

H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 分子的双光子激发*

王宏斌[†] 蒋刚[‡] 朱正和 万明杰

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年5月15日收到; 2013年6月20日收到修改稿)

本文采用全相对论量子力学计算了 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 分子的双光子过程, 并考虑相对论效应对双光子过程的影响. 结果表明, 各个不可约表示对称态下激发能有着明显的差异, 它反应了双光子吸收过程中选择能级的特点. 同时, 采用非相对论的对称匹配簇/组态相互作用方法 (SAC-CI) 计算其分子的单光子激发, 并与之比较. 双光子跃迁概率要比单光子跃迁概率小 2—5 个数量级; 同一主族, 随着原子序数的增加, 相对论效应对分子体系的激发能量、跃迁概率、振子强度的大小都有显著地影响; 除此之外, 每个分子遵守分子对称群的选择原则. 本文中, 分子 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 的个别不可约表示对称态的跃迁矩分量和振子强度远远大于其他对称态下的跃迁矩分量和振子强度, 甚至大于单光子激发. 这不仅与分子的对称性有一定的关系, 而且应该是选择双光子跃迁能级的重要依据.

关键词: 全相对论量子力学, 双光子激发, 电偶极跃迁矩, 振子强度

PACS: 31.15.ag, 32.70.cs, 11.30.-j

DOI: 10.7498/aps.62.193102

1 引言

通常情况下, 当光与物质发生相互作用时, 只考虑单光子和电子的相互作用, 即一个物质或原子每次只能吸收一个光子, 从基态跃迁到激发态^[1]. 但是, 当光强足够强时, 就必须考虑多光子过程^[2]. 双光子激发是最简单的多光子激发过程, 其最早是由 Goppert-Mayer 于 20 世纪 30 年代提出, 1961 年得到了实验证明. 但由于普通光源是弱光的限制, 双光子吸收无论在实验还是理论上都没有得到过多的重视. 双光子电偶极跃迁中初态和终态有着相同的宇称, 而单光子电偶极跃迁中初态和终态的宇称是相反的. 所以双光子吸收谱测量可以作为单光子吸收的补充, 这揭示了双光子吸收在光谱中的重要应用, 其理论上可以研究光学区域内的所有基态和激发态. 目前已从实验和理论方面进行了一些研究^[3-5]. 例如, 实验上已测定过类 He 锡双光子衰变光谱^[3]; 应用 CCSD-EOM 三光子方法计算了卟啉-葱大体系的三光子吸收截面^[4]等. 不仅如此, 其跃迁量子特征具有高度的空间分辨率和良好的介

质穿透性, 因而在生物及医学成像、单分子探测、三位信息储存、微加工等领域得到了广泛应用, 成为当前激光光子领域的热点课题^[5].

近几年, 本实验小组在全相对论体系下, 对分子的双光子吸收做了一定的研究. 例如, 分子 H_2X ($X = O, S, Se$) 的全对称群的 DIRAC 理论研究^[6]; 分子 HX ($X = F, Cl, Br$) 的电学性质的全相对论研究^[7]; H_2O 和 HLi 分子的双光子激发^[8]等. 通过研究, 得到了分子在双光子过程中电偶极跃迁, 电四极跃迁所遵守的跃迁定则, 以及从分子的对称性给出了电子状态的选择定则, 并且知道了对体系较大的粒子要考虑相对论效应, 尤其是重元素. Underwood 等^[9]用 266 nm 的双光子吸收, 使 H_2O 分子从 $\tilde{X} \rightarrow \tilde{B}$, 加入其不可约表示应为 $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$, 应用的双光子能量为 7.5186 eV, 实验的激发能为 8.7868 eV. 基于以上的研究, 进一步去研究 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 分子的双光子激发过程, 从而分析影响双光子激发过程中跃迁能量、跃迁概率和振子强度的因素是必要的, 也可以为实验上找到大的双光子吸收截面的材料提供一定的理论基础.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174213) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: 294933931.qq.com

[‡] 通讯作者. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

2 双光子激发过程

双光子吸收是指物质、原子或者分子同时吸收两个光子的过程, 其在强光作用下才能观察到, 是一种强激光下光与物质之间的相互作用. 由含时的微扰理论的二级、三级近似等就可得到双光子过程、三光子过程^[10]等. 设哈密顿算符为

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

其中 H' 为微扰部分, 依据经典电磁理论, 且只考虑电场, 则微扰 H' 的 X 分量为

$$H' = \mu_x E_x = \mu_x E_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2)$$

将 (1), (2) 式代入含时的薛定谔方程, 求解得到

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

将上式积分逐一积分, 即可得到单光子和双光子跃迁的概率

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

和

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

式中 $\delta(E_n - E_k)$ 满足共振关系.

(3) 式为零级近似系数, 即零级近似表象为常数, 同时列出一级和二级近似系数. (4) 式为单光子吸收概率, (5) 式为双光子吸收概率, 两个等同光子的吸收是 (5) 式的特例.

关于宇称的原则, 结合 (2) 式和 (3) 中的一级近似系数 $C_n^{(1)}$ 可知, 对于电偶级跃迁, 单光子跃迁发生在奇偶相异的两个状态之间, 因为电偶级跃迁是奇向量; 再考虑二级近似系数 $C_n^{(2)}$ 和其一级近似系数 $C_n^{(1)}$, 对于电偶级跃迁, 双光子跃迁发生在奇偶宇称相同的两个态之间.

激发过程中, 跃迁概率是讨论的重要问题^[11]. 由 (4) 式可知, 单光子吸收概率与跃迁矩的平方成比例, 即与电场向量的平方成比例, 而电场向量的平方比例于光的强度, 所以单光子吸收概率比例于光的强度. 而由 (5) 式可知, 双光子吸收概率则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, 吸收概率才很大. 所以, 双光子吸收概率比单光子吸收概率小几个数量级. 然而, 双光子

吸收概率却比例于光强度的平方, 在低光强度时, 双光子吸收概率很小; 但是, 在光强度增加时, 双光子吸收概率比单光子吸收概率增加得快. 所以在高强激光系统, 要重视双光子过程.

所谓全相对论的量子力学理论^[12,13], 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. 由于 \hat{K} 是反酉算符, 这样同时会出现酉算符和反酉算符, 而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, 但是仍可构成一个矩阵的集合, 它称为共表示. 可以证明, 它仍然可能蜕变为不可约表示. 全对称群是指同时包含了空间对称性和时间反转对称性的群, 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^[14].

本文基于全相对论量子力学理论, 应用 DIRAC10 程序^[15] 计算 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 分子的双光子偶极激发, 同时采用非相对论的对称匹配簇/组态相互作用方法 (SAC-CI)^[16], 应用程序 Gaussian09 计算了单光子偶极激发, 并且两者进行比较. 为方便进行比较, 两者的计算都是在同一基集合 (3-21G) 下进行的.

3 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 的双光子激发和单光子激发

分子 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 所对应的对称群是 C_{2v} 群. 已经证明 C_{2v} 群的电偶极电偶极 E1、电四极 E2 和电八极 E3 跃迁的选择定则^[17], 表 1 中列出了电偶极选择定则和其对应电偶极跃迁矩分量, 从表中可以看出在 A_1 和 A_2 之间, B_1 和 B_2 之间不能发生电偶极跃迁.

表 1 C_{2v} 的电偶极跃迁 E1 和跃迁矩分量

$A_1 \rightleftharpoons A_1: E1[z]$	$A_1 \rightleftharpoons B_1: E1[x]$	$A_1 \rightleftharpoons B_2: E1[y]$	$A_2 \rightleftharpoons A_2: E1[z]$	$A_1 \not\rightleftharpoons A_2$
$A_2 \rightleftharpoons B_1: E1[y]$	$A_2 \rightleftharpoons B_2: E1[x]$	$B_1 \rightleftharpoons B_1: E1[z]$	$B_2 \rightleftharpoons B_2: E1[z]$	$B_1 \not\rightleftharpoons B_2$

在讨论跃迁概率的有关物理量时, 引入无量纲的振子强度很方便. 按照量子理论^[18], 由 m 态跃迁到 n 态的振子强度为

$$f_{mn} = \frac{2}{3} \left| \frac{E_m - E_n}{g_m} \right|^2 \sum_i \sum_j^{g_n} |D_{mi,nj}|^2, \quad (6)$$

其中, $D_{mi,nj}$ 为跃迁矩: $D_{mi,nj} = \langle \Psi_m^i | \mathbf{r} | \Psi_n^j \rangle$, g_m, g_n

分别为 m, n 态的简并度, $|\psi_m^i\rangle$ 与 $|\psi_n^j\rangle$ 分别是 m, n 能级的第 i, j 个独立态. 而线强度与振子强度的关系为

$$-f_{mn} = \frac{2M}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{m,n}}{2J+1} S, \quad (7)$$

其中, M 指电子的质量, 又因跃迁概率与振子强度的关系为

$$w(m, n) = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(m, n)|. \quad (8)$$

结合 (7), (8) 式, 可得出由 m 态跃迁到 n 态时, 振子

强度与线强度的关系

$$f_{mn} = \frac{E_n - E_m}{3(2J+1)} S, \quad (9)$$

上式中 $E_n - E_m$ 是跃迁激发能, 偶线强度 S 为

$$S = |\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2. \quad (10)$$

从 (9), (10) 式, 可以看出振子强度与跃迁的两个态有关, 同时与跃迁矩的平方成正比.

表 2 至表 5 依次列出了分子 H_2X ($X = O, S, Se, Te$) 的双光子激发和单光子激发的计算结果, 其两个过程都是从初态 0 开始激发的.

表 2 H_2O 分子的双光子激发和单光子激发

双光子激发 (HF = -75.6345 a.u.)				单光子激发 (HF = -75.5854 a.u.)			偶极矩/a.u.		
激发能/eV	振子强度	偶极矩/a.u.		E 激发能/eV	振子强度	X	Y	Z	
1A ₁	8.4582	0.8270 × 10 ⁻⁶	E1[z]	0.1998 × 10 ⁻²	11.3837	0.0937	0.0000	0.0000	0.5797
2A ₁	10.7285	0.1494 × 10 ⁻⁶	E1[z]	0.7539 × 10 ⁻³	20.2286	0.2632	0.0000	0.0000	0.7288
3A ₁	11.8094	0.4152 × 10 ⁻⁴	E1[z]	-0.1198 × 10 ⁻¹	29.0880	0.0001	0.0000	0.0000	0.0138
4A ₁	12.1102	0.9162 × 10 ⁻¹	E1[z]	-0.555701	31.4167	0.0065	0.0000	0.0000	-0.0917
1B ₁	9.5879	0.6734 × 10 ⁻²	E1[x]	-0.169319	8.7170	0.0060	-0.1678	0.0000	0.0000
2B ₁	10.0982	0.2231 × 10 ⁻⁵	E1[x]	0.3003 × 10 ⁻²	33.3696	0.0120	0.1212	0.0000	0.0000
3B ₁	10.7285	0.6883 × 10 ⁻⁷	E1[x]	-0.5117 × 10 ⁻³	34.3138	0.1506	0.4233	0.0000	0.0000
4B ₁	11.8096	0.5099 × 10 ⁻⁷	E1[x]	0.4198 × 10 ⁻³	35.7313	0.0179	0.1431	0.0000	0.0000
1B ₂	8.4582	0.7462 × 10 ⁻⁶	E1[y]	0.1898 × 10 ⁻²	13.7535	0.1134	0.0000	-0.5812	0.0000
2B ₂	10.0981	0.6933 × 10 ⁻⁶	E1[y]	0.1674 × 10 ⁻²	16.1312	0.4679	0.0000	-1.0881	0.0000
3B ₂	10.7286	0.1356 × 10 ⁻⁵	E1[y]	0.2271 × 10 ⁻²	33.7138	0.0252	0.0000	-0.1747	0.0000
4B ₂	14.1679	0.9993 × 10 ⁻¹	E1[y]	0.536560	34.8709	0.1477	0.0000	0.4158	0.0000
1A ₂	8.4581		阻禁		10.9498		阻禁		
2A ₂	10.0981		阻禁		29.9077		阻禁		
3A ₂	11.5027		阻禁		31.4327		阻禁		
4A ₂	11.8097		阻禁		35.8458		阻禁		

表 3 H_2S 分子的双光子激发和单光子激发

双光子激发 (HF = -397.6930 a.u.)				单光子激发 (HF = -396.7037 a.u.)			偶极矩/a.u.		
激发能/eV	振子强度	偶极矩/a.u.		E 激发能/eV	振子强度	X	Y	Z	
1A ₁	6.5500	0.4681 × 10 ⁻⁵	E1[z]	-0.5402 × 10 ⁻²	11.2085	0.1848	0.0000	0.0000	0.8203
2A ₁	7.4864	0.1179 × 10 ⁻⁴	E1[z]	0.8017 × 10 ⁻²	14.9148	1.0793	0.0000	0.0000	1.7187
3A ₁	8.0070	0.2907 × 10 ⁻⁷	E1[z]	0.3849 × 10 ⁻³	20.4579	0.0004	0.0000	0.0000	-0.0226
4A ₁	11.803	0.2008	E1[z]	-0.833314	21.3609	0.0000	0.0000	0.0000	0.0095
1B ₁	6.5499	0.2458 × 10 ⁻⁶	E1[x]	-0.169319	8.2203	0.0095	-0.2166	0.0000	0.0000
2B ₁	8.0066	0.2879 × 10 ⁻⁵	E1[x]	0.3003 × 10 ⁻²	19.9040	0.3385	-0.8331	0.0000	0.0000
3B ₁	8.6688	0.6532 × 10 ⁻²	E1[x]	-0.5117 × 10 ⁻³	20.4258	0.5319	-1.0310	0.0000	0.0000
4B ₁	8.7614	0.3063 × 10 ⁻³	E1[x]	0.4198 × 10 ⁻³	23.7106	0.0295	-0.2253	0.0000	0.0000
1B ₂	6.5501	0.7705 × 10 ⁻⁵	E1[y]	-0.6929 × 10 ⁻²	11.1527	0.2584	0.0000	-0.9724	0.0000
2B ₂	7.4865	0.6854 × 10 ⁻⁵	E1[y]	0.6113 × 10 ⁻²	14.7817	1.1789	0.0000	-1.8043	0.0000
3B ₂	8.7576	0.1658 × 10 ⁻⁷	E1[y]	0.2779 × 10 ⁻³	19.8341	0.0038	0.0000	0.0885	0.0000
4B ₂	11.447	0.3069	E1[y]	-1.046019	21.8620	0.0122	0.0000	-0.1511	0.0000
1A ₂	7.2391		阻禁		7.0874		阻禁		
2A ₂	7.4865		阻禁		19.0526		阻禁		
3A ₂	8.0073		阻禁		21.7751		阻禁		
4A ₂	8.7576		阻禁		24.9652		阻禁		

表4 H₂Se 分子的双光子激发和单光子激发

	双光子激发 (HF = -2414.2779 a.u.)			单光子激发 (HF = -2389.6214 a.u.)			偶极矩/a.u.		
	激发能/eV	振子强度	偶极矩/a.u.	E 激发能/eV	振子强度		X	Y	Z
1A ₁	5.3262	0.5277 × 10 ⁻⁵	E1[z] -0.2324 × 10 ⁻¹	10.5372	0.1236		0.0000	0.0000	-0.6918
2A ₁	6.5188	0.7357 × 10 ⁻⁴	E1[z] -0.3238 × 10 ⁻¹	13.5754	1.2239		0.0000	0.0000	1.9183
3A ₁	6.9002	0.1026 × 10 ⁻²	E1[z] -0.125 × 10 ⁻²	18.2797	0.0021		0.0000	0.0000	0.0693
4A ₁	10.824	0.1094 × 10 ⁻¹	E1[z] -0.164154	18.8288	0.0003		0.0000	0.0000	0.0269
1B ₁	5.3239	0.6734 × 10 ⁻²	E1[x] -0.6360 × 10 ⁻²	7.3185	0.0148		-0.2868	0.0000	0.0000
2B ₁	6.8909	0.2231 × 10 ⁻⁵	E1[x] 0.2088 × 10 ⁻¹	18.7909	0.0892		-0.4402	0.0000	0.0000
3B ₁	7.4551	0.6883 × 10 ⁻⁷	E1[x] 0.7493 × 10 ⁻¹	19.8177	0.0092		-0.1379	0.0000	0.0000
4B ₁	7.7087	0.5099 × 10 ⁻⁷	E1[x] 0.24068	21.5830	1.0454		-1.4061	0.0000	0.0000
1B ₂	5.3271	0.9583 × 10 ⁻⁴	E1[y] 0.2709 × 10 ⁻¹	10.2007	0.2348		0.0000	0.9693	0.0000
2B ₂	6.5216	0.1080 × 10 ⁻³	E1[y] -0.2599 × 10 ⁻¹	13.8336	1.3157		0.0000	-1.9703	0.0000
3B ₂	7.4836	0.9991 × 10 ⁻⁶	E1[y] -0.2334 × 10 ⁻²	18.7167	0.0000		0.0000	0.0100	0.0000
4B ₂	10.467	0.2907	E1[y] 1.0647813	21.4806	0.0008		0.0000	0.0396	0.0000
1A ₂	6.0445		阻禁	5.9603				阻禁	
2A ₂	6.5165		阻禁	19.2553				阻禁	
3A ₂	6.9040		阻禁	21.6367				阻禁	
4A ₂	7.4835		阻禁	22.4080				阻禁	

表5 H₂Te 分子的双光子激发和单光子激发

	双光子激发 (HF = -6750.5084 a.u.)			单光子激发 (HF = -6584.3199 a.u.)			偶极矩/a.u.		
	激发能/eV	振子强度	偶极矩/a.u.	E 激发能/eV	振子强度		X	Y	Z
1A ₁	3.9717	0.2673 × 10 ⁻³	E1[z] -0.5241 × 10 ⁻¹	9.1479	0.0243		0.0000	0.0000	0.3291
2A ₁	5.3546	0.3648 × 10 ⁻³	E1[z] 0.5273 × 10 ⁻¹	11.9729	0.4810		0.0000	0.0000	-1.2805
3A ₁	5.6384	0.4960 × 10 ⁻³	E1[z] 0.5992 × 10 ⁻¹	15.1325	0.0000		0.0000	0.0000	-0.0085
4A ₁	9.3708	0.5422 × 10 ⁻²	E1[z] 0.153679	15.3714	0.0024		0.0000	0.0000	-0.0802
1B ₁	3.9553	0.3167 × 10 ⁻⁴	E1[x] 0.1808 × 10 ⁻¹	6.4039	0.0289		-0.4209	0.0000	0.0000
2B ₁	5.4212	0.2749 × 10 ⁻³	E1[x] 0.4549 × 10 ⁻¹	13.7366	0.6182		1.3553	0.0000	0.0000
3B ₁	6.0142	0.4442 × 10 ⁻³	E1[x] -0.5491 × 10 ⁻¹	14.2368	0.1327		-0.6168	0.0000	0.0000
4B ₁	6.7525	0.9224 × 10 ⁻²	E1[x] -0.236125	17.9841	0.0142		-0.1793	0.0000	0.0000
1B ₂	3.9747	0.3952 × 10 ⁻³	E1[y] -0.6371 × 10 ⁻¹	8.4609	0.2718		0.0000	1.1452	0.0000
2B ₂	5.5232	0.4783 × 10 ⁻³	E1[y] -0.5945 × 10 ⁻¹	12.4582	1.3400 0.0000		-2.0953	0.0000	
3B ₂	6.1003	0.4660 × 10 ⁻⁵	E1[y] 0.5584 × 10 ⁻²	13.8824	0.0018		0.0000	-0.0722	0.0000
4B ₂	8.8864	0.3466	E1[y] 1.261817	16.4369	0.0253		0.0000	-0.2507	0.0000
1A ₂	4.6510		阻禁	4.5243				阻禁	
2A ₂	5.3596		阻禁	13.5356				阻禁	
3A ₂	5.6215		阻禁	15.8245				阻禁	
4A ₂	6.0964		阻禁	19.2807				阻禁	

从表 2 至表 5 中可以看出, 双光子过程中, 第 1—4 个跃迁态为 A₁ ⇌ A₁, 其长度跃迁矩分量为 E1[z]; 第 5—8 个跃迁态为 A₁ ⇌ B₁, 其长度跃迁矩 E1[x]; 第 9—12 个跃迁态为 A₁ ⇌ B₂, 其长度跃迁矩为 E1[y]; 第 13—16 个跃迁为 A₁ ⇌ A₂, 其长度跃迁矩分量为 0, 因为这两个态之间是阻禁的. 在单光子过程中, 当末态为 A₁ 时, 电偶极跃迁矩为 z 分量, 是可以跃迁的; 当末态为 B₁ 时, 电偶极跃迁矩为 x 分

量, 也是可以跃迁的; 当末态为 B₂ 时, 对应的电偶极跃迁矩分量为 y 分量; 当末态为 A₂, 跃迁是阻禁的, 其振子强度为零.

比较 H₂X (X = O, S, Se, Te) 分子的双光子偶极激发和单光子偶极激发的振子强度, 从以下对比可以看出: 一般双光子激发的振子强度比单光子激发振子强度要小 2—5 个数量级, 其中 A₁ ⇌ A₂ 均为阻禁的.

H ₂ O 振子强度的比较		
初态 ↔ 末态	双光子偶极激发的振子强度	单光子偶极激发的振子强度
A ₁ ↔ A ₁	0.82700 × 10 ⁻⁶ — 0.91621 × 10 ⁻¹	0.100 × 10 ⁻³ — 0.2632
A ₁ ↔ B ₁	0.68831 × 10 ⁻⁷ — 0.67343 × 10 ⁻²	0.600 × 10 ⁻² — 0.1506
A ₁ ↔ B ₂	0.74617 × 10 ⁻⁶ — 0.99932 × 10 ⁻¹	0.2520 × 10 ⁻² — 0.467
H ₂ S 振子强度的比较		
初态 ↔ 末态	双光子偶极激发的振子强度	单光子偶极激发的振子强度
A ₁ ↔ A ₁	0.29074 × 10 ⁻⁷ — 0.200809918	0.100 × 10 ⁻³ — 0.1848
A ₁ ↔ B ₁	0.24582 × 10 ⁻⁶ — 0.65323 × 10 ⁻²	0.950 × 10 ⁻² — 0.5319
A ₁ ↔ B ₂	0.16578 × 10 ⁻⁷ — 0.30685	0.380 × 10 ⁻² — 0.2584
H ₂ Se 振子强度的比较		
初态 ↔ 末态	双光子偶极激发的振子强度	单光子偶极激发的振子强度
A ₁ ↔ A ₁	0.52765 × 10 ⁻⁵ — 0.10940 × 10 ⁻¹	0.300 × 10 ⁻³ — 1.2239
A ₁ ↔ B ₁	0.50989 × 10 ⁻⁷ — 0.67343 × 10 ⁻²	0.920 × 10 ⁻² — 1.0454
A ₁ ↔ B ₂	0.99907 × 10 ⁻⁶ — 0.2907	0.0000 — 1.3157
H ₂ Te 振子强度的比较		
初态 ↔ 末态	双光子偶极激发的振子强度	单光子偶极激发的振子强度
A ₁ ↔ A ₁	0.26732 × 10 ⁻³ — 0.54220 × 10 ⁻²	0.0000 — 0.4810
A ₁ ↔ B ₁	0.31671 × 10 ⁻⁴ — 0.92238 × 10 ⁻²	0.142 × 10 ⁻¹ — 0.6182
A ₁ ↔ B ₂	0.46604 × 10 ⁻⁵ — 0.3466	0.180 × 10 ⁻² — 1.3400

4 结论

本文计算结果表明,随着原子序数的增大,相对论效应越来越显著.比较相对论与非相对论所计算的基态能量差值,即非相对论的能量减去相对论的能量,再分别除以 O, S, Se, Te 的原子量,表示为 $E = (E_{\text{nonre}} - E_{\text{re}})/\text{a.u.g}^{-1}$,从 H₂O 到 H₂Se 增加约 10 倍,而从 H₂Se 到 H₂Te 增加约 5 倍,其表现了质量的相对论效应.不仅如此,在双光子激发过程中,实际上存在一个中间的虚能级,其这个能级越靠近中间实能级,振子强度就越大,跃迁概率就越大,否则跃迁概率越小,在实验上很难观察到双光子吸收信号,这也是理论上选取双光子跃迁能级时要考虑的一个因素.总体来讲,双光子跃迁概率要小于单光子跃迁概率,本文计算表明,双光子跃迁概率要比单光子跃迁概率小 2—5 个数量级,每个分子的振子强度的大小与偶极矩的大小成比例,且

双光子激发过程和单光子激发过程在态 A₁ ↔ A₂ 下都是阻禁的,这与理论是相符合的.此外,分子 H₂X (X = O, S, Se, Te) 在各个不可约表示对称态下的激发能有着一定的差别,而且个别不可约表示对称态 (4A₁, 1B₁ 和 4B₂) 的跃迁矩分量和振子强度远远大于其他对称态下的跃迁矩分量和振子强度 (尤其是 4B₂, 甚至大于单光子过程),这不仅体现了分子 H₂X (X = O, S, Se, Te) 具有相同的对称性,而且说明了恰当的选择能级可以增大跃迁概率,从而增大双光子吸收系数,这也应该是选择双光子跃迁能级的重要依据.Underwood 等用 266 nm 的双光子吸收,使 H₂O 分子从 $\tilde{X} \rightarrow \tilde{B}$, 加入其不可约表示应为 $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$, 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 8.4582 eV (表 2 中 1A₁), 其更接近实验值.因此,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来研究双光子激发,其结果更加准确.

[1] Wissert M D, Rudat B, Lemmer U 2011 *Phys. Rev. B* **83** 113304

[2] Xu H, Zhang C Y, Ma H, Liu S, Cheng D Y 2002 *Progress in chemistry* **14** 81 (in chinese) [徐慧, 张春阳, 马辉, 刘昇, 陈颀延 2002 化学进展 **14** 81]

[3] Kumar A, Trotsenko S, Volotka A V 2007 *GSI Scientific Report* 274

[4] Zhu L Y, Yi L P, Shu Z G 2005 *Journal of molecule science* **21** 1 (in chinese) [朱凌云, 易院平, 帅志刚 2005 分子科学学报 **21** 1]

[5] Luo J F, Liang Z Q, Wang B, Liang X L, Ding P 2012 *Journal of Uni-*

- versity of Science and Technology of Suzhou 25 28 (in Chinese) [罗建芳, 梁作芹, 王宝, 梁小龙, 丁平 2012 苏州科技学院学报 25 28]
- [6] Zhu Z H, Wang R, Gao T, Jiang G, Tang Y J, Xiong Y 2012 *Journal of Atomic and Molecular Physics* 27 1013 (in Chinese) [朱正和, 王蓉, 高涛, 蒋刚, 唐永健, 熊勇 2012 原子与分子物理学报 27 1013]
- [7] Zhu Z H, Meng D Q, Tang Y J, Wang M J 2012 *Science China Press* 42 392 (in Chinese) [朱正和, 蒙大桥, 唐永健, 万明杰 2012 中国科学杂志社 42 392]
- [8] Zhu Z H, Wang M J, Tang Y J, Meng D Q 2012 *Acta Optical Sinica* 32 1 (in Chinese) [朱正和, 万明杰, 唐永健, 蒙大桥 2012 光学学报 32 1]
- [9] Underwood J, Witing C 2004 *Chemical. Physics. Lett.* 386 190
- [10] Lin S H, Fujimura Y, Neusser H J, 1984 *Multiphoton Spectroscopy of Molecules* (New York: Academic Press) Chapter 2 p7
- [11] Connerade J P 1988 *Highly Excited Atoms* (Cambridge University Press) p323–334 (in Chinese) [詹明生, 王谨译 2003 高激发原子 (北京: 科学出版社) 第 323—334 页]
- [12] 比约肯 J D, 德雷尔 S D 1985 *Relativistic Quantum Mechanics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [比约肯 J G, 德雷尔 S D 1985 相对论量子力学 (北京: 科学出版社)]
- [13] Saue T, Jensen H J A 2003 *J. Chem. Phys.* 118 522
- [14] Saue T, Helgaker T J 2002 *J. Compu. Chem.* 23 814
- [15] Zhu Z H 2007 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 2007 原子与分子静力学 (北京: 科学出版社)]
- [16] Jensen H J A, Saue T, Visscher L, DIRAC, a Relativistic ab initio Electronic Structure Program, Rslreare DIRAC10 [CP]. 2010
- [17] Nakatsuji H, Ehara M 1993 *J. Chem. Phys.* 98 7179
- [18] Gou B C, Wu X L, Wang F 2007 *Structure and spectrum of Atomic and molecule* (Beijing: National Defence Industry Press) (in Chinese) [苟秉聪, 吴晓丽, 王菲 2007 原子与分子结构与光谱 (北京: 国防工业出版社)]

Two-photon excitation in H_2X ($X = O, S, Se, Te$)*

Wang Hong-Bin[†] Jiang Gang[‡] Zhu Zheng-He Wan Ming-Jie

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

(Received 15 May 2013; revised manuscript received 20 June 2013)

Abstract

The present work is mainly to study two-photon process in H_2X ($X = O, S, Se, Te$) by using the full relativistic theory. For comparison, we also study the single-photon process by SAC-CI method. The transition probability of two-photon excitation is 10^{-2} — 10^{-5} times of the single-photon process; the relativistic effects become more and more obvious with the increase of atomic number. In addition, every molecule observes the selection principles; dipole transition component and oscillator strength of individual symmetrical states are greater than those of other individual states. This is due to the symmetry of molecule and it should be an important basis for selecting transition energy.

Keywords: full relativistic quantum mechanics, two-photon excitation, electric dipole transition, oscillator strength

PACS: 31.15.ag, 32.70.cs, 11.30.—j

DOI: 10.7498/aps.62.193102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174213).

[†] Corresponding author. E-mail: 294933931.qq.com

[‡] Corresponding author. E-mail: gjiang@scu.edu.cn