4 \sim 4.2 \mu\text{m}$)^[1], 所以 HCl 激光有望在某些场合代替 DF 激光, 从而大幅减少 DF 激光以 D₂ 作燃料所带来的昂贵费用。

对于不同的卤化氢(氘)化学激射, 由于爱因斯坦自发辐射系数(A 系数)直接决定了其受激辐射截面的相对大小, 在粒子数反转密度相差不大的情况下, 进而又决定了小信号增益系数的量级, 因此在化学激光的理论和实践中有重要的意义。要通过直接的实验测量来获得 A 系数很不容易, 因此主要由基于量子力学原理的理论计算来获得^[2-6]。在化学激光器发展的早期, 就已有文献对 HF/DF, HCl/DCI 等作过计算, 但其结果比较粗糙^[2]。随着化学激光理论模型的进一步发展、激光器优化以及光泵浦卤化氢(氘)激光器的需要, 其数据在不断更新^[3-6]。目前仅有 HF 化学激光振转跃迁 A 系数的计算结果已比较可信^[7], 对 HCl 等其余卤化氢(氘)分子计算结果仍然比较粗糙。

A 系数的计算传统上属于分子光谱学的范畴, 这给量子电子学的同行带来了困难。加拿大 Waterloo 大学 Le Roy 教授发展的双原子分子光谱参数计算程序 Level 经过三十余年的发展, 在计算的准确性方面受到了世界同行广泛的认可^[1]。本文即是利用 Level 程序, 选取最新的电偶极矩函数对 HCl 化学激光振转跃迁 A 系数的一次更新。

1 基本理论

双原子分子电子基态振转跃迁($\nu' j' \rightarrow \nu'' j''$)的爱因斯坦 A 系数可表示为^[3]

$$A_{\nu' j' \rightarrow \nu'' j''}^{\nu' j'} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu^3 \frac{1}{2j' + 1} |R_{\nu' j'}^{\nu'' j''}(m)|^2 \quad (1)$$

式中 h 是普朗克常数, ν 是跃迁频率(单位 cm^{-1}); m 是不同支跃迁的控制因子, 对 P 支跃迁 $m = -j''$, R 支跃迁 $m = j'' + 1$, $2j' + 1$ 为上能级简并度, $R_{\nu' j'}^{\nu'' j''}(m) = R_{\nu' j'}^{\nu'' j''} = \langle \nu'' j'' | \mu(R) | \nu' j' \rangle$ 为电偶极跃迁矩阵元, $\mu(R)$ 是以分子核间距为自变量的电偶极函数(EDMF), 可以通过谱线强度的实验数据反演或是高水平的量子计算来获得, $|\nu' j' \rangle, |\nu'' j'' \rangle$ 为相应上下振转态的本征函数, 通过求解定态径向 1 维薛定谔方程

$$\frac{d^2}{dR^2} |\Psi(R)\rangle + [V(R) - E] |\Psi(R)\rangle = 0 \quad (2)$$

来得到。式中 E 为能量本征值, $|\Psi(R)\rangle$ 为径向波函数, $V(R)$ 是分子的势能, 由代表双原子分子键能伸缩部分的分子内势能函数 $V_e(R)$ 和由分子转动引起的离心势 $V_R(R)$ 两部分组成。最简单的, $V_e(R)$ 可显式地表达为 $V_e(R) = B_e(j+1)(R_e/R)^2$, 其中 B_e, R_e 分别是转动常数和平衡核间距^[5-6]; 或是利用适当的模型通过迭代计算收敛, 将其隐式地包含在程序中^[1]。

可见, 双原子分子电子基态振转跃迁 A 系数的计算就归结为选取合适的分子内势能函数(简称势函数)求

* 收稿日期 2005-03-04; 修订日期 2005-10-08
基金项目 国家自然科学基金资助课题(10304025)
作者简介 王红岩(1979—)男, 博士生, 主要从事电激励红外多波段化学激光器研究, whynudtch@tom.com。

解方程(2)和将解出的本征波函数与 EDMF 作积分这两个问题。分子转动效应的引入将获得 A 系数受转动量子数影响的细节。

Le Roy 教授发展的双原子分子光谱参数计算程序 Level 将转动效应的修正、薛定谔方程的求解、跃迁矩的积分这些问题整合在一起,并通过内置的程序模块确保了计算的准确性和鲁棒性,结构化的程序设计也使得程序的再开发比较方便。在计算时,只要选取适当的势函数和 EDMF,并确定好控制参数和计算域,就可以方便地计算出包括 A 系数在内的多种双原子分子的光谱参数。

解析势函数虽然被广为采用,但通过对光谱常数进行 RKR 反演的数值表形式最为精确^[9]。早期的计算发现,对于中低振动态 A 系数计算的准确度对 EDMF 的依赖性要远大于势函数^[2-5]。为了使计算结果更可信,本文计算中仍采用文献中最新的 RKR 势。

EDMF 可通过谱线强度的实验数据反演^[2]或是高水平的 *ab initio*(量子力学从头算)计算获得^[5]。由于谱线强度的实验数据往往仅限于中低振动态(高振动态的数据需要通过外插获得),因此前者适用的分子核间距较窄,后者虽然没有这个限制,但对于 *ab initio* 计算的要求很高。考虑到卤化氢(氘)化学激光的跃迁仅发生于中低振动态,我们将采用前者,并取运用最为广泛的在分子振动平衡点附近作 Taylor 展开的形式

$$\mu(R) = \sum_{i=0} C_i (\rho/R_e)^i, \quad \rho = R - R_e \quad (3)$$

2 Level 计算准确性的验证

在用 Level 计算 HCl 激光振转跃迁的 A 系数之前,我们首先利用 Arunan 等对计算所采用的 HCl 电子基态 RKR 势和 EDMF 做了计算,以比较两者在相同的势函数和 EDMF 下,计算结果的差异。考虑到连续波卤化氢(氘)化学激光的实际需求,我们仅列出了转动量子数小于 15 的基频跃迁的结果,两者的比较如图 1 所示,其中 A1-0 代表 Arunan 等对 1-0 振动带的计算结果,而 L1-0 则代表 Level 对 1-0 带的计算结果,依此类推。

从图 1 可以看出,当转动量子数小于 10 时,两者计算的结果几乎完全一样,当转动量子数大于 10 后,随着转动量子数的增大,有逐渐增大的差异,但偏离不是很严重。分析这种差异有两个原因。其一,来自于 Arunan 等所用的数据拟合方式,其二,在于两者对离心势即转动效应修正的处理。

事实上, Arunan 等以及早期的 Oba 等仅是计算了 m 为 $\pm 1, \pm 6, \pm 11, \pm 21, \pm 26$ 的电偶极跃迁矩阵元,然后再利用多项式 $R_v''(m) = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3$ 作数据拟合来给出其他转动态的值,这种处理带来的误差在 m 比较大时将变得明显,相比之下, Level 则是直接计算。

在化学激光发展早期对 A 系数的计算中,并不考虑转动态的影响,由于事实上 A 系数对转动量子数有很强的依赖性,因此早期的这些计算结果比较粗糙,反映不出振转跃迁中转动态的细节。为了引入转动态的影响, Oba, Arunan 等在薛定谔方程中引入了离心势 $V_R(R) = B_v j(j+1) (R_e/R)^2$ 。但这只是考虑了惯性转动,而没有考虑到离心畸变等振动与转动的相互耦合作用。Level 则要完善得多,通过内嵌的程序代码,可以利用迭代收敛自动地给出各振动态的转动常数 B_v , 以及 6 个离心畸变常数 $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v, O_v$ 。

为了验证 Level 内置的这种对于双原子分子转动效应的计算精度,我们曾选取朱正和教授^[9]推荐的 Murrell-Sorbie 5 参数势函数计算了 HF 激光 $V < 5$ 各振动态的转动常数。对于 B_v 和前 4 个光谱转动常数 D_v, H_v, L_v, M_v , Level 计算的结果与文献中实测的光谱数据吻合得相当好。据此我们认为,图 1 的微小差异从一个侧面反映了 Level 的可信性。

3 计算结果与讨论

Arunan 等计算所采用的 $H^{35}Cl$ 的 RKR 势函数取自文献[7],之后文献中再没有更新,考虑到 A 系数计算的

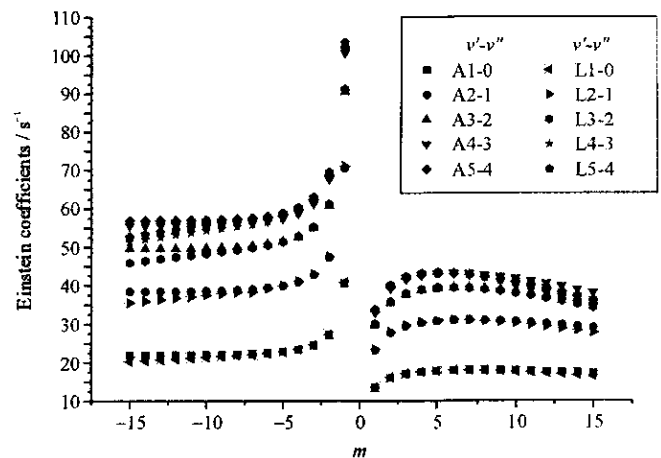


Fig. 1 Comparison between our results and literature using the same parameters

图 1 同等参数下计算结果与文献的比较

准确度更多地依赖于 EDMF 的选取,为此,我们仍选取此 RKR 势函数。

最近, Kiriya 等^[8]在采用数值求解 $H^{35}Cl$ 的 11 参数非谐势函数后,得到各振转态的本征波函数,再结合上至 7-0 泛频跃迁带的谱线强度数据,得到 136 个振转跃迁对应的矩阵元 $\langle v' j' | \rho^i | v'' j'' \rangle$ 和相应含转动量子数的展开常数 $C_{\nu''}^{\nu'}(m)$ 经过

$$\sum_{\nu'' j''} [C_{\nu''}^{\nu'}(m) - \sum_i C_i \langle v' j' | \rho^i | v'' j'' \rangle]^2 \quad (4)$$

的最小二乘法处理,得到(3)式中的 8 个系数 C_i ,相比之下, Arunan 等所采用的 EDMF 是利用 8 个矩阵元计算的结果,也就是说忽略了转动态的细节。由于事实上各支跃迁的谱线强度强烈地依赖于转动量子数,因此, Kiriya 等的结果要更好一些,应该是迄今为止 $H^{35}Cl$ 最精确的 EDMF;此外从核间距增大的极限特征来看, Kiriya 等的结果也要好一些。

将 Coxon 的 RKR 势和 Kiriya 的 EDMF 代入 Level, 计算得到 $V < 6$ 的 $H^{35}Cl$ 基频振转跃迁 P 支和 R 支的 A 系数如图 2 所示。

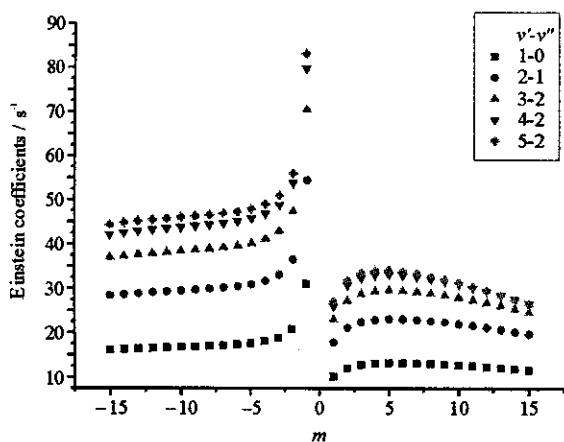


Fig. 2 A coefficients of HCl fundamental transitions

图2 HCl 基频跃迁的 A 系数

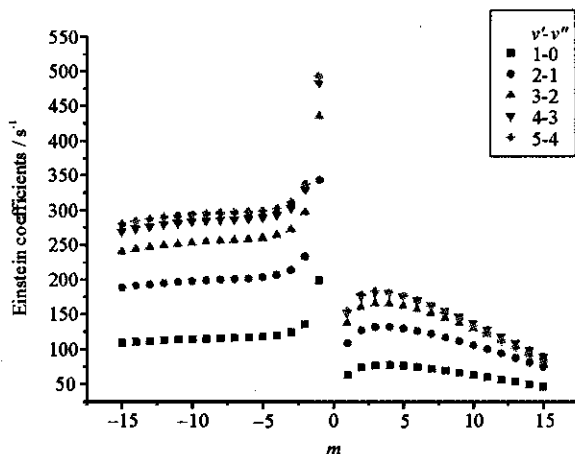


Fig. 3 A coefficients of HF fundamental transitions^[4]

图3 HF 基频跃迁的 A 系数^[4]

相比于 HCl,文献中对 HF/DF A 系数的计算除实验获取的 EDMF 外^[3-4],还有 ab initio 计算所得的 EDMF^[5],再加上光谱实验的间接验证^[4],其结果已经比较可信。从文献中可以看出, HF 的 A 系数有着明显的规律性:对于基频跃迁(1)中低振动态 P 支跃迁的 A 系数要大于 R 支跃迁的(2) A 系数随着跃迁下能级振动量子数的增加逐渐增加(3) P 支跃迁的 A 系数随转动量子数的增加单调减小, R 支跃迁则随转动量子数的增加在中间有一极大值。鉴于卤化氢(气)分子之间的相似性和计算方法的一致性,我们推测 HCl 也应该呈现这样的规律。将文献[4]的数据绘成图 3 后,与图 2 比较可见我们的计算结果极好地体现了以上所述的规律性。

从图 2 与图 1 的对比可见,利用 Kiriya 等 136 矩阵元 EDMF 计算所得的 A 系数要比 Arunan 利用 8 矩阵元 EDMF 计算的结果偏小。由于采用了相同的势函数,这也从另一个侧面证实了 EDMF 的选取对 A 系数计算准确度的影响。在文中的计算选用的势函数和 EDMF 都是针对的 $H^{35}Cl$ 。事实上,在自然界中还存在 $H^{37}Cl$,由于 $H^{35}Cl$ 的丰度约为 $H^{37}Cl$ 的 3 倍^[10],且 $H^{37}Cl$ 的势函数和 EDMF 都缺乏,所以文献中一般都直接用 $H^{35}Cl$ 的数据代替 HCl。

4 结论

在验证了双原子分子光谱参数计算程序 Level 计算可信性的基础上,选取精确的 RKR 势和最新的电偶极函数,利用 Level 计算了振动态量子数小于 6, $J < 15$ 的 $H^{35}Cl$ 激光 P 支和 R 支基频振转跃迁的 A 系数,计算结果与文献中的数据相比偏小。我们确信这是 $H^{35}Cl$ 激光振转跃迁中的最新数据。如果能有高水平的 ab initio 计算所得的 EDMF 与利用谱线强度实验数据反演的 EDMF 计算所得的结果相佐证,将会更好;此外, $H^{37}Cl$ 的影响还有待寻找到合适的的数据后加进去。

参考文献：

- [1] Le Roy R J. Level 7.5 : a compute program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels[R]. University of Waterloo , Chemical Physics Research Report , 2002.
- [2] Herbelin J M , Emanuel G. Einstein coefficients for diatomic molecular[J]. *J Chem Phys* , 1974 , **60**(2) :689-696.
- [3] Oba D , Agrawalla B S , Sester D W. Vibrational-rotational Einstein coefficients for HF/DF and HCl/DCI[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* , 1984 , **34** :283-300.
- [4] Arunan E , Sester D , Ogilvie J F. Vibrational-rotational Einstein coefficients for HF/DF and HCl/DCI[J]. *J Chem Phys* , 1992 , **97**(3) :1734-1741.
- [5] Zemke W T , Stwalley W C , Langhoff S R , et al. Radiative transition probabilities for all vibrational levels in the $X^1 \Sigma_+$ state of HF[J]. *J Chem Phys* , 1991 , **95**(11) :7846-7856.
- [6] Manke II G C , Hager G D. A review of recent experiments and calculations relevant to the kinetics of the HF laser[J]. *J Phys Chem Ref Data* , 2001 , **30**(3) :713-733.
- [7] Coxon J A , Hajigeorgiou P G. Isotopic dependence of Born-Oppenheimer breakdown effects in diatomic hydrides : the $B^1 \Sigma_+$ and $X^1 \Sigma_+$ states of HCl and DCI[J]. *J Mol Spectrosc* , 1990 , **139** :84-106.
- [8] Kiriya F , Rao B S. Electric dipole moment function of $H^{35}Cl$ [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* , 2001 , **69** :35-40.
- [9] 朱正和 , 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京 : 科学出版社 , 1997. (Zhu Z H , Yu H G. Molecule structure and molecule potential function. Beijing : Science Press , 1997)
- [10] Meinzer R A , Hall R J , Dobbs G M. Comparison of interhalogen based cw HCl and DCI chain-reaction lasers[C]//Wendt J F. Gas Flows and Chemical Lasers. Publishing Corporation , Washington , D. C. , 1979 :269-281.
- [11] 王红岩 , 袁圣付 , 张鹏 , 等. 电激励红外多波段化学激光器中稀释剂注入方式对激光输出的影响[J]. 强激光与粒子束 , 2005 , **17**(3) :339-342. (Wang H Y , Yuan S F , Zhang P , et al. Effect of two different diluent injecting methods on a discharge excited infrared multi-band chemical laser. *High Power Laser and Particle Beams* , 2005 , **17**(3) :339-342)

Calculations of Einstein spontaneous emission coefficients for vib-rotational transitions in HCl laser

WANG Hong-yan , ZHANG Wei-an , YUAN Sheng-fu , HUA Wei-hong , JIANG Zong-fu
(College of Opto-electric Science and Engineering , National University of Defense Technology ,
Changsha 410073 , China)

Abstract : United with RKR potential function and the newest EDMF , the program Level developed by Prof. Le Roy of Canada to calculate bi-molecule spectroscopic constants was used to compute the Einstein spontaneous emission coefficients(A coefficients) for fundamental band transitions with vibrational energy level of $V < 6$. The database of HCl's A coefficients was retrieved , and it seemed that Level is a rather simple but robust tool for quantum electronics researchers.

Key words : HCl laser ; Vib-rotational transition ; Spontaneous emission coefficient

※ ※ ※ ※ ※

科学家利用半导体芯片实现光子纠缠态

英国科学家近日利用一个半导体芯片实现了光子纠缠态，向实现量子计算又迈进了一步。该研究报告发表在最新一期英国《自然》杂志上。所谓纠缠态是指无论距离远近，两粒子状态表现完全一样的一种奇妙现象，爱因斯坦将其称为“鬼魅行为”。科学家认为，实现粒子的纠缠态对制造量子计算机和量子编码极为重要。此前，科学家曾利用激光实现了光子纠缠。此次，设在英国剑桥的东芝欧洲研究中心和剑桥大学的科学家制造出一种硅芯片，该芯片上有一个纳米尺寸的量子点。而这个量子点便是一个半导体晶体，像原子一样具有持续的能量状态，并且能在光作用下产生光子。研究人员发现，这个量子点的形状直接决定是否能产生纠缠态的光子对，而量子点的形状则可以通过量子点的设计或利用外部磁场来控制。(汪道友 编译)