

NO 分子里德伯态 $H^2\Pi^-$ 的荧光跃迁通道的研究*

宗明成

(北方交通大学物理系, 100044)

张培林 赵朔嫣

(清华大学现代应用物理系, 100084)

摘要: 本文采用双光子激发的方法对 NO 分子的里德伯态 $H^2\Pi^-$ 进行了研究。测量了它的荧光发射谱, 搞清了它的主要跃迁通道。

关键词: 里德伯态, 荧光发射谱, 跃迁通道

Study on fluorescent transition channels of the Rydberg state $H^2\Pi^-$ of NO molecule

Zong Mingcheng

(Department of Physics, Northern Jiaotong University, Beijing)

Zhang Peilin, Zhao Shuoyan

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing)

Abstract: Rydberg state $H^2\Pi^-$ of the NO molecule has been studied by two-photon excitation. Its fluorescent emission spectra were measured and the main transition channel were recognized clearly.

Key words: Rydberg state, fluorescent emission spectrum, transition channel

在分子结构和分子光谱领域中, 对分子里德伯态的研究占有重要的地位。激光双光子激发是运用较低能量的光子研究较高激发态的有效手段, 并且它可以进行高度选择性激发, 从而使我们能够研究粒子某一特定激发态的荧光发射跃迁过程。

以前, 对 NO 分子里德伯态 $H^2\Pi^-$ 的发射光谱研究主要采用放电激励的方法, 测量它在红外波段的发射光谱^[1~3]。对该能级的荧光跃迁通道尚缺乏系统研究。

我们采用激光双光子激发的方法, 测量了 NO 分子里德伯态 $H^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) 在红外和紫外波段的荧光发射光谱, 搞清了该能级的主要荧光发射跃迁通道。

一、实验系统

实验系统如图 1 所示。Nd³⁺:YAG 激光器输出的 $1.064\mu\text{m}$ 激光经倍频系统 SHG1 之后

收稿日期: 1991年2月28日; 修改稿收到日期: 1991年4月12日,

* 国家自然科学基金资助项目。

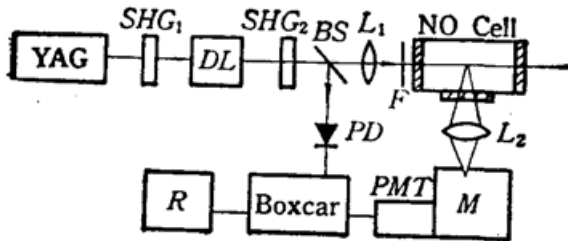


Fig. 1 Experimental system

YAG—Nd³⁺:YAG laser; DL—Dye laser;
BS—Beam splitter; F—UV filter; M—
Monochromater; E—Recorder; PD—
Photodiode

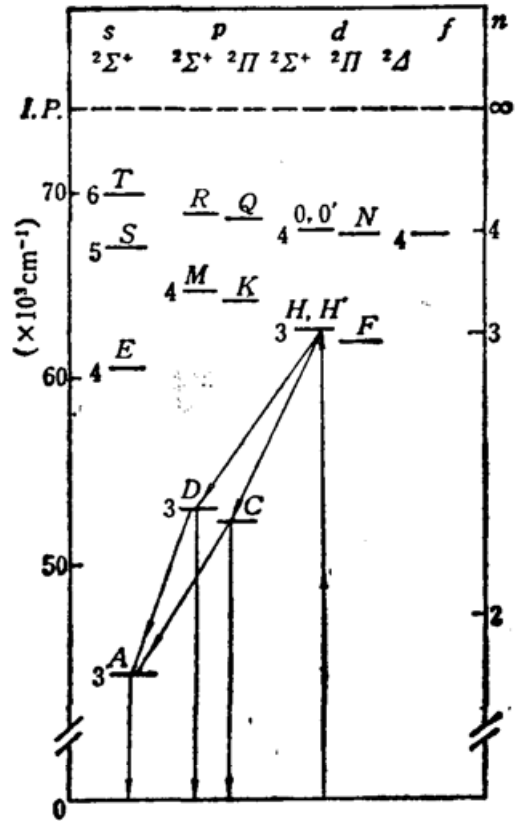


Fig. 2 Energy levels of NO molecule

泵浦染料激光器。可见染料激光经倍频系统 SHG2 后成为紫外激光(4~5 mJ, 10 Hz, 脉宽约 10 ns), 由石英透镜 L_1 ($f=400$ mm) 聚焦到 NO 样品池中进行双光子选择性激发 NO 分子。NO 分子的侧向荧光由 MgF_2 透镜 L_2 ($f=50$ mm) 收集到单色仪中分光, 光电倍增管接受并送到 Boxcar (PAR 162/165) 积分器处理, 最后由记录仪记录。

在测量红外发射谱时, 选用 Ag—O—Cs 阴极光电倍增管 R7102 (0.4~1.2 μ m) 接受光信号; 紫外发射谱测量时, 选用 R1080 型光电倍增管 (响应波段: 115~320 nm)。

NO 样品池静态工作, 气压一般为 6000 Pa。NO 气体样品既有化学反应自制的, 也有外购的 (纯度 99.9%), 实验结果相同。

二、发射光谱测量及分析

NO 分子的里德伯态 $H'^2\Pi^-$ 是由 $3d\pi$ 电子形成的^[4], 图 2 画出了 NO 分子部分能级。采用双光子激发的方法, 我们测量了 $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) 的荧光发射谱。

当激光波长调到 307.4 nm [对应 $H'^2\Pi^- - X^2\Pi(1, 0)$ 双光子激发 $P_{11} + O_{21}$ (3) 支线], NO 分子从基态 $X^2\Pi(v=0)$ 激发到 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级^[5]。此时, 在红外和紫外波段测量到了荧光发射谱。

图 3 是在 0.9~1.1 μ m 之间测量到的 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级的红外发射谱, 包含两个荧光峰, 波长分别为 0.964 μ m 和 1.054 μ m。根据 NO 分子有关能级的光谱常数^[5,6]进行振动光谱的分析和计算表明, 这两个荧光峰对应 $H'^2\Pi^- \rightarrow O^2\Pi(1, 1)$ 和 $H'^2\Pi^- \rightarrow D^2\Sigma^+(1, 1)$ 跃迁振动带。从图 3 直观来看, $H'^2\Pi^- \rightarrow O^2\Pi(1, 1)$ 跃迁荧光强度 $I_{0.964}$ 似乎大于 $H'^2\Pi^- \rightarrow D^2\Sigma^+(1, 1)$

跃迁荧光强度 $I_{1.054}$ 。但考虑到 Ag—O—Cs 阴极光电倍增管 R7102 的光谱响应曲线，它在 $1.054 \mu\text{m}$ 处的灵敏度比在 $0.964 \mu\text{m}$ 处的灵敏度低得多。因此，这两个荧光峰的实际强度之比大约为 $I_{0.964}:I_{1.054} = 0.7:1$ ，即 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级向 $D^2\Sigma^+$ 能级跃迁的几率比到 $C^2\Pi$ 的跃迁几率大，这与以前的文献报道^[1,2]一致。

双光子激发 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 后，在紫外波段 (175~290 nm) 测量到的发射谱见图 4。共观测到了 $D^2\Sigma^+(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0\sim 11)$ ， $C^2\Pi(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0\sim 11)$ ， $A^2\Sigma^+(v'=2) \rightarrow X^2\Pi(v''=0\sim 7)$ ， $A^2\Sigma^+(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0\sim 6)$ 及 $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0\sim 5)$ 等振动带。由于 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级上粒子大部分跃迁到 $D^2\Sigma^+(v=1)$ 能级上，所以 $D^2\Sigma^+(v=1)$ 的发射带最多、最强。 $C^2\Pi(v=1)$ 能级的发射谱较弱，是因为该能级部分离解；同时它上的粒子有相当大部分跃迁到 $A^2\Sigma^+$ 能级上 (振子强度 $f=0.7$)，而不直接跃迁到基态 $X^2\Pi$ 。尽管 $H'^2\Pi^-$ 到 $A^2\Sigma^+$ 的跃迁振子强度很小 ($f=0.011$)，由于 $C^2\Pi$ ， $D^2\Sigma^+$ 能级上粒子部分跃迁到 $A^2\Sigma^+$ 能级上，所以图 4 中仍观测到了 $A^2\Sigma^+(v=0\sim 2)$ 强度可观的发射带。

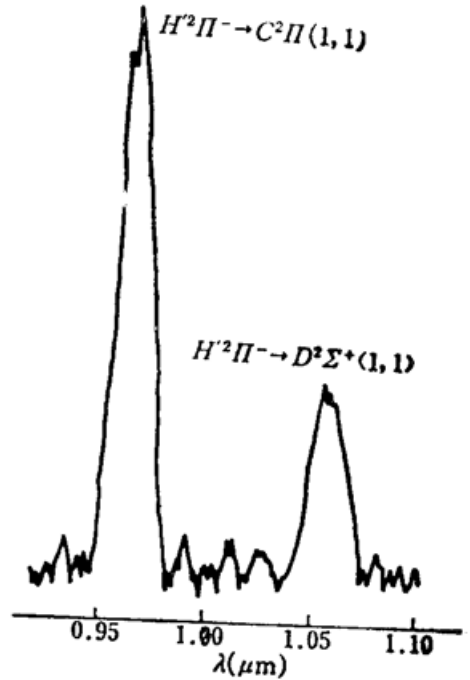


Fig. 3 IR emission spectrum after $H'^2\Pi^-(v=1)$ was two-photon excited

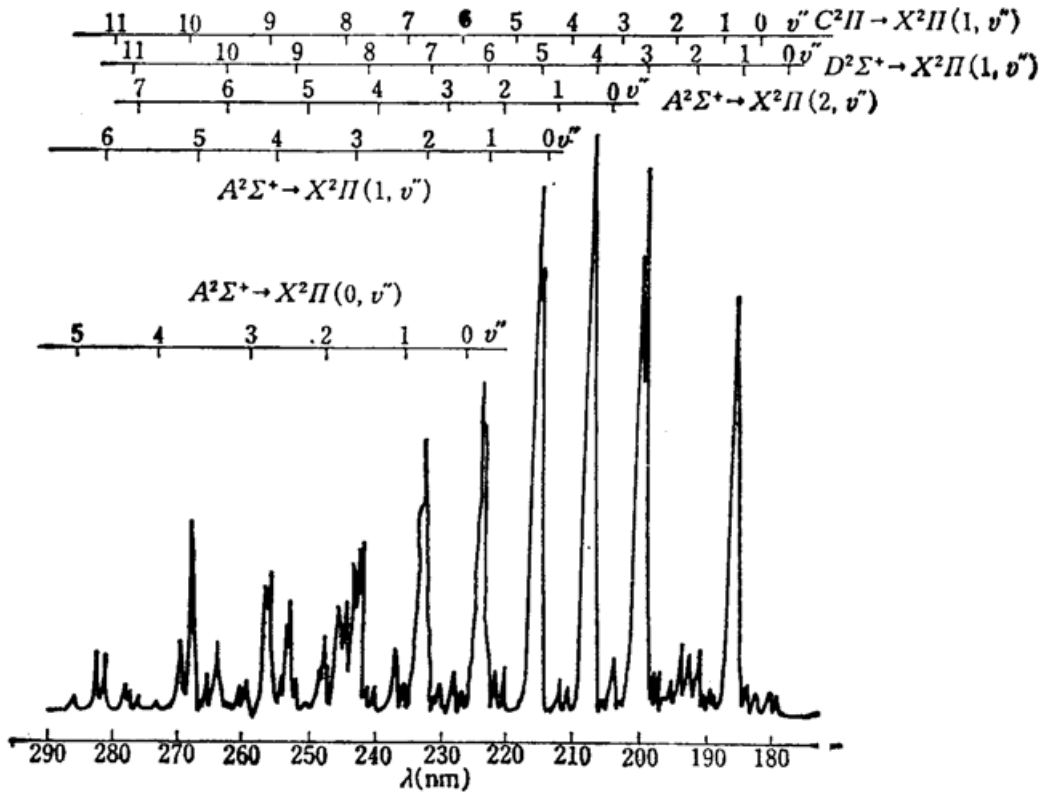


Fig. 4 UV emission spectrum after $H'^2\Pi^-(v=1)$ was two-photon excited.

双光子激发 $H'^2\Pi^-(v=2)$ 能级后，在红外 ($0.9\sim 1.1 \mu\text{m}$) 和紫外 ($170\sim 285 \text{nm}$) 波段获得了与 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级激发后类似的荧光发射谱，见图 5 和图 6，激光波长为 296.78nm 。

与双光子激发 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 后不同的是：在图 5 的红外发射谱中，不但检测到了 $H'^2\Pi^-$

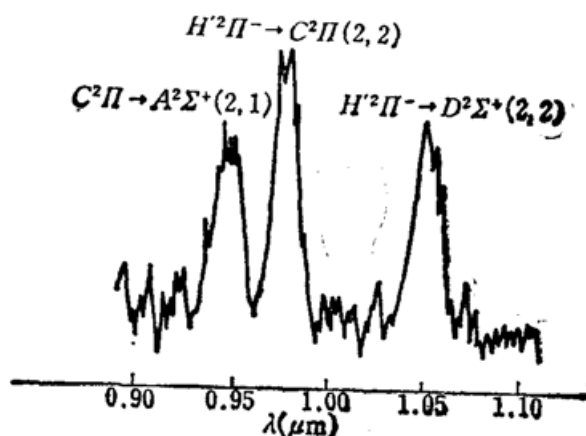


Fig. 5 IR emission spectrum after $H^2\Pi^-(v=2)$ was two-photon excited

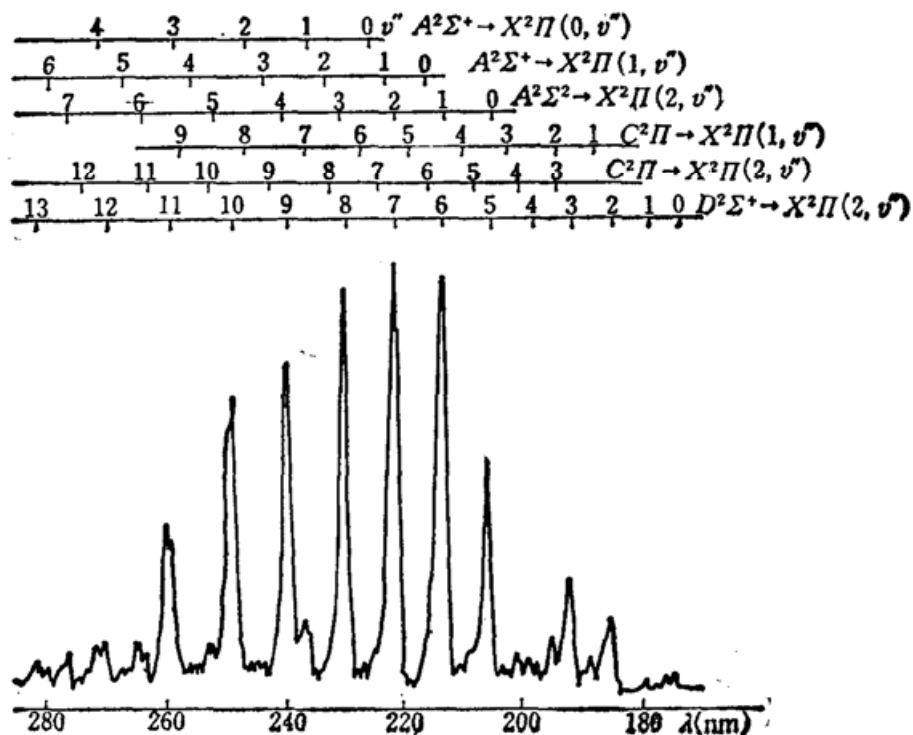


Fig. 6 UV emission spectrum after $H^2\Pi^-(v=2)$ was two-photon excited

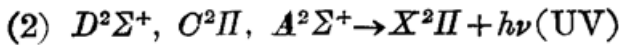
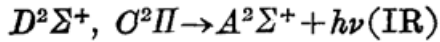
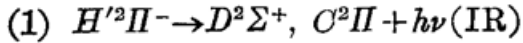
$\rightarrow C^2\Pi(2, 2)$ (波长 $0.972 \mu\text{m}$) 和 $H^2\Pi^- \rightarrow D^2\Sigma^+(2, 2)$ (波长 $1.048 \mu\text{m}$) 两个跃迁振动带, 还测到了 $C^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+(2, 1)$ 荧光振动带 (波长 $0.949 \mu\text{m}$)。 $H^2\Pi^-(v=2)$ 跃迁到 $C^2\Pi(v=2)$, $D^2\Sigma^+(v=2)$ 的荧光振动带强度之比为 $I_{0.972} : I_{1.048} = 0.3 : 1$, 即 $H^2\Pi^-(v=2)$ 到 $D^2\Sigma^+$ 能级的跃迁几率比到 $C^2\Pi$ 的大得多。

在图 6 的紫外发射谱中, 测量到了 $D^2\Sigma^+(v=2)$, $C^2\Pi(v=1, 2)$, $A^2\Sigma^+(v=0 \sim 2)$ 能级向基态 $X^2\Pi$ 跃迁的荧光振动带, 其中以 $D^2\Sigma^+(v=2)$ 能级的发射光谱带最多、最强。

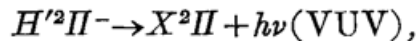
在紫外发射谱图 4 中, $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(1, v'')$ 发射谱的 $v''=2$ 振动带和图 6 中 $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi(2, v'')$ 发射谱的 $v''=4$ 振动带的强度突然减弱现象是由于 Franck-Condon 因子造成的, 与理论计算结果吻合^[7]。

三、结 论

综合上述双光子激发 NO 分子 $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) 能级后, 在红外和紫外波段检测到的发射谱及分析结果, 我们认为 $H'^2\Pi^-$ 能级的荧光发射主要通道为



$H'^2\Pi^-$ 能级荧光跃迁的另一个可能通道是直接跃迁到基态, 即



发出真空紫外(VUV)荧光($\lambda < 200 \text{ nm}$)。因为在我们采用 R972 型太阳盲光电倍增管(115~200 nm, 中心 140 nm)做 $H'^2\Pi^-$ 能级双光子激发谱时^[5], 发现光电倍增管外套的真空度对信号影响严重。这似乎说明 $H'^2\Pi^-$ 能级的荧光发射信号中含有较短波长的真空紫外光。

参 考 文 献

- 1 K. L. Wray, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **9**, 255(1969)
- 2 R. Gallusser, K. Dressler, *ZAMP*, **22**, 792(1971)
- 3 E. Miescher, *Can. J. Phys.*, **49**, 2350(1971)
- 4 E. Miescher, K. P. Huber, *International Review of Science: Physical Chemistry, Ser. 2, Vol. 3 Spectroscopy*, ed. D. A. Ramsay, Butterworths, London, 1976, 37
- 5 宗明成 *et al.*, *光学学报*, **11**, 250(1991)
- 6 K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecular*, Van Nostrand, New York, 1979, 466~480
- 7 B. W. Nicholls, *J. Res. NBS*, **68A**(5), 535(1984)