

双光子激发 NO 分子里德伯态 $H^2\Pi^-$ 的光谱研究*

宗明成** 张培林 赵朔嫣 马玉蓉
(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

提 要

本文采用激光双光子激发的方法对 NO 分子的里德伯态 $H^2\Pi^-(v=1, 2)$ 进行了研究, 得到了该能级的光谱常数; 观测到了 $H^2\Pi^-$ 与非里德伯态 $B^2\Pi$ 之间的相互作用现象, 并计算出了相应的转动能级位移; 研究了 $H^2\Pi^-$ 能级的主要荧光跃迁通道。

关键词: NO 分子, 里德伯态, 双光子激发。

一、引 言

在分子光谱的研究中, 里德伯态一直是重要的研究对象。它们的能级位置比较高, 经常出现能级相互作用。这就使得对分子里德伯态的研究比较困难, 已知的信息也就少。激光双光子激发是研究分子高激发态的一种有效手段。此时, 分子的激光感生荧光与激光通常处在不同的波段, 这样就可以很容易地将荧光与激光分开, 获得较高的信噪比。

对 NO 分子的早期光谱研究工作主要是在六、七十年代由 Miescher、Huber 及其合作完成的^[1, 2]。后来人们采用激光光谱技术对 NO 分子进行了新的研究^[3~7]。尤其是采用非线性光学的方法获得了相干真空紫外光源后, 对 NO 分子的一些高激发态 $B^2\Delta$, $E^2\Sigma^+$, $M^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$, $N^2\Delta$ 等进行了研究^[8, 9]。但是, 关于 NO 分子高激发里德伯态的资料仍然十分缺乏。

本文报道采用激光双光子激发的方法对 NO 分子里德伯态 $H^2\Pi^-(v=1, 2)$ 进行的详细研究。(1)通过对 $H^2\Pi^-(v'=1, 2)-X^2\Pi(v''=0)$ 双光子激发谱的转动谱线标识, 计算出了 $H^2\Pi^-$ 能级的光谱常数。(2)观测到了由于 $H^2\Pi^-$ 能级与非里德伯态 $B^2\Pi$ 之间相互作用引起的谱线位移, 并计算得到了相应转动能级的能量位移。其中关于 $H^2\Pi^-(v=1) \sim B^2\Pi_{3/2}(v=24)$; $H^2\Pi^-(v=2) \sim B^2\Pi_{1/2}(v=27)$, $B^2\Pi_{3/2}(v=28)$ 能级之间相互作用的研究结果尚属首次报道。(3)采用激光激发研究了 $H^2\Pi^-(v=1, 2)$ 能级的荧光发射谱, 基本搞清了该能级的荧光发射跃迁通道。

二、实验装置

双光子激发 NO 分子的激发谱和发射谱的实验装置如图 1 所示。光源采用 Quantel 公

收稿日期: 1990年5月8日; 收到修改稿日期: 1990年9月10日

* 本工作得到国家自然科学基金的资助。

** 现在北京北方交通大学物理系工作。

司的倍频 Nd:YAG 激光器泵浦不同的染料,再经倍频之后获得相应波段的紫外激光。由石

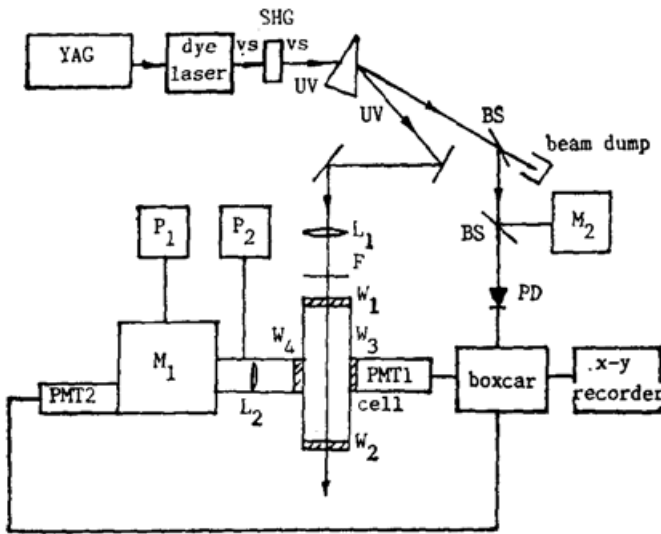


Fig. 1 Experimental apparatus for NO two-photon excitation

L_1 —quartz lens ($f=400$ mm); F —UV filter; W_1, W_2 —quartz windows; W_3, W_4 — MgF_2 windows; L_2 — MgF_2 lens ($f=50$ mm); M_1, M_2 —monochromators; BS—beam splitters; PD—photodiode; P_1, P_2 —pump systems.

BOXCAR (PAR162/165) 处理后送 X-Y 记录仪记录。

英透镜 L_1 聚焦到样品池中对 NO 分子进行双光子激发。在做双光子激发谱时, NO 分子的侧向荧光由直接接到样品池上的光电倍增管 PMT1 监测。在做 NO 分子荧光发射谱时,侧向荧光经 MgF_2 透镜 L_2 收集到单色仪 M_1 中分光,由光电倍增管 PMT2 接受。做真空紫外、紫外波段的荧光谱检测时,选用 CsTe 阴极光电倍增管 R1080 (115~32 nm)。此时,荧光收集系统及单色仪可采用分子筛吸附泵系统 P_1, P_2 抽真空;光电倍增管外套抽真空后充 Ar 气保护。做红外荧光发射谱时,对 Ag-O-Cs 阴极光电倍增管 R7102 冷却,为避免空气中汞蒸汽凝结到窗片上,采用了吹 N_2 气保护技术。光电倍增管接收到的信号经

三、 $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) 能级的双光子激发谱及分析

NO 分子的 $H'^2\Pi^-$ 能级是由 $3d\pi$ 电子产生的,在图 2 中画出了 NO 分子部分能级的势能曲线。NO 分子的 $3d$ 电子的 σ 和 π 组元形成的电子态 $H^2\Sigma^+$ 和 $H'^2\Pi$ 彼此靠得很近,它们之间存在很强的相互作用^[10,11],结果使得 $H'^2\Pi$ 能级的 A 分裂相当大,分裂的两个组元标记为 $H'^2\Pi^+$ 和 $H'^2\Pi^-$ 。根据这些能级及基态 $X^2\Pi$ 的波函数^[12],再考虑双光子跃迁选择定则, $H'^2\Pi^- - X^2\Pi$ 双光子激发的几率要比 $H'^2\Pi^+, H^2\Sigma^+$ 能级的几率大得多。在实验中,很容易测量到 $H'^2\Pi^-$ 能级的较强信号。

1. 测量到的双光子激发谱及光谱常数计算

在测量 NO 分子 $H'^2\Pi^-$ 能级的双光子激发谱时,既可以监测红外荧光,也可以监测紫外荧光,两者的结果是一致的。图 3 是用 Ag-O-Cs 阴极光电倍增管(R7102)加适当的红外滤光片监测 NO 分子的红外荧光,在激光波长为 3060~3082 Å 范围内测量到的 $H'^2\Pi^- - X^2\Pi(1, 0)$ 双光子激发谱。该谱包括十一个转动支,涉及到 $H'^2\Pi^- (v=1)$

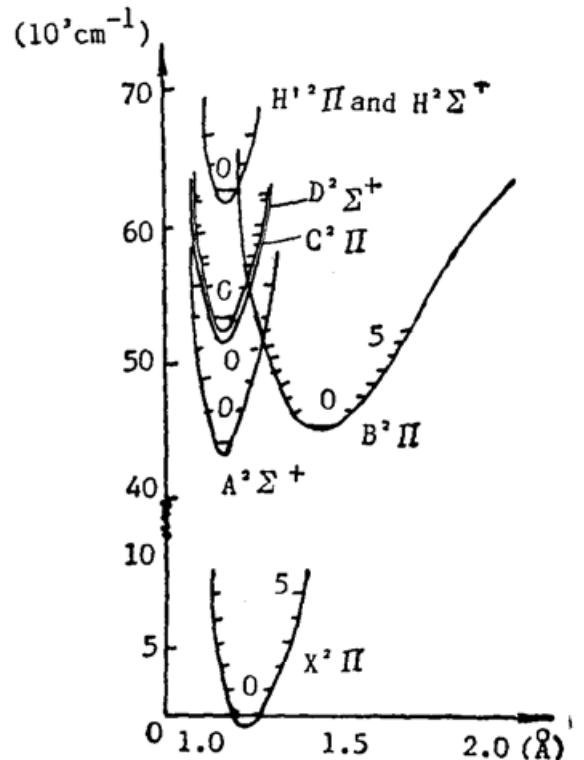


Fig. 2 Selected set of potential-energy curves of the NO molecule

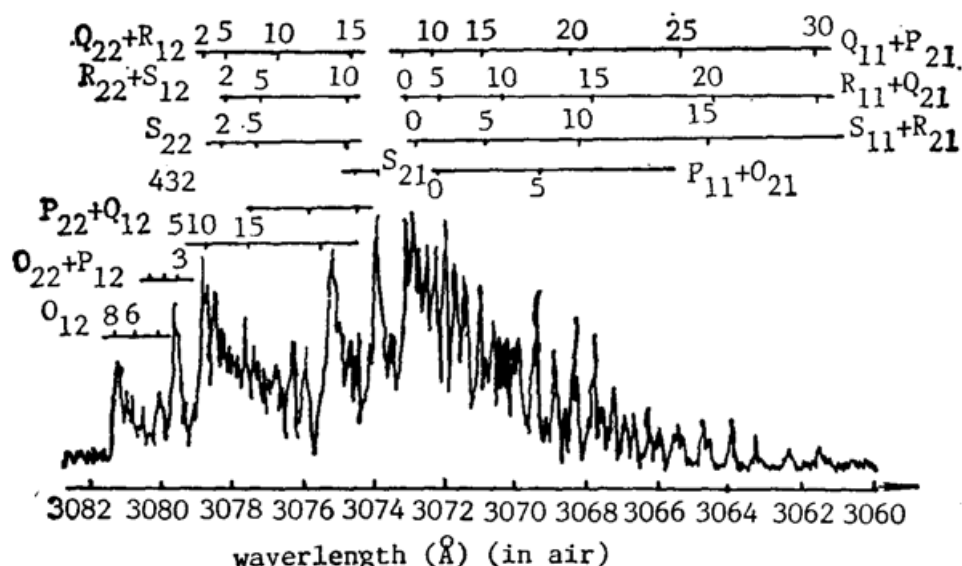


Fig. 3 $H^2\Pi-X^2\Pi(1, 0)$ two-photon excitation spectrum ($P_{No}=5.7$ Torr, “.”—perturbed lines)

$N=1\sim 30$ 转动能级。图 4 是用 CsI 阴极的太阳盲光电倍增管 R972($\lambda < 200$ nm) 监测荧光

信号, 在激光波长为 $2962.5\sim 2975.0$ Å 范围内测到的 $H^2\Pi-X^2\Pi(2, 0)$ 双光子激发谱, 共观测到八个转动支及 $P_{11}+O_{21}$ 的带头, 含包 $H^2\Pi^-(v=2)N=1\sim 22$ 转动能级。由于一些转动支的强度太弱, 所以没有测到双光子激发谱应该包含的 12 个转动支的全部转动支。

在表 1 和表 2 中, 分别列出了 $H^2\Pi^-(v=1, 2)$ 能级激发谱的转动谱线在空气中的双光子激发波长 λ_{air} (Å) 及该谱线对应的上下转动能级的间距 ΔT (cm^{-1}) (等于激发光真空波数的两倍)。

根据这些数据计算出了 $H^2\Pi^-(v=1, 2)$ 转动能级的能量, 列在表 3 和表 4

中。用最小二乘法拟合出的 $H^2\Pi^-$ 能级的光谱常数见表 5。

2. 能级相互作用

仔细分析 $H^2\Pi^-(v'=1, 2)-X^2\Pi(v''=0)$ 双光子激发谱(图 3 和图 4), 发现其中的一些转动谱线发生了明显的位移, 这说明可能存在能级相互作用。并且在图 3 所示的 $H^2\Pi^-(v=1)$ 双光子激发谱中, 每个转动支最多只有两条谱线位移, 如 $R_{11}+Q_{21}$ (4), $R_{11}+Q_{21}$ (18) 和 $S_{11}+R_{21}$ (3)、 $S_{11}+R_{21}$ (17) 等。而在图 4 的 $H^2\Pi^-(v=2)$ 双光子激发谱中, 一个转动支可以有许多条转动谱线发生位移, 如 $Q_{11}+P_{21}$ 支中 $N''=14\sim 22$ 的谱线程度不同地都有所位移。这表明可能存在两种不同形式的能级相互作用情况。

经过理论分析及计算后, 发现 $H^2\Pi^-(v'=1, 2)-X^2\Pi(v''=0)$ 双光子激发谱中的谱线位移是由于里德伯态 $H^2\Pi^-(v=1)$ 与非里德伯态 $B^2\Pi_{1/2}(v=23)$ 、 $B^2\Pi_{3/2}(v=24)$; $H^2\Pi^-(v=2)$ 与 $B^2\Pi_{1/2}(v=27)$ 、 $B^2\Pi_{3/2}(v=28)$ 相互作用造成的。根据前面计算出的 $H^2\Pi^-(v=$

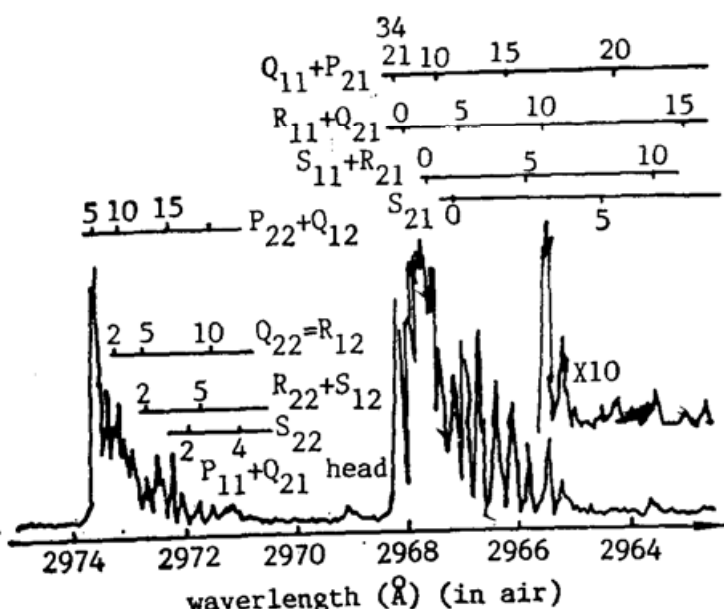


Fig. 4 $H^2\Pi-X^2\Pi(2, 0)$ two-photon excitation spectrum ($P_{No}=5.7$ Torr, “.”—perturbed lines)

Table 1 $H^2\Pi^- - X^2\Pi(1, 0)$ two-photon excitation spectrum

| N ($J-0.5$) | S_{21} | | $S_{11}+R_{21}$ | | $R_{11}+Q_{21}$ | | $Q_{11}+P_{21}$ | | $P_{11}+O_{21}$ | |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ |
| 0 | 3072.26 | 65080.8 | 3072.82 | 65069.0 | 3073.23 | 65060.2 | | | | |
| 1 | 3071.77 | 65091.2 | 3072.56 | 65074.4 | 3073.09 | 65063.2 | 3073.45 | 65055.6 | | |
| 2 | 3071.11 | 65105.1 | 3072.20 | 65082.0 | 3072.93 | 65066.6 | 3073.57 | 65053.1 | 3073.89 | 65046.2 |
| 3 | 3070.67 | 65111.4 | 3071.66 | 65093.4 | 3072.69 | 65071.7 | 3073.57 | 65053.1 | 3073.97 | 65044.6 |
| 4 | 3070.10 | 65126.5 | 3071.37 | 65099.6 | 3072.32 | 65079.6 | 3073.46 | 65055.6 | 3074.15 | 65040.8 |
| 5 | 3069.42 | 65140.9 | 3070.89 | 65109.7 | 3072.26 | 65080.8 | 3073.23 | 65060.2 | 3074.24 | 65038.8 |
| 6 | 3068.78 | 65154.6 | 3070.46 | 65109.0 | 3071.97 | 65087.0 | 3073.23 | 65060.2 | 3074.24 | 65038.8 |
| 7 | 3068.02 | 65170.6 | 3069.88 | 65131.2 | 3071.65 | 65093.7 | 3073.09 | 65063.2 | 3074.45 | 65034.4 |
| 8 | 3067.30 | 65185.9 | 3069.42 | 65140.9 | 3071.29 | 65101.3 | 3072.93 | 65066.6 | 3074.51 | 65033.1 |
| 9 | 3066.61 | 65200.6 | 3068.84 | 65153.2 | 3070.89 | 65109.7 | 3072.69 | 65071.7 | | |
| 10 | | | 3068.20 | 65166.8 | 3070.46 | 65119.0 | 3072.49 | 65075.8 | | |
| 11 | | | 3067.56 | 65180.4 | 3070.00 | 65128.6 | 3072.26 | 65080.8 | | |
| 12 | | | 3066.94 | 65193.6 | 3069.54 | 65138.4 | 3072.01 | 65086.0 | | |
| 13 | | | 3066.26 | 65208.2 | 3069.09 | 65148.0 | 3071.71 | 65092.5 | | |
| 14 | | | 3065.43 | 65225.8 | 3068.56 | 65159.2 | 3071.35 | 65100.0 | | |
| 15 | | | 3064.70 | 65241.2 | 3067.93 | 65172.7 | 3071.04 | 65106.7 | | |
| 16 | | | 3063.97 | 65256.9 | 3067.40 | 65183.9 | 3070.61 | 65115.7 | | |
| 17 | | | 3063.11 | 65275.1 | 3066.75 | 65197.6 | 3070.12 | 65126.1 | | |
| 18 | | | 3062.32 | 65292.1 | 3065.93 | 65215.2 | 3069.64 | 65136.4 | | |
| 19 | | | 3061.53 | 65308.9 | 3065.43 | 65225.8 | 3068.96 | 65150.7 | | |
| 20 | | | | | 3064.54 | 65244.8 | 3068.56 | 65159.2 | | |
| 21 | | | | | 3063.96 | 65256.9 | 3068.20 | 65116.8 | | |
| 22 | | | | | 3063.17 | 65273.8 | 3067.56 | 65180.4 | | |
| 23 | | | | | 3062.32 | 65292.1 | 3066.88 | 65194.9 | | |
| 24 | | | | | 3061.53 | 65308.9 | 3066.26 | 65208.2 | | |
| 25 | | | | | | | 3065.56 | 65223.1 | | |
| 26 | | | | | | | 3064.77 | 65239.8 | | |
| 27 | | | | | | | 3064.03 | 65255.6 | | |
| 28 | | | | | | | 3063.35 | 65270.0 | | |
| 29 | | | | | | | 3062.50 | 65288.1 | | |
| 30 | | | | | | | 3061.65 | 65306.2 | | |

(continued)

| N (J+0.5) | S_{22} | | $R_{22}+S_{12}$ | | $Q_{22}+R_{12}$ | | $P_{22}+Q_{12}$ | | $O_{22}+P_{12}$ | | O_{12} | |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ |
| 2 | 3077.50 | 64969.9 | 3078.23 | 64954.5 | 3078.78 | 64942.9 | 3079.10 | 64936.1 | | | | |
| 3 | 3076.75 | 64985.7 | 3077.85 | 64962.5 | 3078.64 | 64945.8 | 3079.21 | 64933.8 | 3079.58 | 64926.1 | | |
| 4 | 3076.34 | 64994.4 | 3077.33 | 64973.5 | 3078.45 | 64949.9 | 3079.21 | 64933.8 | 3079.73 | 64923.0 | 3080.06 | 64915.9 |
| 5 | 3075.80 | 65005.8 | 3077.14 | 65977.5 | 3078.05 | 64958.3 | 3079.10 | 64936.1 | 3079.94 | 64918.4 | 3080.45 | 64907.7 |
| 6 | 3075.14 | 65019.9 | 3076.70 | 64986.9 | 3077.98 | 64959.9 | 3079.00 | 64938.2 | 3080.00 | 64917.2 | 3080.80 | 64900.4 |
| 7 | 3074.45 | 65024.4 | 3076.17 | 64998.0 | 3077.68 | 64966.2 | 3079.06 | 64937.0 | 3080.00 | 64917.2 | 3081.05 | 64895.0 |
| 8 | | | 3075.76 | 65006.8 | 3077.40 | 64972.0 | 3078.90 | 64940.4 | 3080.25 | 64912.0 | 3081.22 | 64891.5 |
| 9 | | | 3075.20 | 65018.5 | 3077.15 | 64977.3 | 3078.78 | 64942.9 | | | | |
| 10 | | | 3074.70 | 65029.2 | 3076.75 | 64985.7 | 3078.69 | 64944.8 | | | | |
| 11 | | | | | 3076.41 | 64993.0 | 3078.45 | 64949.9 | | | | |
| 12 | | | | | 3076.00 | 65001.6 | 3078.30 | 64953.1 | | | | |
| 13 | | | | | 3075.60 | 65010.0 | 3078.05 | 64958.3 | | | | |
| 14 | | | | | 3075.14 | 65019.9 | 3077.78 | 64964.1 | | | | |
| 15 | | | | | 3074.70 | 65029.2 | 3077.55 | 64968.8 | | | | |
| 16 | | | | | | | 3077.20 | 64976.3 | | | | |
| 17 | | | | | | | 3076.89 | 64982.8 | | | | |
| 18 | | | | | | | 3076.47 | 64991.8 | | | | |
| 19 | | | | | | | 3076.17 | 64998.0 | | | | |
| 20 | | | | | | | 3075.50 | 65012.1 | | | | |
| 21 | | | | | | | 3075.25 | 65017.4 | | | | |
| 22 | | | | | | | 3074.76 | 65027.9 | | | | |

Table 2 $H^{12}\Pi-X^2\Pi(2, 0)$ two-photon excitation spectrum

| N (J-0.5) | S_{21} | | $S_{11}+R_{21}$ | | $S_{11}+Q_{21}$ | | $Q_{11}+P_{21}$ | |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ |
| 0 | 2967.12 | 67386.8 | 2967.61 | 67375.8 | 2967.92 | 67368.8 | | |
| 1 | 2966.62 | 67398.3 | 2967.34 | 67381.9 | 2967.76 | 67372.3 | 2968.15 | 67363.5 |
| 2 | 2966.09 | 67410.2 | 2966.97 | 67390.4 | 2967.65 | 67374.9 | 2968.17 | 67363.0 |
| 3 | 2965.53 | 67423.0 | 2966.62 | 67398.3 | 2967.50 | 67378.2 | 2968.16 | 67363.2 |
| 4 | 2964.99 | 67435.4 | 2966.15 | 67408.9 | 2967.28 | 67383.3 | 2968.15 | 67363.5 |
| 5 | 2964.48 | 67446.8 | 2965.82 | 67416.4 | 2966.97 | 67390.4 | 2968.09 | 67364.8 |
| 6 | 2963.84 | 67461.4 | 2965.41 | 67425.8 | 2966.70 | 67396.5 | 2967.98 | 67367.4 |
| 7 | 2963.22 | 67475.5 | 2964.97 | 67435.8 | 2966.46 | 67401.8 | 2967.88 | 67369.7 |
| 8 | 2962.58 | 67490.1 | 2964.48 | 67446.8 | 2966.13 | 67409.3 | 2967.75 | 67372.5 |
| 9 | | | 2963.98 | 67458.3 | 2965.82 | 67416.4 | 2967.57 | 67376.7 |
| 10 | | | 2963.51 | 67468.9 | 2965.47 | 67424.3 | 2967.39 | 67380.7 |
| 11 | | | | | 2965.10 | 67432.7 | 2967.18 | 67385.5 |
| 12 | | | | | 2964.72 | 67441.5 | 2966.97 | 67390.4 |
| 13 | | | | | 2964.21 | 67453.0 | 2960.70 | 67396.5 |
| 14 | | | | | 2963.98 | 67458.3 | 2766.40 | 67403.2 |
| 15 | | | | | 2962.97 | 67481.3 | 2966.09 | 67410.2 |
| 16 | | | | | 2962.62 | 67489.3 | 2965.49 | 7422.9 |
| 17 | | | | | | | 2965.20 | 67430.5 |
| 18 | | | | | | | 2964.84 | 67438.8 |
| 19 | | | | | | | 2964.52 | 67445.9 |
| 20 | | | | | | | 2964.21 | 67453.0 |
| 21 | | | | | | | 2963.34 | 67472.9 |
| 22 | | | | | | | 2962.97 | 67481.2 |

(continued)

| N ($J+0.5$) | S_{22} | | $R_{22}+S_{12}$ | | $Q_{22}+R_{12}$ | | $P_{22}+Q_{12}$ | |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{air}}(\text{\AA})$ | $\Delta T(\text{cm}^{-1})$ |
| 2 | 2971.95 | 67277.3 | 2972.69 | 67260.6 | 2973.18 | 67249.6 | 2973.53 | 67241.6 |
| 3 | 2971.51 | 67287.4 | 2972.36 | 67268.0 | 2973.06 | 67252.2 | 2973.57 | 67240.8 |
| 4 | 2971.00 | 67298.8 | 2972.03 | 67275.5 | 2972.85 | 67257.1 | 2973.60 | 67240.0 |
| 5 | | | 2971.70 | 67283.0 | 2972.69 | 67260.6 | 2973.57 | 67240.8 |
| 6 | | | 2971.26 | 67293.1 | 2972.50 | 67265.0 | 2973.53 | 67241.6 |
| 7 | | | 2970.91 | 67300.9 | 2972.25 | 67270.6 | 2973.42 | 67244.1 |
| 8 | | | | | 2972.03 | 67275.5 | 2973.37 | 67245.2 |
| 9 | | | | | 2971.74 | 67282.1 | 2973.26 | 67247.0 |
| 10 | | | | | 2971.47 | 67288.3 | 2973.18 | 67249.6 |
| 11 | | | | | 2971.12 | 67296.1 | 2973.06 | 67252.2 |
| 12 | | | | | | | 2972.85 | 67257.1 |
| 13 | | | | | | | 2972.69 | 67260.6 |
| 14 | | | | | | | 2972.50 | 67265.0 |
| 15 | | | | | | | 2972.25 | 67270.6 |
| 16 | | | | | | | 2972.07 | 67275.5 |
| 17 | | | | | | | 2971.51 | 67287.4 |
| 18 | | | | | | | 2971.26 | 67293.1 |
| 19 | | | | | | | 2971.02 | 67298.4 |

Table 3 $H'^2\Pi^-(v=1)$ rotational energy levels [above $X^2\Pi_{1/2}(v=0, J=0.5)$]

| | | | | | | | | | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 65060.4 | 65068.1 | 65079.6 | 65096.1 | 65118.8 | 65139.3 | 65167.2 | 65199.3 | 65235.0 |
| N | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 65274.9 | 65318.3 | 65365.9 | 65417.5 | 65427.6 | 65532.0 | 65596.3 | 65664.0 | 65735.0 |
| N | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 65813.9 | 65890.4 | 65973.4 | 66059.5 | 66151.7 | 66247.3 | 66346.4 | 66450.7 | 66558.1 |
| N | 28 | 29 | 30 | | | | | | |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 66667.3 | 66783.5 | 66903.1 | | | | | | |

Table 4 $H'^2\Pi^-$ ($v=2$) rotational energy levels [above $X^2\Pi_{1/2}$ ($v=0, J=0.5$)]

| | | | | | | | | | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 67367.4 | 67375.6 | 67386.7 | 67402.7 | 67422.2 | 67446.4 | 67474.1 | 67504.7 | 67540.5 |
| N | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 67579.4 | 67622.7 | 67669.2 | 67720.1 | 67775.6 | 67831.3 | 67902.8 | 67967.2 | 68035.9 |
| N | 19 | 20 | 21 | 22 | | | | | |
| $T(\text{cm}^{-1})$ | 8109.6 | 68184.9 | 68276.3 | 68359.4 | | | | | |

Table 5 Molecular constants of $H'^2\Pi^-$ state of NO

| v | $T_0(\text{cm}^{-1})$ | $B_v(\text{cm}^{-1})$ | $\Delta G(\text{cm}^{-1})$ | $B_e, \alpha_e(\text{cm}^{-1}), r_e(\text{\AA})$ |
|-----|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|--|
| 1 | 65057.0 ± 0.3 | 1.984 ± 0.002 [this paper] | 2306.5 | $B_e = 2.014 \pm 0.006$ [this paper] |
| | 65056.1 | 1.984 [2] | | $= 2.015$ [2] |
| | 65060.2 | 1.983 [11] | | $= 2.014$ [11] |
| 2 | 67363.5 ± 0.3 | 1.964 ± 0.003 [this paper] | | $\alpha_e = 0.020 \pm 0.004$ [this paper] |
| | 67362.8 | 1.963 [2] | | $= 0.021$ [2] |
| | 67366.6 | 1.96 [11] | | $= 0.020$ [11] |
| | | | | $r_e = 1.059 \pm 0.001$ [this paper] |
| | | | | $= 1.058$ [2] |

Note: To above $X^2\Pi_{1/2}(v=0, J=0.5)$.

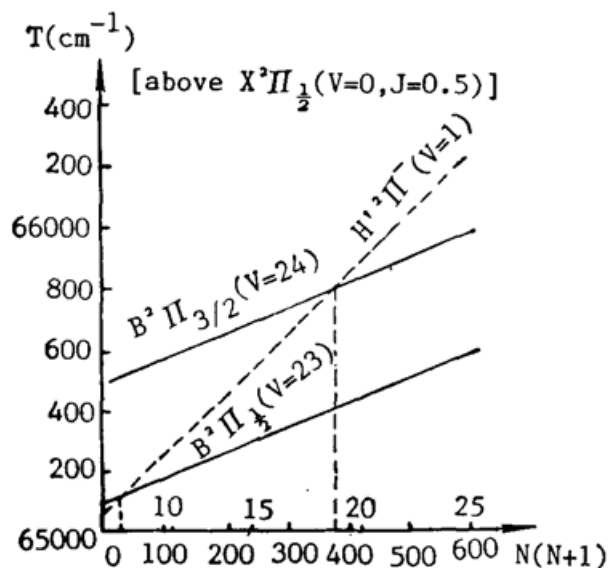


Fig. 5 Total energy curves of the crossing levels $H'^2\Pi^-$ ($v=1$), $B^2\Pi_{1/2}$ ($v=23$) and $B^2\Pi_{3/2}$ ($v=24$) of NO

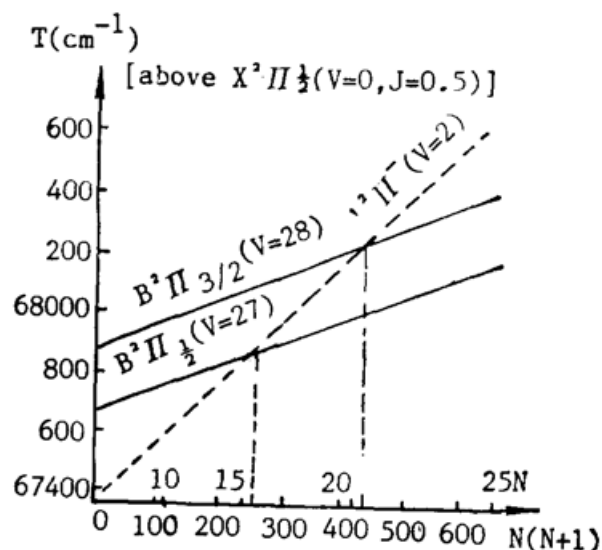


Fig. 6. Total energy curves of the crossing levels $H'^2\Pi^-$ ($v=2$), $B^2\Pi_{1/2}$ ($v=27$) and $B^2\Pi_{3/2}$ ($v=28$) of NO

1, 2) 的光谱常数及 $B^2\Pi$ 的光谱常数^[2], 计算出了这些能级在理论上未受微扰作用时的转动能量, 并画出了它们随 $N(N+1)$ 变化的关系曲线(见图 5 和图 6)。从图 5 可以看出, $H'^2\Pi^-$ ($v=1$) 与 $B^2\Pi_{1/2}$ ($v=23$)、 $B^2\Pi_{3/2}$ ($v=24$) 能级分别在量子数 $N=5$ 和 19 处相交。根据微扰选择定则, 它们将分别在 $N=5$ 和 19 处发生相互作用, 引起转动能级位移。而在图 6 中, $H'^2\Pi^-$ ($v=2$) 与 $B^2\Pi_{1/2}$ ($v=27$)、 $B^2\Pi_{3/2}$ ($v=28$) 能级分别在 $N=15 \sim 16$ 和 $N=20 \sim 21$ 之间相交。这就是说, 它们之间有好几对转动能级都靠得很近, 存在强的相互作用, 并引起相应转动能级位移。这一点与 $H'^2\Pi^-$ ($v=1$) 和 $B^2\Pi$ 之间相互作用情况不同。

用表 3 和表 4 中 $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) 转动能量的实验值 T 减去根据光谱常数计算出的没

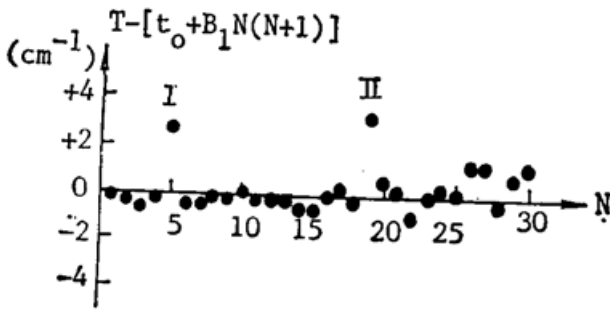


Fig. 7 Shifts of $H'^2\Pi^-(v=1)$ rotational levels caused by the interactions between $H'^2\Pi^-(v=1)$ and $B^2\pi_{1/2}(v=23)$, $B^2\Pi_{3/2}(v=24)$ levels point I ($N=5$): $H'^2\Pi^-(v=1) \sim B^2\Pi_{1/2}(v=23)$ interaction; point II ($N=19$): $H'^2\Pi^-(v=1) \sim B^2\Pi_{3/2}(v=24)$ interaction.

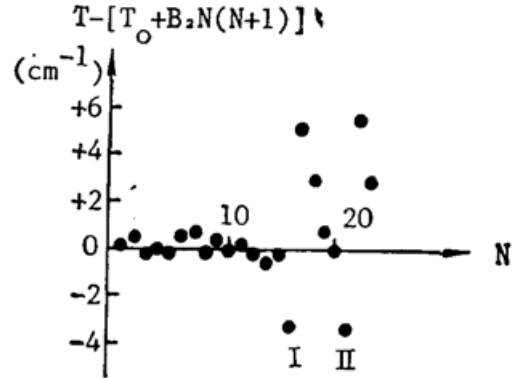


Fig. 8 Shifts of $H'^2\Pi^-(v=2)$ rotational levels caused by the interactions between $H'^2\Pi^-(v=2)$ and $B^2\Pi_{1/2}(v=27)$, $B^2\Pi_{3/2}(v=28)$ level. point I ($N=15 \sim 16$): $H'^2\Pi^-(v=2) \sim B^2\pi_{1/2}(v=27)$ interaction; point II ($N=20 \sim 21$): $H'^2\Pi^-(v=2) \sim B^2\Pi_{3/2}(v=28)$ interaction.

有微扰作用下的理论计算值 $[T_0 + B_0 N(N+1)]$ 就可以得到由于相互作用引起的能级位移 $T - [T_0 + B_0 N(N+1)]$, 如图 7 和图 8 所示。从图 7 看到, 在 $N=5$ 和 19 处 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 的转动能级发生了明显位移, 大小分别为 $+2.6 \text{ cm}^{-1}$ 和 $+3.3 \text{ cm}^{-1}$ 。而图 8 中, $H'^2\Pi^-(v=2)$ 的许多转动能级都发生了位移, 并且在 $N=15 \sim 16$ 和 $20 \sim 21$ 之间出现了两个突变点。这与图 5 和图 6 所示的理论分析相吻合。

四、 $H'^2\Pi^-$ 能级的荧光发射谱及跃迁通道

利用激光双光子激发的方法, 观测了 NO 分子 $H'^2\Pi^-$ 能级的感生荧光发射谱。这种方法的优越性在于可以对 NO 分子进行高度选择性激发, 从而研究某一特定激发态的荧光发射跃迁通道。

用波长为 3074.0 \AA 的激光双光子激发 NO 分子 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级(对应 $H'^2\Pi^- - X^2\Pi$ (1, 0) 双光子激发的 $P_{11} + O_{21}$ (3) 支线), 在红外和紫外波段都测量到了荧光发射谱。图 9 是 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级的红外发射谱。在 $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 之间有两个荧光振动带, 波长为 $1.054 \mu\text{m}$ 和 $0.964 \mu\text{m}$, 对应 $H'^2\Pi^- \rightarrow D^2\Sigma^+(1, 1)$ 和 $H'^2\Pi^- \rightarrow C^2\Pi(1, 1)$ 跃迁。考虑到光电倍增管 R7102 对不同波长的灵敏度, 这两个荧光峰的强度之比大约为 $I_{1.054} : I_{0.964} = 1 : 0.7$ 。也就是说 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级向 $D^2\Sigma^+$ 能级跃迁的几率比到 $C^2\Pi$ 能级的几率要大。图 10 是在 $1750 \sim 2900 \text{ \AA}$ 范围内观测到的紫外发射谱, 包括 $D^2\Sigma^+(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0 \sim 11)$ 、 $C^2\Pi(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0 \sim 11)$ 、 $A^2\Sigma^+(v'=2) \rightarrow X^2\Pi(v''=0 \sim 7)$ 、 $A^2\Sigma^+(v'=1) \rightarrow X^2\Pi(v''=0 \sim 6)$ 及 $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0 \sim 5)$ 等荧光振动带。其中以 $D^2\Sigma^+(v=1)$ 的发射带最多最强, 这是由于 $H'^2\Pi^-(v=1)$ 能级上的粒子大部分跃迁到 $D^2\Sigma^+(v=1)$ 上所致。 $C^2\Pi(v=1)$ 能级的发射带比较弱, 是因为该能级部分离解, 同时有相当部分粒子跃迁到 $A^2\Sigma^+$ 上(振子强度 $f=0.7$)。观测到的 $A^2\Sigma^+$ 能级的发射带主要是由于 $C^2\Pi$ 、 $D^2\Sigma^+$ 能级上的粒子跃迁到 $A^2\Sigma^+$ 能级上造成的。

双光子激发 $H'^2\Pi^-(v=2)$ 能级后, 测量到了类似的红外和紫外发射谱。

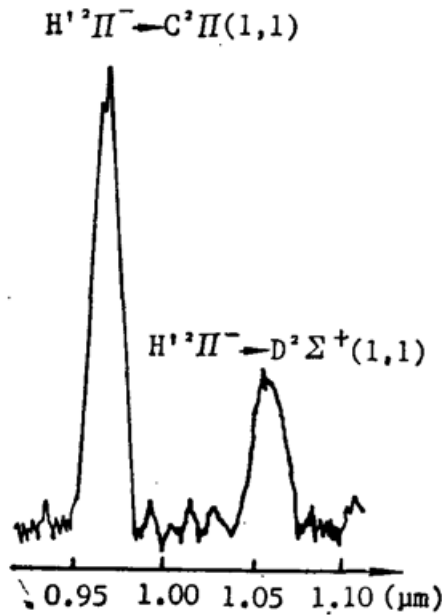


Fig. 9 Emission spectrum in IR region after $H'^2\Pi^-(v=1)$ level of NO was two-photon excited ($P_{NO}=4.5$ Torr)

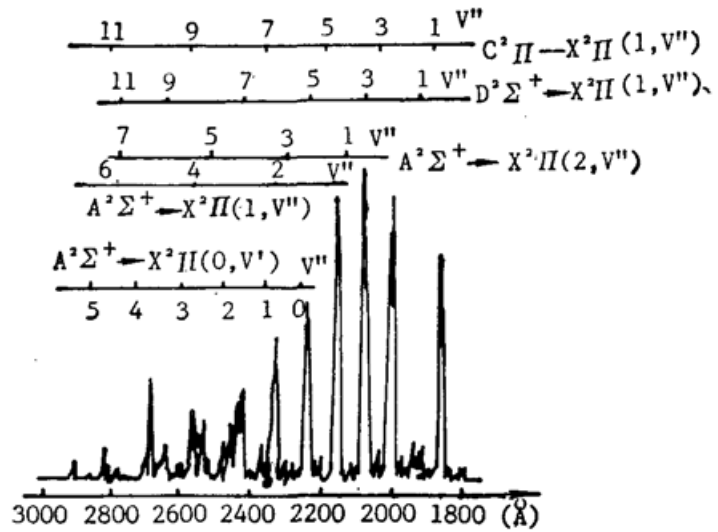


Fig. 10 Emission spectrum in UV region after $H'^2\Pi^-(v=1)$ level of NO was two-photon excited ($P_{NO}=4.5$ Torr)

综合测量到的 $H'^2\Pi^-(v=1, 2)$ 能级激发后的荧光发射谱, 我们认为该能级主要的荧光发射通道为:

- (1) $H'^2\Pi^- \rightarrow D^2\Sigma^+, O\Pi + h\nu$ (IR),
 $D^2\Sigma^+, C^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+ + h\nu$ (IR),
- (2) $D^2\Sigma^+, C^2\Pi, A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi + h\nu$ (UV)。

参 考 文 献

- [1] E. Miescher, K. P. Huber; *International Review of Science: Physical Chemistry*, Ser. 2, Vol. 3, (Butterworths, London, 1976), p. 37.
- [2] K. P. Huber, G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand, New York, 1979).
- [3] R. Wallenstein, H. Zacharias; *Opt. Commun.*, 1978, **25**, No. 3 (Mar), 363.
- [4] M. Asscher, Y. Haas; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **59**, No. 2 (Nov), 231.
- [5] Y. Achiba *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, No. 9 (Sep), 5474.
- [6] K. Shibuya, F. Stuhl; *Chem. Phys.*, 1985, **94**, No. 1 (Jan), 167.
- [7] H. Scheingraber, C. R. Vidal; *J. O. S. A.*, 1985, **B2**, No. 2 (Feb), 343.
- [8] J. R. Banic *et al.*; *Can. J. Phys.*, 1984 **62**, No. 12 (Dec), 1629.
- [9] D. J. Hart, J. W. Hepburn; *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, No. 4 (Feb), 1735.
- [10] K. P. Huber, E. Miescher; *Helv. Phys. Acta.*, 1963, **36**, No. 3 (May), 257.
- [11] E. Miescher; *Can. J. Phys.*, 1971, **49**, No. 18 (Sep), 2350.
- [12] B. Gallusser, K. Pressler; *ZAMP*, 1971, **22**, No. 4 (Apr), 792.

Spectroscopy of $H'^2\Pi^-$ Rydberg states of NO molecular by two-photon excitation

ZHONG MINGCHENG, ZHANG PEILIN, ZHAO SHUOYAN AND MA YURONG
(*Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(Received 8 May 1990; revised 10 October 1990)

Abstract

The Rydberg states $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) of NO have been studied by two-photon excitation. The molecular constants of the states were obtained. The interactions between Rydberg states $H'^2\Pi^-$ and non-Rydberg states $B^2\Pi$ were observed and the shifts of rotational energy levels were calculated. From the observed fluorescence spectra, the main fluorescence transition channels of $H'^2\Pi^-$ ($v=1, 2$) were identified.

Key words: NO molecule, Rydberg state, two-photon excitation.