

Kr 对 HF($X^1\Sigma^+$) 基频和泛频的影响

谢洪平^{a*} 陈泽琴^a 蒋刚^b 杨迎春^a 朱正和^b

(a. 四川师范学院化学系 南充 637002) (b. 四川大学原子与分子科学研究所 成都 610065)

摘 要: 运用 Monte-Carlo 轨迹法研究了 $\text{Kr}(^1S_0) + \text{HF}(X^1\Sigma^+; v=1, 2, 3; J=4) \rightarrow \text{Kr}(^1S_0) + \text{HF}(X^1\Sigma^+, v', J')$ 的碰撞过程, 从而分析 Kr 原子对 HF 基频和泛频的影响。研究表明: 在初始相对平动能 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, Kr 原子能够减少产生基频的粒子数反转, 增加产生泛频特别是 $v=2$ 能级的粒子数反转, 并且, Kr 原子有较强的弛豫高转动态 ($J' \geq 4$) 的能力, 因此, Kr 原子对 HF 泛频激光在提高光强和增强大气传输能力方面均有较大的改善。

关键词: Monte-Carlo 轨迹法; 基频; 泛频; 粒子数反转; Kr+HF

中图分类号: O561.4

文献标识码: A

1 引言

早在 1967 年 Kompa 和 Pimentel 就发现了 HF 激光体系^[1], 而今天化学激光已获得了飞跃发展, 水平最高和发展最有潜力的仍然是 HF(DF) 激光, 特别是强激光体系首选为 HF 泛频激光。已有大量的实验和理论研究^[2] 可知, $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}(v' \leq 3) + \text{H}$ 化学反应中产生的 HF 其最可几分布 $v'=2$, 最高振动态 $v'=3$, 这有利于泛频激光的产生。在转动激光实验^[3, 4] 中发现高转动态严重影响其大气传输性能。近年来引起了很多研究人员的关注, 力求寻找一些弛豫物质让 HF 在振动态 $v'=2$ 和 3 时的高转动态 ($J' > 3$) 尽可能多地被弛豫掉, 并且要有尽可能多的粒子数反转, Van Duijn 等研究了稀有气体与 HF 相互作用而导致 HF 在不同振转能级时它们的碰撞速率发生变化^[5], 发现影响最大的为 Ar, Kr 和 Xe, 说明这三种物质可能导致对 HF 振转粒子数分布有较大的影响, 当然也可能成为较好的转动弛豫物质。Taatjs 等研究了 HF($v=1, J=13$) 同稀有气体、 H_2 和 D_2 的转动弛豫^[6], Kr 的弛豫速率最大, 但是, 对泛频最关心的 $v=2, 3$ 能级却没有研究。本课题组已对 KrFH 体系势能函数^[7] 进行了研究, 本文在此基础上对 Kr+HF 体系进行全面的动力学研究, 从而研究 Kr 对 HF 在 $v=1, 2, 3$ 能级上的振转分布和转动弛豫情况。

2 理论模型和计算方法

本文对 Kr+HF 体系的动力学计算使用本课题组已研究获得的 KrFH 体系的势能函数^[7], 该势能函数能够准确地反映整个势能面的特征。采用 Monte-Carlo 轨迹法^[8] 在此势能面上研究 Kr 与 HF 的微观化学碰撞, 分析 Kr 对 HF 在振动态 $v=1, 2, 3$ 而转动态 $J=4$ 时的振转布居分布, 特别是转动分布和弛豫情况。

* 通讯联系人。

由 Monte-Carlo 轨迹法求解三粒子体系的 Hamilton 运动方程^[8], 即

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{\text{rel}}}{\partial P_j} &= \dot{Q}_j \\ \frac{\partial H_{\text{rel}}}{\partial Q_j} &= -\dot{P}_j \end{aligned} \quad (j=1, 2, \dots, 6) \quad (1)$$

式中, Q 为质心坐标系中的坐标; P 为动量; H_{rel} 为 Hamilton 函数^[8].

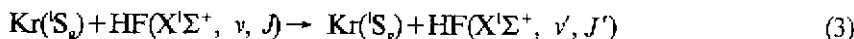
$$H_{\text{rel}} = \frac{1}{2\mu_{\text{BC}}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{\text{A, BC}}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (2)$$

式中, μ 为折合质量; U 为势能函数.

对方程(1)进行 RKG 法和 AM 法联合数值求解, 每个能量点计算的轨线为 10^4 条, 时间步长随初始相对平动能变化而改变, 其变化范围 0.01 ~ 0.05 fs.

3 结果与讨论

Kr 原子用不同的初始相对平动能 E_i 与 HF 碰撞发生以下态-态反应



通过该过程而发生能量传递, 使 $\text{HF}(\text{X}'\Sigma^+)$ 由初始振动态 v, J 而变化为 v', J' , 从而振转分布发生变化, 导致 HF 基频激光和泛频激光强度变化.

3.1 Kr 对 HF 基频的影响

$\text{HF}(\text{X}'\Sigma^+)$ 处于 $v=1$ 能级上的粒子数发生反转时即可产生基频激光. 本文计算了 HF 处于 $v=1, J=4$ 能级上 Kr 原子对其振转布居的影响. 图 1 表示 Kr 原子用不同的初始相对平动能 E_i 与 HF 发生碰撞后 HF 的振动分布情况.

从图中可见, 在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, $v'=1$ 能级的分布减少缓慢 (74.7% ~ 71.5%), 分布主要增加在 $v'=2$ 能级上 (14.2% ~ 15.4%), $v'=0$ 上也有较少的增加 (3.7% ~ 6.0%), 但对该能级的掏空率影响不大, 使 HF 在 $v'=1$ 能级上的粒子数减少, 明显出现 $v'=1$ 的粒子数反转减少, 从而导致基频激光减弱, 另一方面, $v'=2$ 上的粒子数明显增加, 并且远大于 $v'=0$ 上的增加, 使 $v'=2$ 上的粒子数反转明显增加, 因此, 在该初始能量范围内泛频激光加强. 当 $E_i > 251.0 \text{ kJ/mol}$

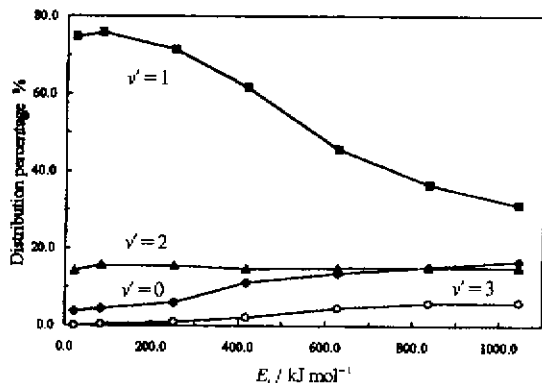


图 1 HF 的振动分布 (初态 HF 为 $v=1, J=4$)

Fig. 1 Distribution of rotational states for HF (on initial state $v=1$ and $J=4$)

之后, $v'=1$ 的布居分布减小较快, $v'=0$ 增加也较快, 而 $v'=2$ 几乎无变化, 因此, 在该初始能量范围内既不利于基频又不利于泛频的粒子数反转.

表 1 列出了 $v'=0, 1$ 和 2 能级上的转动布居分布. 在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, $v'=2$ 上增加的布居数主要分布在转动能级 $J'[0, 3]$, $v'=1$ 振动能级在 $J'[0, 3]$ 上增加的布居分布也明显大于 $J' \geq 4$ 转动能级. 因此, Kr 原子具有弛豫高转动态 ($J' \geq 4$) 的能力, 有利于泛频强激光的产生.

表 1 HF 的转动态分布(初态 HF 的 $v=1, J=4$)

Table 1 Distributions of rotational states for HF (on initial state $v=1$ and $J=4$)

$E_i / \text{kJ mol}^{-1}$	$b_{\text{max}} / \text{nm}$	$v'=0/\%$				$v'=1/\%$				$v'=2/\%$			
		$J'[0,3]$	$J'=4$	$J'[5,7]$	$J' \geq 8$	$J'[0,3]$	$J'=4$	$J'[5,7]$	$J' \geq 8$	$J'[0,3]$	$J'=4$	$J'[5,7]$	$J' \geq 8$
20.92	0.459	2.94	0.25	0.41	0.06	60.54	6.56	6.94	0.66	11.59	1.41	1.05	0.12
83.68	0.458	1.73	0.38	0.65	1.54	46.48	8.93	13.89	6.58	9.20	1.72	2.85	1.80
251.0	0.396	0.85	0.32	0.93	3.92	24.44	7.27	19.19	20.63	4.55	1.43	4.18	5.23
418.4	0.355	0.83	0.44	1.47	8.38	18.30	5.22	13.40	24.66	4.14	1.11	2.69	6.73
627.6	0.303	1.31	0.52	1.70	10.04	12.82	3.73	10.66	18.57	2.11	0.83	2.44	9.56
836.8	0.292	1.29	0.36	1.19	12.33	10.35	2.59	6.04	17.33	3.20	0.76	2.39	8.75
1046	0.291	0.81	0.20	1.28	14.21	5.46	1.46	4.63	19.59	2.07	0.81	2.02	10.09

3.2 Kr 对 HF 泛频的影响

HF 泛频激光的粒子数反转主要发生在 $v'=2$ 和 3 振动能级上, 本文以 HF 的 $v=2, J=4$ 和 $v=3, J=4$ 进行计算, 研究 Kr 对该两个能级振转布居的影响。

图 2 和图 3 分别表示 Kr 原子用不同的初始相对平动能 E_i 与 HF 分别在 $v=2, J=4$ 和 $v=3, J=4$ 状态下发生碰撞后, HF 的振动布居分布。从图 2 可知, HF 在 $v=2, J=4$ 时与 Kr 原

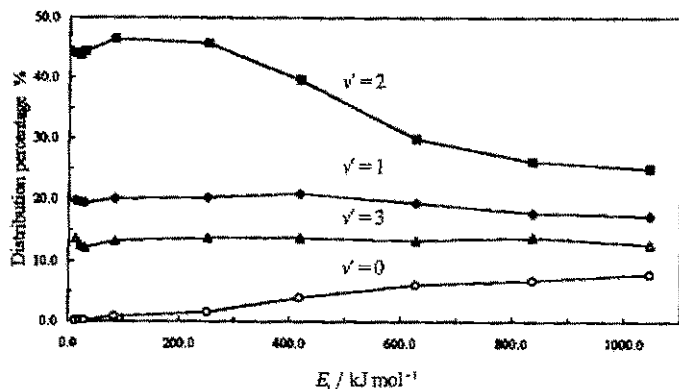


图 2 HF 的振动态分布(初态 HF 为 $v=2, J=4$)

Fig. 2 Distribution of vibrational states for HF (on initial state $v=2$ and $J=4$)

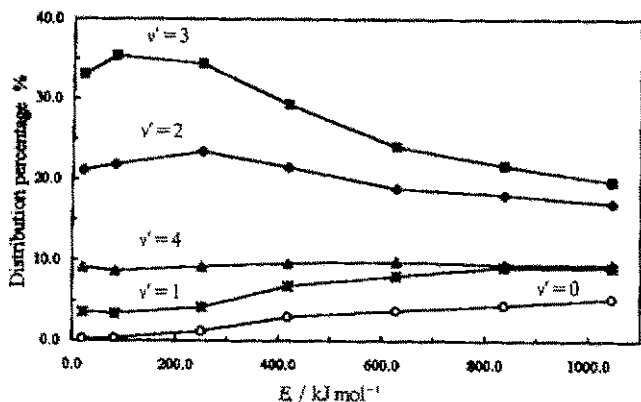


图 3 HF 的振动态分布(初态 HF 为 $v=3, J=4$)

Fig. 3 Distribution of vibrational states for HF (on initial state $v=3$ and $J=4$)

子碰撞表现明显的激发和去激发趋势,去激发强于激发趋势,不利于泛频粒子数反转,但是,在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, $v'=0$ 上粒子数增加非常微弱,而 $v'=2$ 上粒子数减少也非常小,因此,在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, Kr 对 HF 在 $v=2$ 能级上的粒子数反转影响就相对减少。从表 2 可知,在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时,在 $v'=2$ 能级上,转动分布主要在 $J'[0, 3]$,去激发和激发产生的 $v'=1$ 和 2 能级上,转动分布也主要集中在 $J'[0, 3]$ 上,因此, $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, Kr 原子对 HF 表示出明显的高转动态 ($J' \geq 4$) 弛豫现象,有利于强激光的产生。

表 2 HF 的转动态分布(初态 HF 的 $v=2, J=4$)Table 2 Distributions of rotational states for HF (on initial state $v=2$ and $J=4$)

E_i / kJmol^{-1}	$b_{\text{max}} / \text{nm}$	$v'=1/\%$				$v'=2/\%$				$v'=3/\%$			
		$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$	$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$	$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$
12.55	0.487	17.39	1.39	0.90	0.09	38.84	2.92	2.13	0.15	11.18	0.87	1.02	0.63
20.92	0.478	16.13	1.56	1.68	0.20	36.11	3.85	3.45	0.33	9.79	1.23	1.09	0.54
29.29	0.474	15.26	1.57	2.29	0.40	34.67	4.32	4.95	0.53	8.91	1.38	1.57	0.38
83.68	0.468	12.18	2.34	3.59	2.03	27.82	5.69	8.87	4.15	7.29	1.74	2.64	1.68
251.0	0.438	6.66	2.34	5.12	6.23	15.11	5.41	12.25	13.04	3.80	1.55	3.41	5.12
418.4	0.388	4.70	1.71	4.35	10.20	10.08	3.66	10.70	15.22	2.79	1.13	3.36	6.58
627.6	0.322	3.20	1.11	3.36	11.80	6.88	2.04	6.11	14.87	1.27	0.79	1.55	7.52
836.8	0.322	3.10	0.77	2.24	11.82	5.12	1.59	4.49	14.94	1.99	0.75	2.18	9.07
1046	0.320	2.06	0.60	2.21	12.56	4.12	1.37	3.42	16.15	1.40	0.52	1.52	9.39

HF 在 $v=3, J=4$ 时与 Kr 原子碰撞使其表现出很强的去激发现象(见图 3), 主要分布在 $v'=2$ 能级上, 在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, $v'=2$ 能级上有明显的粒子数分布增加, $v'=0$ 能级上增加非常微弱而对该能级的掏空率就影响很小, 这两方面的因素使 $v'=2$ 上的粒子数反转增加较大, 导致了泛频激光的加强。当然, 在 $v'=2$ 能级上增加的粒子数在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时主要分布在 $J'[0, 3]$ 上(见表 3), 而 $v'=3$ 能级上粒子分布也发生了变化, 在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, 主要分布也在 $J'[0, 3]$ 上。因此, 在 $E_i \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$ 时, Kr 原子对 HF ($v=3, J=4$) 表现出明显的高转动态 ($J' \geq 4$) 弛豫现象, 同时在 $v'=2$ 能级上有明显的粒子数反转增加现象, 总体表现出 Kr 有利于 HF 泛频强激光的产生。

表 3 HF 的转动态分布(初态 HF 为 $v=3, J=4$)Table 3 Distributions of rotational states for HF (on initial state $v=3$ and $J=4$)

E_i / kJmol^{-1}	$b_{\text{max}} / \text{nm}$	$v'=1/\%$				$v'=2/\%$				$v'=3/\%$			
		$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$	$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$	$J'[0, 3]$	$J'=4$	$J'[5, 7]$	$J' \geq 8$
20.92	0.496	2.74	0.31	0.26	0.27	17.65	1.80	1.42	0.25	26.48	3.32	2.55	0.71
83.68	0.467	1.77	0.38	0.65	0.61	13.28	2.57	3.85	2.10	21.03	4.29	6.83	3.28
251.0	0.436	0.81	0.26	0.80	2.30	7.23	2.81	5.91	7.39	10.65	4.06	9.40	10.26
418.4	0.382	0.96	0.30	0.96	4.64	4.92	1.68	4.88	9.94	6.83	2.60	8.28	11.50
627.6	0.350	0.41	0.25	0.91	6.44	3.66	1.17	3.56	10.46	4.28	1.51	5.33	12.87
836.8	0.350	0.89	0.33	0.94	7.00	2.53	0.89	2.63	12.02	3.17	1.10	3.55	13.78
1046	0.346	0.86	0.28	0.69	7.30	1.79	0.58	1.67	12.90	1.56	0.88	2.58	14.60

参 考 文 献

- [1] Kompa K L, Pimentel G C. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**: 857
- [2] Zhao Xuezhuan (赵学庄), Luo Yuran (罗渝然), Zang Yaru (臧雅茹), Wang Xueshi (万学适). *Theorem of Chemical Kinetics(分子反应动力学原理)Vol.2*, Beijing (北京): HE Press (高等教育出版社), 1990
- [3] Smith J H, Robinson D W. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**: 5111
- [4] Sirkin E R, Pimentel G C. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 604
- [5] Van Duijn E J, Nokhai R N, Hermans L J F. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**: 6375
- [6] Taatjes C A, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 302
- [7] Xie Hongping (谢洪平), Jiang Gang (蒋刚), Tan Mingliang (谭明亮), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1997, **14**: 86
- [8] Yu Shuqin (俞书勤), *Microscopic Chemical Reactions (微观化学反应)*, Anhui Press of Science and Technology (安徽科技出版社), Hefei (合肥), 1985: 49

Influence of Kr Atoms on the Fundamental and Overtone Vibrational Frequency for HF($X^1\Sigma^+$)

Xie Hongping^{a*} Chen Zeqin^a Jiang Gang^b Yan Yinchun^a Zhu Zhenghe^b

(a. Department of Chemistry, Sichuan Teachers' College, Nanchong 637002)

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

Abstract The collision reaction that $\text{Kr}(^1S_0) + \text{HF}(X^1\Sigma^+; v=1, 2, 3; J=4) \rightarrow \text{Kr}(^1S_0) + \text{HF}(X^1\Sigma^+; v', J')$ has been studied using Monte-Carlo trajectory method, and it has been found that Kr atoms have influence on the fundamental and overtone vibrational frequency for HF($X^1\Sigma^+$). The studying results show that, when the initial relative translational energy $E_t \leq 251.0 \text{ kJ/mol}$, Kr atoms can reduce the particle number reversion of the fundamental vibrational frequency, and increase it of the overtone vibrational frequency, particularly in the energy level $v'=2$, and Kr atoms are more strong on relaxing the higher rotational states ($J' \geq 4$). Thus, for hydrogen fluoride (HF) overtone frequency laser Kr atoms can obviously increase the strength of light and improve the transmission property in the air.

Key Words Monte-Carlo trajectory method, Fundamental vibrational frequency, Overtone vibrational frequency, Particle number reversion, Kr+HF

* To whom correspondence should be addressed.