

溴分子 $[^2\Pi_{3/2}]4d$ 里德堡态的 转动谱的计算模拟

王亚非 王培南 徐 雷 李富铭

(三束材料改性国家重点联合实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 对溴分子在 $68800\sim 72000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的两个被观察到的 $[^2\Pi_{3/2}]4d$ 偶宇称里德堡态的转动光谱进行了计算模拟; 确定了转动常数, 并且证实了原先对实验光谱中的转动结构和电子角动量的标识。

关键词 里德堡态, 转动谱, 计算模拟。

在以前的文章中, 本文作者用 $(2+1)$ 多光子电离的方法测量了两个 $[^2\Pi_{3/2}]4d$ 里德堡系列的转动光谱, 并对转动结构和电子角动量进行了标识^[1, 2]。本文对这些光谱进行了计算机模拟, 通过模拟谱和实验谱的对比, 确定了分子同位素在各不同振动态的转动常数, 验证了以前对实验光谱的带头属性、转动结构和电子角动量的标识, 并对实验光谱中出现的谱线强度分布得到了明确的解释。为了与以前的文章一致起见, 仍将这两个 $4d$ 里德堡态标记为 $4d$ (对应较高能量) 和 $4d'$ (较低能量)。

关于双原子分子的电子振转光谱和同位素效应, Herzberg 作了十分详尽的描述^[3], 而 Bray 和 Hochstrasser 则给出了双光子跃迁的振子强度公式^[4]。本文根据他们所给出的公式以及已知的溴分子基态的参数^[5], 对以前测得的转动光谱^[1, 2]进行了计算机模拟。在模拟时, 将基态的转动布居按室温 300K 的纯玻耳兹曼分布来处理, 并且略去了振动和转动的高次项, 因为在通常情况下, $D_v \sim 10^{-5} B_v$, 可忽略不计。

由于 $4d$ 和 $4d'$ 的光谱都是向紫端递降的, 因此, O 、 P 、 Q 支将以带头的形式出现。但从图 1、图 2 和图 4 的实验谱中可见, 在 $4d$ 的 $1-0$ 、 $2-0$ 跃迁中只出现了 6 个而不是 9 个同位素带头; 在 $4d'$ 的 $0-0$ 跃迁中由于同位素的不可分辨, 只出现了 2 个而不是 3 个带头。因此在确定带头属性时必须十分小心地判别究竟是带头的重叠还是缺少某一支; 如果是缺少某一支, 则缺少的这一支究竟是 P 支还是 Q 支, 因为这两支的带头相距很近。

根据 Bray 和 Hochstrasser 对振子强度的分析可知, 各不同 ΔJ 支线的振子强度与 $\Delta\Omega$ 具有直接的关系, (譬如对 $\Omega = 0 \leftarrow \Omega = 0$ 的跃迁, P 支和 R 支的振子强度为 0, 因此这两支将不再存在。) 所以必须对各种可能的 $\Delta\Omega$ 进行光谱模拟, 而光谱模拟的结果也将直接提供上能级

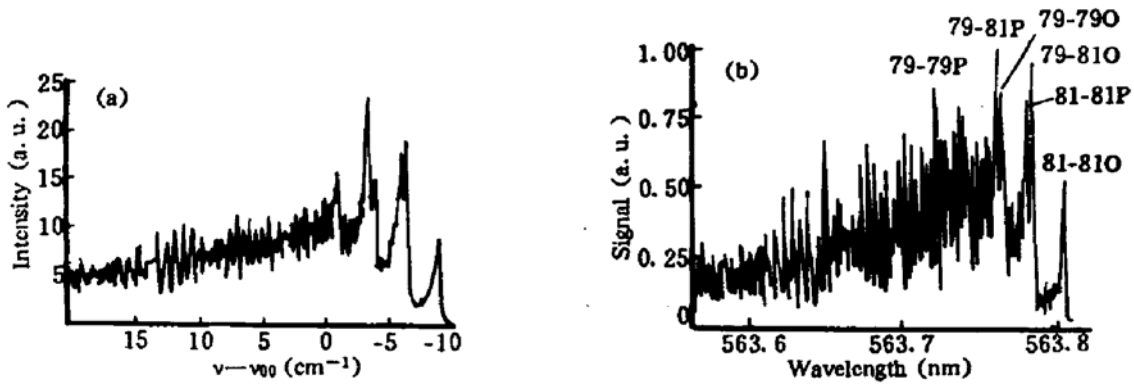


Fig. 1 Simulation spectrum for the case of $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ (a) and rotationally resolved experimental (2+1) MPI spectrum (b) of $\text{Br}_2 [^2\Pi_{3/2}]4d \leftarrow X' \Sigma^+ v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ transition. The experimental spectrum is from Ref. [1]

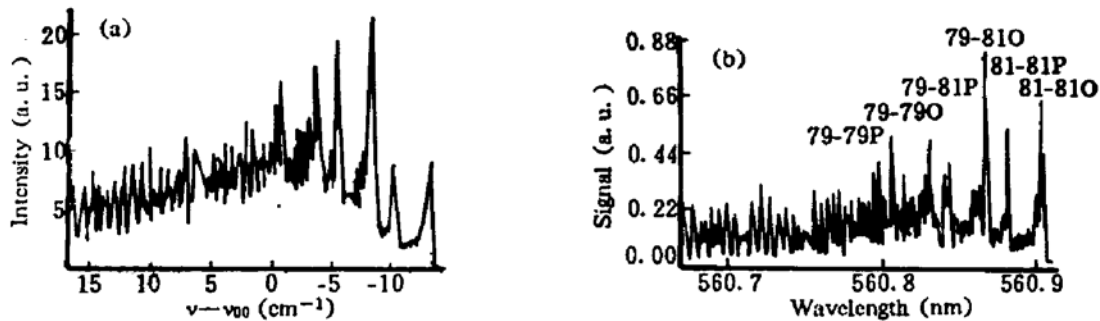


Fig. 2 Simulation spectrum for the case of $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ (a) and rotationally resolved experimental (2+1) MPI spectrum (b) of $\text{Br}_2 [^2\Pi_{3/2}]4d \leftarrow X' \Sigma^+ v' = 2 \leftarrow v'' = 0$ transition. The experimental spectrum is from Ref. [1]

电子角动量 Ω 的确切值。

根据选择定则, 只有 $\Omega \leq 2$ 的态才能与 $\Omega = 0$ 的基态之间产生双光子跃迁, 因此只对 $\Omega = 2 \leftarrow \Omega = 0$ 、 $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ 和 $\Omega = 0 \leftarrow \Omega = 0$ 这三种情况进行了模拟。为了可靠起见, 在模拟中既考察带头部分的结构和带头间距, 也考察紫端递降部分的谱线结构。只有选取的模拟参数(包括 Ω 和 B') 同时在这两部分都得到满足, 才认为结果是可靠的。

模拟结果显示, 只有 $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ 的模拟光谱与实验结果符合得最好。对 $\Omega = 2 \leftarrow \Omega = 0$ 和 $\Omega = 0 \leftarrow \Omega = 0$ 这两种情况, 无论怎样改变参数, 得到的模拟谱与实验结果都相差甚远。图 1 至图 5 是 $4d$ 和 $4d'$ 的 $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ 的模拟谱(a)和实验谱(b)的对比。从图 1 至图 5 可见, 两者在带头结构、带头间距以及紫端的转动结构方面都符合得很好。这个结果证明了作者以前对角动量的分析是正确的, 即 $[^2\Pi_{3/2}]4d$ 和 $[^2\Pi_{3/2}]4d'$ 这两个里德堡态的电子角动量 Ω 都为 1^[1, 2]。

对于在 $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ 的跃迁中为何不出现 Q 支带头是容易理解的。在 $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ 的跃迁中, O 支和 P 支的振子强度均为 $J/30$, 而 Q 支的振子强度为 $1/20J$ ^[4], 因此在 Q 支中只有 J 量子数很小的支线才具有较大的谱线强度。但考虑到室温条件下的玻耳兹曼分布, 溴分子基态的粒子数布居极大对应于较高的 J 量子数(约为 $J = 36$), 而且 Q 支不象 O 支和 P 支那样存在福屈拉特抛物线的倒转回头, 加之较大的 $(B' - B'')$ 值使得 Q 支线不会十分密集, 因此 Q 支就不会出现象 O 支和 P 支那样明显的带头。在模拟过程中, 尝试了不同的同位素转动常数 B' , 结果发现模拟谱对转动常数的选取十分灵敏, 转动常数很小的变化也会导致模拟谱形状

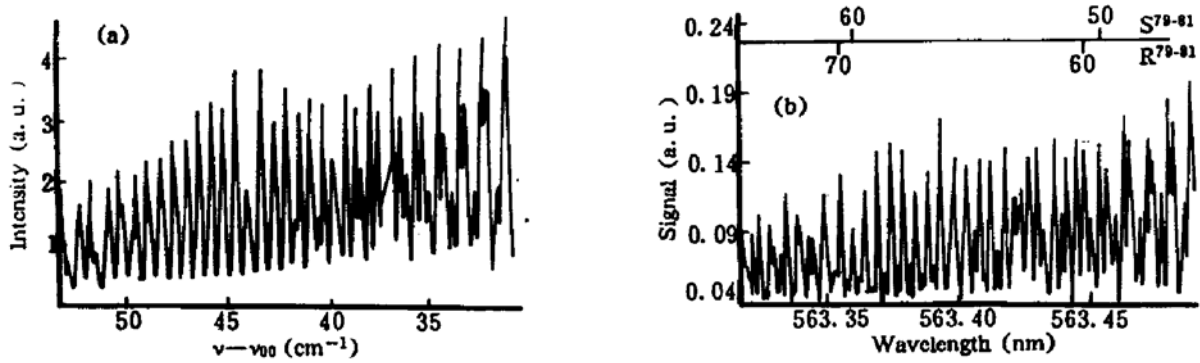


Fig. 3 Simulation spectrum with the same parameters used in Fig. 1 (a) and the experimental spectrum (b) of the blue degraded part of the rotational structure of $[^2\Pi_{3/2}]4d \leftarrow X^1\Sigma_g^+ v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ transition. The experimental spectrum is from Ref. [1]

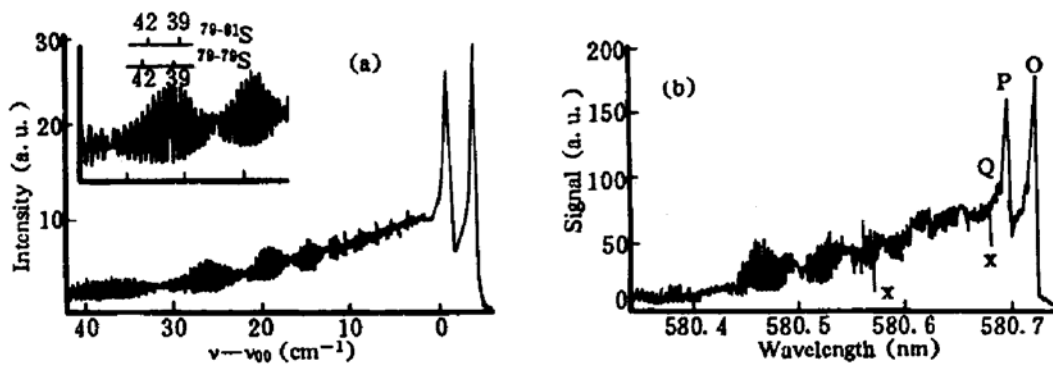


Fig. 4 Simulation spectrum for the case of $\Omega = 1 \leftarrow \Omega = 0$ (a) and rotationally resolved experimental (2+1) MPI spectrum (b) of $\text{Br}_2 [^2\Pi_{3/2}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g^+ v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ transition. The experimental spectrum is from Ref. [2]

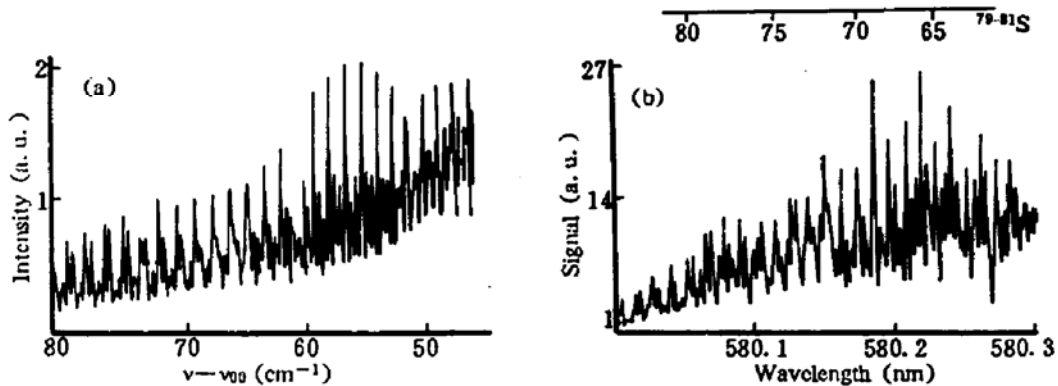


Fig. 5 Simulation spectrum with the same parameters used in Fig. 4 (a) and the experimental spectrum (b) of the blue degraded part of the rotational structure of $[^2\Pi_{3/2}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g^+ v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ transition. The experimental spectrum is from Ref. [2]

的很大差别, 因此认为由模拟谱得到的转动常数最为精确。这些常数列于表 1, 作为对 $4d$ 和 $4d'$ 最终确定的转动常数。其中所列的实验光谱所得的转动常数 B' [1, 2], 包括由带头间距导出的转动常数和由相邻的转动支线间距导出的转动常数。

通过对比, 可以看到由带头间距导出的转动常数更接近于模拟结果。这也是容易理解的, 因为: 1) 从图 3(b) 可以看到, 不同支的谱线重叠在一起, 所以很难精确确定谱线位置; 2) 虽然激光波长的重复性优于 0.002 nm , 换算成紫外双光子能量大约为 0.26 cm^{-1} , 但相邻转动线的间隔仅 $\sim 1.4 \text{ cm}^{-1}$, 所以相对误差还是比较大, 而且在扫描过程中没有用法布里-珀

Table 1. Rotational constants determined by computational simulation compared with experimental spectra^[1, 2]

| | | ⁷⁹⁻⁷⁹ Br ₂ | | ⁷⁹⁻⁸¹ Br ₂ | | ⁸¹⁻⁸¹ Br ₂ | |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | | comput. | exp. | comput. | exp. | comput. | exp. |
| [² Π _{3/2}]4d' | B _{v'=0} | 0.08922 | 0.08893* | 0.08812 | 0.08783 ^{a)} | 0.08702 | 0.08673* |
| | | | 0.08908* | | 0.08797* | | 0.08688 ^{b)} |
| [² Π _{3/2}]4d | B _{v'=1} ^{a)} | 0.08947 | 0.09022* | 0.08837 | 0.08911 | 0.08726 | 0.08800* |
| | B _{v'=1} ^{b)} | | — | | 0.08832 | | 0.08725 |
| | B _{v'=2} ^{b)} | | 0.08925 | | 0.08895 | | 0.08814 |

* calculated from isotopic effects

a) from adjacent line spacings versus *J*

b) from band head spacings

罗干涉仪来校正激光扫描的线性。由于上述两个原因，在文献[1, 2]的图 4 中可以看到，数据的线性并不是很好，偏差较大。上述原因中的后者，对带头间隔也会产生影响，因此由模拟谱所得的转动常数最为可信。

通过对光谱的模拟，不仅确证了以前对实验结果分析的正确性，而且对图 4 中出现的类似“拍”的现象也得到了明确的解释。这些拍是由 *R* 支和 *S* 支的叠加而形成的；此外，79—79 和 81—81 同位素互相重叠而形成一峰，79—81 则形成相邻的峰。由于 79—79、79—81、81—81 这三个同位素的丰度之比为 1:2:1，因此，相邻的峰的强度十分接近。

参 考 文 献

- [1] 徐 雷, 王亚非, 王培南等, Br₂ 分子里德堡态的高分辨转动谱研究. 光学学报, 1994, 14(7): 700~704
- [2] 王培南, 徐 雷, 王亚非等 Br₂ 偶宇称里德堡态转动结构和电子角动量. 光学学报, 1995, 15(9): 1225~1228
- [3] 赫兹堡, 双原子分子光谱. 分子光谱与分子结构, 第一卷, 北京, 科学出版社, 1983 年 8 月第一版
- [4] R. G. Bray, R. M. Hochstrasser, Two photon absorption by rotating diatomic molecules, *Mol. Phys.*, 1976, 31(4): 1199~1211
- [5] R. F. Barrow, T. C. Clack, J. A. Coxon *et al.*, The B ³Π₀₊ - X ¹Σ_g⁺ system of Br₂: Rotational analysis, Franck-Condon factors, and long range potential in the B ³Π₀₊ state. *J. Mol. Spectrosc.*, 1974, 51: 428~449

Computational Simulations of the Rotational Spectra of [²Π_{3/2}]4d Rydberg States of Bromine Molecule

Wang Yafei Wang Peinan Xu Lei Li Fuming

(State Key Joint Lab for Materials Modification by Triple Beams

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 17 May 1994)

Abstract The computational simulations have been made for the rotational spectra of the two observed [²Π_{3/2}]4d gerade Rydberg states of bromine molecule in the region of 68800 ~ 72000 cm⁻¹. The rotational constants have been determined and the assignments of the rotational structures and electronic angular momenta for the experimental spectra in our previous papers have been convinced.

Key words Rydberg states, rotational spectra, computational stimulations.