

Br₂ 分子里德堡态的高分辨转动谱研究*

徐 雷 王亚非 王培南 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 用窄线宽(0.08 cm⁻¹)脉冲可调谐紫外激光和(2+1)多光子电离方法测量了 Br₂ 的里德堡(Rydberg)态光谱, 在 70000~71500 cm⁻¹ 范围内, 获得了溴分子 [Π_{3/2}]_{4d} 振动系列, 测量(v', v'') = (1,0), (2,0) 的高分辨振转谱, 得到其转动常数 B' 79-81 分别为 0.08832 和 0.08805 cm⁻¹. 并提出此系列的角动量量子数 Ω 应为 1.

关键词 里德堡态, 转动结构.

1 引 言

溴分子奇宇称(Ungerade)的里德堡态早在 1969 年就已被 Vrnkateswarlu 用真空紫外吸收法测量过. 但为了获得与基态宇称相同的偶宇称态(gerade state)信息, 分子至少必须吸收两个光子. 最早的有关在 68500-73500 cm⁻¹ 间的(2+1)多光子电离谱的测量是由 Koenders 等完成的, 随后在 1990 年, Ridley^[1] 重复了前者的工作, 标识了绝大多数的振动系列, 并把能量范围扩大到 85106 cm⁻¹, 超过溴分子的第一电离能. 但所有这些工作, 都只得到里德堡态的振动谱(分辨率最高为 1 cm⁻¹). 对于中等分辨率的缺点, 一方面是不能获得有关转动能级的信息, 另一方面也不能对所标识的振动系列作更好的验证. 本文目的就是为了解决上述问题.

2 实 验

实验采用 Lambda-Physik 的准分子 XeCl 激光器(308 nm)泵浦 FL2002E 型 c-153 染料激光器, 其振荡级可附加腔内标准具. 加标准具后激光线宽可从 0.2 cm⁻¹ 提高到 0.04 cm⁻¹. 染料激光经 KDP 晶体倍频后获得 270~280 nm 的紫外输出, 其的线宽为 0.08 cm⁻¹. 多次扫描结果显示激光器的波长重复性优于 0.002 nm(染料基频光). 通过测量空心阴极灯的标准氩谱线得到染料激光波长. 同时参照了 Ridley 有关溴分子振动谱的能级数据. 样品池采用玻璃池, 内有一对平板电极相距 1 cm. 样品由分析纯的液溴经多次液氮冷冻除气后获得, 实验时将样品池抽高真空后充入 133.3~266.6 Pa 的溴, 电极间加 300 V 的收集电压, 电离信号

* 本课题得到国家自然科学基金资助

收稿日期:1993年6月2日

由 Boxcar 直接接收处理. 为了避免样品经长时间激光照射产生解离, 每经几个小时实验, 样品池都重新配气.

3 结果与讨论

3.1 总体轮廓

图 1 和图 2 所示的是(2+1)双光子共振三光子电离得到的 $[\Pi_{3/2}]4d v' = 1$ 和 $v' = 2$ 的转动谱. 谱线向短波方向延伸, 说明上能级的转动常数 B' 比下能级(即基态)的转动常数 B'' 略大一些. 溴分子有三种同位素, 即 79-79, 79-81, 81-81, 图 1 和图 2 显示三种同位素的转动谱相互交叠, 特别在带头附近, 使谱线高度变化没有规律性. 转动带的右端(长波方向)有几个带头出现. 根据 $B' > B''$, 出现带头的分支按波长从长波到短波排列是 $\Delta J = -2$ (O 分支); $\Delta J = -1$ (P 分支) 和 $\Delta J = 0$ (Q 分支). 如果角动量 $\Omega = 1$ 或 2, 则按双光子跃迁选择定则, 所有 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ 变化都是允许跃迁. O, P, Q 带头都应出现, 3 种同位素共 9 个带头. 带头的归属可通过 $v' = 1$ 和 $v' = 2$ 两个振动态的转动谱比较获得. 由于此两个振动态属于同一系列, 它们应有好的可比性. 众所周知, 双原子分子不同同位素的振动间隔可用

$$\omega_e' = \alpha \omega_e$$

表示. 其中 $\alpha = \sqrt{\mu/\mu'}$ 是与约合质量有关的系数. 这样, 知道了其中一个 ω_e , 就可以推知其它的 ω_e . 对溴分子, 其中 81-81 同位素的振动间隔最小, 所以对应的转动带头应出现在最长波的地方. 把图 1 和图 2 中最右端的带头标为 O (81-81) 带, 两者的间隔为 367.03 cm^{-1} . 由此可知其它两个同位素的间隔应为 369.43 cm^{-1} (79-81) 和 371.83 cm^{-1} (79-79). 以此为依据, 可标识出图 1 和图 2 中的所有带头. 实验值与计算值的差别在误差范围之内. 结果已在图中标出. 但需要指出的是, 在两个振动态中, 都没有发现 Q 支.

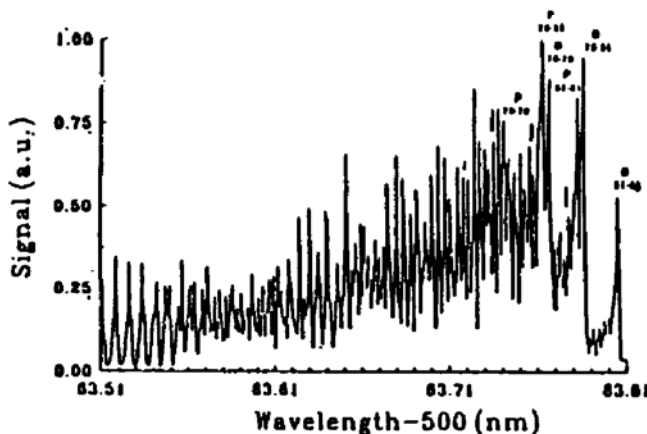


Fig. 1 High resolution laser excitation spectrum of $\text{Br}_2 1 \leftarrow 0 [\Pi_{3/2}]4d \leftarrow 1 \Sigma_v^+$. Band head of P and O branches are labeled for the three isotopic species. Predicted positions of Q heads are marked with arrows

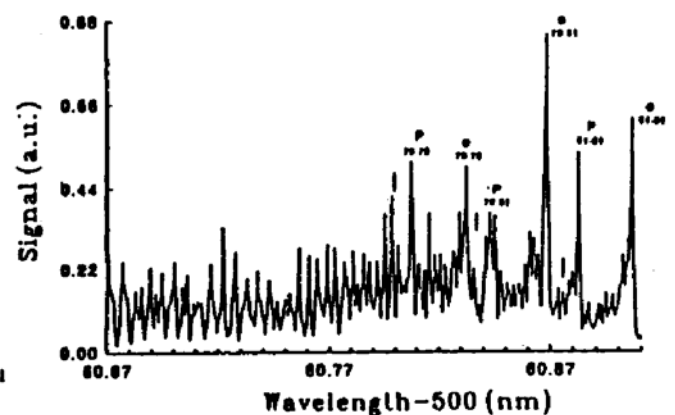


Fig. 2 High resolution laser excitation spectrum of $\text{Br}_2 2 \leftarrow 0 [\Pi_{3/2}]4d \leftarrow 1 \Sigma_v^+$. Band head of P and O branches are labeled for three isotopic species. Predicted positions of Q heads are marked with arrows

3.2 转动结构

$[\Pi_{3/2}]4d\ v' = 1, v' = 2$ 的转动结构基本被分开, 但在带头附近, 3 个同位素的转动谱交叠很厉害. 电子谱带转动结构的普遍关系式为

$$\nu = \nu_0 + B' J' (j' + 1) - B'' J'' (J'' + 1) \quad (1)$$

式中没有考虑非简谐振对转动的修正因子 D_v, H_v 等高阶项. 因为简单的计算表明, 这些高阶项对转动能级的影响很小, 一般 $D_v \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, 对 $J = 50$, 则 $\Delta E \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, 而本实验的精度只有 $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$, 故可忽略不计.

双原子分子转动常数的确定有很多方法, 当已知基态的转动常数时, 从谱图求上能级的转动常数更为简单, 在这里用两种方法来做. 第一种方法是, 由(1)式, 对 $\Delta J = -2$ (即 O 分支), 可以很容易知道 O 支带头和 P 支带头的间距为

$$\Delta_{O \rightarrow P} = \frac{-3B' B''}{B' - B''} \quad (2)$$

已知 Δ 和 B'' , 可求 B' . 但这一方法的缺点是如果带头不是很陡则 Δ 不能很精确地确定. 另一种方法是, 同样从(1)式出发, 可以求出对一个转动分支, 两相邻转动能级的间隔.

$$\Delta = 2(B' - B'')J + mB' - 2B'' \quad (3)$$

基中对 O, P, Q, R, S 各支 m 为 $-2, 0, 2, 4, 6$; 对量子数 J , 都具有相同的斜率 $2(B' - B'')$. 将 Δ 对 J 作图, 从斜率中就可以推出 B' . 这时 J 的绝对数值并不重要, 因为它只影响到常数项值. 所以当无法标识 J 时, 可用此方法求 B' , 一旦 B' 求出, J 也就知道了. 图 3 是 $v' = 1$ 振动态的部分转动谱. 在这段范围, 不同同位素的转动能级基本被分开. 图 4 是对 S^{79-81} 同位素, 得到的 $\Delta \sim J$ 曲线, 从斜率得到 $B_{79-81} = 0.08911 \text{ cm}^{-1}$. 在本文的情况下, 经多次测量发现后一种方法的误差较大. 但根据两种方法的结果, 可以互相验证得确定带头的属性.

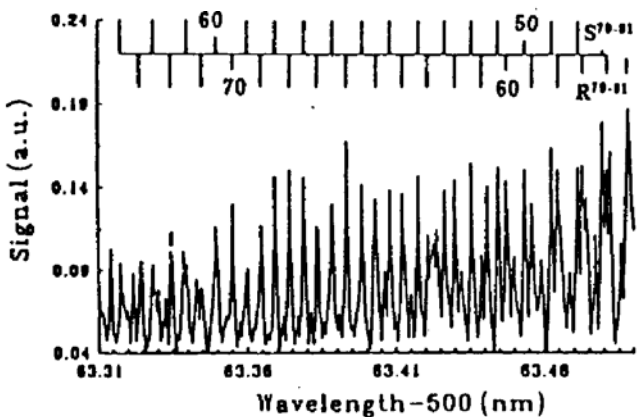


Fig. 3 Part of the rotational structures of S and R branches of the 79-81 isotopes. J assignment are from B' calculation. See text for details

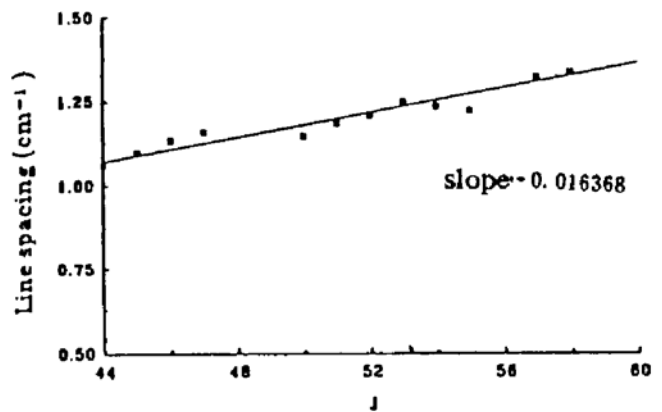


Fig. 4 plot of $S^{79-81}\text{Br}_2$ adjacent line spacings versus the J number

利用上述两种方法求得 $[\Pi_{3/2}]4d\ v' = 1$ 和 $v' = 2$ 的转动常数列于表 1 中. 两种方法的结果在误差范围内是相符的. 从结果可以看出, 高态转动常数与离子基态的转动常数^[2]相接近, 这可解释为在里德堡态, 外层电子远离核, 转动常数理应与相应的离子态数据相仿. 此亦可作为测量数据准确性的一个判据.

Table 1 Molecular constants of [$\Pi_{3/2}$]4d state of bromine molecule

	$v' = 1$		$\Delta G. (cm^{-1})$	$v' = 2$	
	B. (cm ⁻¹)			B. (cm ⁻¹)	
	S ^a	O ^b		S	O
^{79,79} Br ₂			371.64	—	0.08895
^{79,81} Br ₂	0.08911	0.08832	369.32	—	0.08805
^{81,81} Br ₂		0.08725	367.03	—	0.08693

^a rotational value deduced from S branch data

^b rotational value deduced from spacings of O band head to band origin

3.3 [$\Pi_{3/2}$]4d 态角动量量子数 Ω 的确定

[$\Pi_{3/2}$]4d 振动系列电子组态的确定是由 Ridley 完成的, 他根据此能级系列的量子亏损与溴原子和 BrF 分子里德堡态量子亏损的比较得出结论的. [$\Pi_{3/2}$]4d 可分裂成 12 个分量, 其中 7 个分量可通过双光子吸收从基态达到. 它们是 $\Omega = 2(2), 1(3), 0^+(2)$. 但实际只观察到两个分量. Ridley 从是否存在中间近共振能级和失相压制(out-phase suppression)出发, 推断出被观察到的两个分量的 $\Omega = 1$ 或 2, 但它没能进一步给出它们各自对应的能级系列.

前面已经指出 [$\Pi_{3/2}$]4d $v' = 1, 2$ 振动态中没有 Q 分支, 这可以从下面的分析中得出. 从 (1) 式出发, 可以得到 P 支带头的位置与带源的间隔为

$$\Delta_{P-v_0} = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (4)$$

O 支带头与带源的间隔为

$$\Delta_{O-v_0} = -\frac{B'^2 + 14B'B'' + B''^2}{4(B' - B'')} \quad (5)$$

由此可以知道三个同位素带源的位置, 已分别地用箭头在图 1, 图 2 中标出. 很明显地, 在箭头位置, 没有峰出现.

根据 Bray 和 Hochstrasser 的分析^[3], 双光子跃迁在 J 较大的情况下, 振子强度有如下关系:

$$\begin{array}{lll} \Omega = 0 - \Omega = 1, & \Omega = 0 - \Omega = 2 & \Omega = 0 - \Omega = 0 \\ 0 \text{ 支} \propto J/30 & \propto J/60 & \\ P \text{ 支} \propto J/30 & \propto J/15 & = 0 \\ Q \text{ 支} \propto 1/20J & \propto J/10 & \\ R \text{ 支} \propto J/30 & \propto J/15 & = 0 \\ S \text{ 支} \propto J/30 & \propto J/60 & \end{array}$$

对 $\Omega = 0 - \Omega = 0$, 不存在 P 和 R 支, 对 $\Omega = 0 - \Omega = 2$, Q 支振子强度较 O, P 更大, 因此本文的光谱特征显然是对应于 $\Omega = 0 - \Omega = 1$ 的跃迁. 进行计算机的转动光谱模拟则可进一步验证本文的结论.

参 考 文 献

- [1] T. Ridley, K. P. Lawley, R. J. Donovan, Resonance enhanced (2+1) multiphoton ionization spectrum of Br₂: the lower Rydberg states. *Chem. Phys.*, 1990, 148(2): 315~323
 [2] P. A. Hamilton, High resolution laser spectroscopy of the A² Π - X² Π system of Br₂⁺. *Chem. Phys. Lett.*, 1987,

140(6) : 591~594

- [3] R. G. Bray, R. M. Hochstrasser, Two-photon absorption by rotating diatomic molecules. *Mol. Phys.*, 1976, 31 (4) : 1199~1211

Study on the Rotational Structure of Br₂ Rydberg States Using High Resolution Laser Spectroscopy

Lei Xu Yafei Wang Peinan Wang Fuming Li

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 2 June 1993)

Abstract The Rydberg state spectra of Br₂ were measured by the method of (2+1) multiphoton ionization with a pulsed, tunable and narrow linewidth (0.08 cm⁻¹) UV laser. The [II_{3/2}] 4d vibrational series has been obtained in the region of 70000-71500 cm⁻¹. The high resolution vibronic spectra of (v', v'') = (1, 0), (2, 0) have been measured. Their rotational constants B'_{79,81} are 0.08832 and 0.08805 cm⁻¹ respectively. The angular momentum Ω is suggested to be 1.

Key words Rydberg state, rotational structure.