

$^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ ($J'=105$) Q 支激光 诱导荧光光谱及电偶极跃迁矩变化率研究

张立敏 魏计林

夏 宇 兴

(中国科学技术大学物理系)

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

用4415.6 Å CW 激光线获得了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=105)-X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=105)$ Q支激光诱导荧光(LIF)光谱。用最小二乘法拟合出了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $X^1\Sigma_g^+$ 态振动常数和 $C^1\Pi_u$ 态电子谱项值 T_e 。光谱分析表明 $C^1\Pi_u$ 态 $T_e=22968\text{ cm}^{-1}$ 是合适的。用 $^{39}\text{K}_2$ 分子 Morse 势计算了 ($v'=0, J'=105$) - ($v''=1\sim 10, J''=105$) 跃迁的 Franck-Condon 因子和跃迁强度, 强度计算值和激光诱导荧光光谱测量值之间有令人满意的符合, 进一步的 r 重心近似分析给出了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u\rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 电偶极跃迁矩 R_e 随核间距 r 的归一化变化率为 $-0.157\sim -0.168\text{ debye/\AA}$ ($4.22\text{ \AA} < r < 4.73\text{ \AA}$)。

关键词: 激光诱导荧光, 电偶极跃迁矩。

一、引 言

钾分子是被广泛研究的碱金属分子之一。早在 1931年 Loomis 和 Nusbaum^[1] 就研究了 $^{39}\text{K}_2$ 某些电子态的吸收谱。近年来, 激光诱导荧光光谱的出现促进和简化了 $^{39}\text{K}_2$ 及 $^{39}\text{K}^{41}\text{K}$ 分子某些电子态转振能级的研究。由于波长原因, 对 $^{39}\text{K}_2$ 、 $^{39}\text{K}^{41}\text{K}$ 分子 $A, B\rightarrow X$ 态跃迁的光谱研究较多^[2, 3, 12], 而对电子谱项值大的 $C^1\Pi_u$ 态 ($T_e=22970\text{ cm}^{-1}$) 到 X 态跃迁的研究较少; 1948年 Sinha^[4] 猜影可能存在一个 $C^1\Sigma_u^+$ (?) 态; 1960年 Robertson 等人^[5] 又用吸收光谱给出 $C^1\Pi_u$ 态转动常数; 1982年 Meiwes^[6] 用调谐激光和激光诱导荧光光谱研究了 $4200\sim 4400\text{ \AA}$ 波长区钾分子束 $C^1\Pi_u\rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 带的激发谱, 发现了 $C^3\Pi_u$ 态对 $C^1\Pi_u$ 态的微扰, 1983年 Ligare 等人^[7] 用 4579 \AA CW Ar^+ 激光观察到了 $C^1\Pi_u\rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁; 1987年 Milošević 等人^[8] 用 4579 \AA Ar^+ 单模激光线获得了 $C^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ 跃迁并给出了跃迁的转动量子数 J, v 。作者报道了 4415.6 \AA CW He-Cd^+ 激光激发的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53)\rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=0\sim 11, J''=52, 54)$ 的 R, P 支激光诱导荧光光谱^[9]; 本文报道用 4415.6 \AA 激光获得的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u\rightarrow X^1\Sigma_g^+(J'=105)$ Q 支激光诱导荧光光谱及相应的强度和电偶极跃迁矩变化率研究。

二、实验装置及结果

实验装置和文献[9]相同。 $^{39}\text{K}_2$ 分子是在加热区 30 cm 的直不锈钢热管炉中产生的, 用

10 Torr 左右 Ar 气作缓冲气体。热平衡时, 400°C 钾金属蒸气约含 9×10^{16} atom/cm³, 其中约有千分之几的钾分子^[10], 用 4415.6 Å CW He-Cd⁺ 激光器*作激发光源, 工作功率 30 mW。采用后向激发方案, 激光诱导荧光光谱由带斩波和锁相放大的、光谱分辨率 < 0.15 Å 的 GDM-1000 型双光栅单色仪分析, 用 Kr 灯进行波长定标(绝对波长误差小于 1 Å), 用钨带灯进行强度校正。

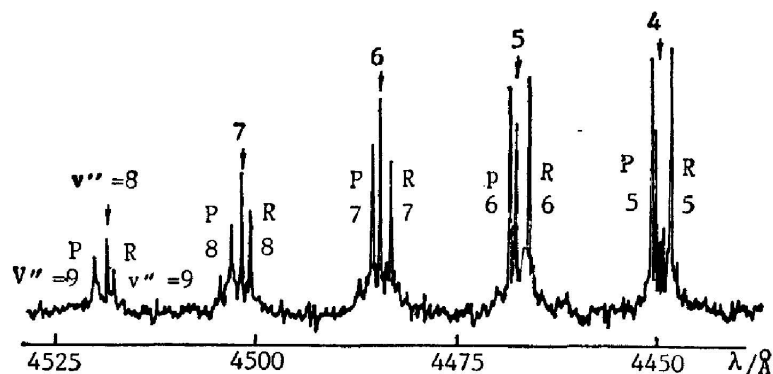


Fig. 1 Part of LIF spectrum of $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ for $^{39}\text{K}_2$ excited by 4415.63 Å CW laser. (Arrows point to the spectrum of Q-branch of $(v'=0, J'=105) - (v''=4\sim 8, J''=105)$)

Table 1 The wavelenghtes and intensities of $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ Q-branch LIF spectrum for $^{39}\text{K}_2$ dimer

$v'=0, J'=J''=105, \lambda_{\text{exc}}=4415.63\text{Å} (v''=2, J''=105 \rightarrow v'=0, J'=105)$				
v''	$\lambda_{\text{exp}}/\text{Å}$	$\lambda_{\text{cal}}/\text{Å}$	$\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{cal}}$	$I_{\text{exp}}/\text{rel. units}$
1	4398.5	4398.48	+0.02	6.8
2	4415.63	4415.71	-0.08	*
3	4432.9	4432.94	-0.04	25.1
4	4450.1	4450.16	-0.06	40.0
5	4467.4	4467.38	+0.02	36.2
6	4484.5	4484.59	-0.09	39.0
7	4501.6	4501.79	-0.19	25.8
8	4518.8	4518.98	-0.18	18.6
9	4536.0	4536.14	-0.14	9.7
10	4553.1	4553.29	-0.19	*

* laser line position (I_{exp} too weak).

图 1 给出了获得的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的部分激光诱导荧光光谱。图 1 中箭头所指的是 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=105) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=105)$ 的 Q 支序列, Q 支序列两边的是 $(v'=0, J'=53) \rightarrow (v''=0\sim 11, J''=52, 54)$ R、P 支序列^[9]。表 1 给出了 Q 支序列激光诱导荧光光谱波长及相应的谱线强度。表 1 中的波长计算值 λ_{cal} 是从文献 [5, 12] 中分子常数并取 $C^1\Pi_u$ 态的 $T_0 = 22968 \text{ cm}^{-1}$ 计算所得。

* 上海激光所生产的 HG-15 型 He-Cd⁺ 激光器。

三、光谱分析

对于 $^{39}\text{K}_2$ 这类较重的分子, 其 $O^1\Pi_u$ 态可由 Hund 情况 (a)、(b) 描述^[11]。由电子电偶极跃迁选择定则可知, 在吸收激光的跃迁中上、下电子态的转动量子数之差 $\Delta J = J' - J'' = 0$ 时, $O^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁将产生 Q 支单线序列发射谱。当 $\Delta J = \pm 1$ 时将产生 R、P 支双线序列。根据上述理论和激光诱导荧光光谱中反斯托克斯线的数目及强度分布包络, 利用现有的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u$ 和 $X^1\Sigma_g^+$ 态的分子常数^[5, 12], 可确定上、下能级的振、转量子数, 对激光诱导荧光光谱的分析表明: 双线荧光序列来自 $O^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=0 \sim 11, J''=52, 54)$ 的 R、P 支跃迁^[9]。由于 Q 支跃迁激光诱导荧光光谱的 J 量子数不能象 R-P 支那样可以由双线间距定出, 因而 Q 支量子数 (v, J) 的确定需要更细致的分析。

采用矩阵方法^[13]编制了计算分子转、振常数的最小二乘法拟合程序。所用的光谱分析公式和文献[9]相同。表 2 给出了利用表 1 波长值 λ_{exp} 和最小二乘法拟合程序拟合出的 $X^1\Sigma_g^+$ 态的振动常数和 $O^1\Pi_u$ 态的电子谱项值 T_e 。

Table 2 The vibrational constants of $X^1\Sigma_g^+$ and the electronic term T_e of $O^1\Pi_u$ for $^{39}\text{K}_2$ (in cm^{-1})

	This work	ref. [9]	ref. [12]	ref. [3]
ω_e^0	92.54 ± 0.25	92.43 ± 0.14	92.405...	92.021
$\omega_e^0 x_e^0$	$0.3909 \pm 0.86 \times 10^{-2}$	$0.3550 \pm 0.43 \times 10^{-2}$	0.3276...	0.2829
$\omega_e^0 y_e^0 \times 10^2$	$-0.1211 \pm 0.26 \times 10^{-2}$	$-0.1773 \pm 0.11 \times 10^{-2}$	-0.04185...	-0.02055
$T_e(O^1\Pi_u)$	22967.6 ± 0.6	22967.6 ± 0.4	22970[4]	

总的说来, 表 2 中拟合的常数值是令人满意的, 例如 $T_e(O^1\Pi_u)$ 、 ω_e^0 和文献[9]中相应的值在误差范围内符合很好, $\omega_e^0 x_e^0$ 和 $\omega_e^0 y_e^0$ 的绝对值和文献[9]稍有出入, 其原因有: (1) 光谱测量精度 ($< 0.15 \text{ \AA}$) 尚不够高; (2) 谱线数目较少 (仅 10 条); (3) (v, J) 不同的能级可能受到不同的微扰作用^[6]; 考虑到文献[3, 12]等拟合出的 $X^1\Sigma_g^+$ 转振常数都是取自 $B^1\Pi_u$ 、 $A^1\Sigma_g^+$ — $X^1\Sigma_g^+$ 跃迁, 而本文从 $O^1\Pi_u$ — $X^1\Sigma_g^+(J'=105)Q$ 支跃迁拟合出 $O^1\Pi_u$ 态的电子谱项值 T_e 和 $X^1\Sigma_g^+$ 态的振动常数有一定意义, 本文及文献[9]的拟合法和跃迁波长计算 (表 1) 表明, $O^1\Pi_u$ 态 T_e 取 22968 cm^{-1} 较 1948 年 Sinha 的文献[4]用吸收方法给出的 22970 cm^{-1} 更合适。

四、光谱强度和电偶极跃迁矩变化率计算

在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子波函数可以分为电子的和核的两个因子^[11], 发射光谱的带强度为

$$I \propto \nu^4 \bar{R}_e^2 q_{v'v''},$$

$$q_{v'v''} = \left\{ \left| \int \psi_{v'}(r) \psi_{v''}(r) dr \right|^2 = |\langle v' | v'' \rangle|^2, \right\} \quad (1)$$

式中 ν, \bar{R}_e 分别为跃迁波数和电偶极跃迁矩平均值, $q_{\nu\nu'}$ 为跃迁的 Franck-Condon 因子, r 为核间距, 上、下能级的波函数 $\psi_{\nu'}$ 、 $\psi_{\nu''}$ 可由薛定谔 (Schrödinger) 方程解出^[15]

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - U(r) - \frac{J(J+1)}{r^2} \right] \right\} \psi(r) = 0, \quad (2)$$

式中 $U(r)$ 为双原子分子势能曲线, E 、 ψ 分别为待求的能量本征值和本征波函数, 计算 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u$ 和 $X^1\Sigma_g^+$ 态的 Morse^[11] 势时采用文献 [5, 12] 给出的分子常数。采用 Numerov 积分方法求出 E 和 ψ 后, 再由 Simpson 积分求出归一化的 Franck-Condon 因子和相对光谱强度*。

图 2 给出了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u(v'=0, J'=105) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=105)$ Q 支跃迁的计算强度 $(I_{\text{cal}})_{\nu'\nu''}$ 和相应的激光诱导荧光光谱测量强度 $(I_{\text{exp}})_{\nu'\nu''}$, 其中强度计算值归一化到 $v''=6$ 处, 令人感兴趣的一个事实是 $J'=$

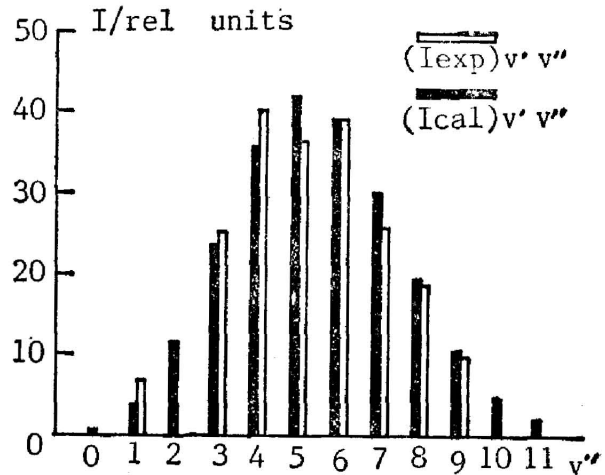


Fig. 2 Computed intensities and experimental intensities of $O^1\Pi_u(v'=0, J'=105) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=105)$ Q -branch transitions for dimer $^{39}\text{K}_2$

$J''=105$ 的 Q 支激光诱导荧光光谱的 $v''=5$ 处强度有一个凹陷**。(几次测量都是如此), 目前尚不能给这种凹陷以物理解释。

从图 2 可以看到理论计算强度和实验测量强度有令人满意的符合。这就证明了本文对激光诱导荧光 Q 支光谱的转振量子数的赋值是恰当的, 更细致的分析表明, $^{39}\text{K}_2$ 分子的 $(I_{\text{exp}}/I_{\text{cal}})$ 比值随核间距 r 有一定变化, 这反映了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ 电偶极跃迁矩 $R_e(r)$ 是核间距 r 的函数。

分析 $R_e(r)$ 的有效方法之一是 r 重心近似 (r -centroid approximation)^[14], 由此理论可以推导出

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{\frac{(I_{\text{exp}})_{\nu'\nu''}}{(I_{\text{cal}})_{\nu'\nu''}} \propto \frac{R_e(\bar{r}_{\nu'\nu''})}{R_0} = 1 + \frac{\alpha}{R_0} \bar{r}_{\nu'\nu''}, \\ \bar{r}_{\nu'\nu''} = \langle v' | r | v'' \rangle / \langle v' | v'' \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 α, R_0 为与电偶极跃迁矩有关的常数, R_0 的确定有赖于上能级辐射寿命的测量, 我们数值计算了 $\bar{r}_{\nu'\nu''}$, 按 (3) 式用最小二乘法拟合出的结果是: $(\alpha/R_0) = -0.168 \text{ debye}/\text{\AA}$ ($4.28 \text{ \AA} < r < 4.73 \text{ \AA}$), 相关系数 $r_0 = 0.75$, 这个值和文献 [9] 中用 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=52, 54)$ 跃迁拟合出的结果 $(\alpha/R_0) = -0.157 \text{ debye}/\text{\AA}$ ($4.22 \text{ \AA} < r < 4.71 \text{ \AA}$) 很接近。由此得到 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的电偶极跃迁矩 R_e 随核间距 r 的归一化变化率为

$$(\alpha/R_0) = -0.157 \sim -0.168 \text{ debye}/\text{\AA}, \quad (4.22 \text{ \AA} < r < 4.73 \text{ \AA}) \quad (4)$$

* 计算是在 Altos 计算机上完成的。

** 而 $v''=5$ 恰好对应计算强度的极大值。在 $(J'=53 \rightarrow J''=52, 54)$ 的 R, P 支激光诱导荧光光谱中 $v''=5$ 对应的强度极大值处没有这种凹陷^[9]。

在相应的 r 范围内, 这个结果和 Tango 与 Zare^[2] 的 1970 年理论计算的 $^1\Pi_u-^1\Sigma_g^+$ 电偶极跃迁矩变化趋势相符合。

五、结 论

用 4415.6 \AA CW He-Cd 激光能有效激发 $^{89}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+(J'=105)Q$ 支激光诱导荧光光谱, 使用最小二乘法拟合出的 $X^1\Sigma_g^+$ 态振动常数和 $O^1\Pi_u$ 态 T_0 值与文献[9]用 R, P 支($J'=53$)激光诱导荧光光谱拟合的值相一致。光谱分析表明: $O^1\Pi_u$ 态的 $T_0=22968 \text{ cm}^{-1}$ 是合适的。用 $^{89}\text{K}_2$ 分子 Morse 势计算的 $O^1\Pi_u(v'=0, J'=105) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 10, J''=105)$ 跃迁强度和激光诱导荧光光谱测量强度有令人满意的符合。更进一步的 r 重心近似分析给出了 $O^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 电偶极跃迁矩 R_0 随核间距 r 的归一化变化率是 $(\alpha/R_0) = -0.157 \sim -0.168 \text{ debye/\AA}$ ($4.22 \text{ \AA} < r < 4.73 \text{ \AA}$)。本文结果对 $^{89}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u$ 态的能级信息和跃迁机理研究是有益的。

参 考 文 献

- [1] F. W. Loomis, R. E. Nussbaum; *Phys. Rev.*, 1931, **38**, No. 12 (Dec), 2153.
- [2] W. J. Tango, R. N. Zare; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 8 (Oct), 3094.
- [3] W. J. Tango, J. K. Link and R. N. Zare; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 10 (Nov), 4264.
- [4] S. P. Sinha; *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, No. 5 (May), 436.
- [5] E. W. Robertson, R. F. Barrow; *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 329.
- [6] K. H. Meiwes, F. Engelke; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **85**, No. 4 (Jan), 409.
- [7] M. Ligare, S. Schaefer, J. Huennekens and W. Happer; *Opt. Comm.*, 1983, **48**, No. 1 (Nov), 39.
- [8] S. Milošević, P. Kowalczyk, G. Pichler; *J. Phys.*, 1987, **B20**, No. 10 (May), 2231.
- [9] 张立敏, 魏计林, 高成岳, 李银妹, 夏宇兴;《化学物理》, 1989, (待发表)。
- [10] M. Lapp, L. P. Harris; *J. Quant. Spectry. & Radiative Transfer*, 1966, **6**, No. 2 (Mar/Apr), 169.
- [11] G. Herzberg; *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, 3rd Printing, 1953.
- [12] A. J. Ross, P. Crozet, J. d'Incan and G. Effantin; *J. Phys.*, 1986, **B19**, No. 1 (Jul), L145.
- [13] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf and R. N. Zare; *J. Mol. Spectro.* 1977, **67**, No. 1 (Sep), 132.
- [14] R. W. Nicholls; *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **99**, No. 1 (Jan), 181.
- [15] J. Pfaff, M. Stock and D. Zevgolts; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, Vol. **65**, No. 2 (Aug), 310.
- [16] A. C. Allison; *Compu. Phys. Comm.* 1969, **1**, No. 1 (Jul), 21.

LIF spectrum of Q-branch ($J' = 105$) and changing ratio of
electronic dipole transition moment of
 $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ for dimer $^{39}\text{K}_2$

ZHANG LIMIN, WEI JILIN

(Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei)

XIA YUXING

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

(Received 14 September 1988; revised 2 December 1988)

Abstract

The laser-induced fluorescence (LIF) spectrum of Q-branch of $C^1\Pi_u$ ($v' = 0, J' = 105$) — $X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 1 \sim 10, J'' = 105$) for dimer $^{39}\text{K}_2$ excited by 4415.6 Å CW He-Od laser was reported. The vibrational constants of $X^1\Sigma_g^+$ and the T_e value of $C^1\Pi_u$ for $^{39}\text{K}_2$ were obtained by least-square fitting. The spectrum analysis showed that the $T_e = 22968 \text{ cm}^{-1}$ of $C^1\Pi_u$ for $^{39}\text{K}_2$ was suitable. The Franck-Condon factors of the ($v' = 0, J' = 105$) — ($v'' = 1 \sim 10, J'' = 105$) transitions for dimer $^{39}\text{K}_2$ were computed by using Morse potentials. The agreement between the computed intensities and the experimental ones was satisfactory. The analysis of r -centroid approximation showed that the changing ratio of the electronic dipole transition moment R_e for dimer $^{39}\text{K}_2$ was $0.157 \sim 0.168 \text{ debye/Å}$ ($4.22 \text{ Å} < r < 4.73 \text{ Å}$).

Key words: laser-induced fluorescence; electronic dipole transition moment.