

# Br<sub>2</sub> 偶宇称里德堡态的转动结构和电子角动量

王培南 徐 雷 王亚非 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** 由(2+1)多光子电离方法获得溴分子 68800~69600 cm<sup>-1</sup> 范围内的 [ $\Pi_{3/2}$ ]4d 偶宇称里德堡态转动激发光谱, 通过对转动光谱的分析, 确定了转动常数,  $B_{81-81} = 0.08688$ 。并对电子角动量进行了标定, 角动量  $\Omega = 1$ 。

**关键词** 里德堡态, 转动结构, 角动量。

Morrison 和 Grant<sup>[1]</sup> 及 Koenders 等<sup>[2]</sup> 首先研究了溴分子在 67800~73500 cm<sup>-1</sup> 范围的偶宇称里德堡态。之后 Ridley 等重新进行了分析和标识<sup>[3]</sup>。但由于受到了光谱分辨率的限制( $\sim 1$  cm<sup>-1</sup>) 而无法得到精确的转动常数和确定角动量量子数  $\Omega$ 。本文使用高分辨率的(2+1)多光子电离光谱方法, 首次获得了偶宇称里德堡态的转动光谱。作者曾对 70000~72500 cm<sup>-1</sup> 范围内 [ $\Pi_{3/2}$ ]4d 的光谱分析作了报道<sup>[4]</sup>。本文将给出溴分子在 68800~69600 cm<sup>-1</sup> 范围的 [ $\Pi_{3/2}$ ]4d 偶宇称里德堡态的(2+1)多光子电离转动光谱, 由转动谱分析得到的转动常数和角动量量子数。为区分起见, 在本文中, 将 68800~69600 cm<sup>-1</sup> 的里德堡态用 4d' 标记。

## 1 实 验

实验方法已在文献[4]中作了描述, 实验使用 XeCl 准分子激光(Lambda-Physik LPX 105i) 泵浦染料激光器(Lambda Physik FL3002E), 染料激光线宽为 0.2 cm<sup>-1</sup>, 使用腔内标准具后线宽可达到 0.04 cm<sup>-1</sup>。本文所用染料为若丹明 6 G, 染料激光经倍频后可获得 270~295 nm 的激光输出。紫外激光由焦距为 20 cm 的石英透镜聚焦到平行板电极玻璃样品池内, 电极距离为 1 cm, 实验中使用的偏压为 250~300 V。样品由分析纯的液溴经多次液氮冷冻除气后获得, 样品气压为 133~267 Pa。多光子电离信号由 Boxcar(EG & G 4400) 平均后送入计算机贮存和处理。

## 2 结果和讨论

### 2.1 振动光谱分析

染料激光腔内不插入标准具时可获得 [ $\Pi_{3/2}$ ]4d' - X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 的 0-0, 1-0 和 2-0 振动跃迁, 如图 1 所示。与 Ridley 所得到的谱<sup>[3]</sup>是一致的。由于没有将双光子共振的电离信号对激光强

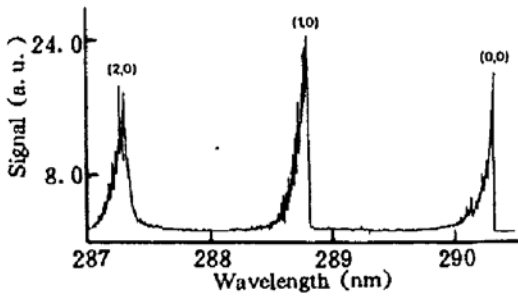


Fig. 1 Vibrational resolved spectrum of  $[\Pi_{\frac{1}{2}}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g^-$  transition from  $(2 + 1)$  resonance enhanced multiphoton ionization. Wavelength is for one photon energy

度的平方进行归一, 因此与 Ridley 的结果相比, 2-0 跃迁显得较弱。由于 3-0 跃迁在本文使用的激光波长范围之外, 因此本文没有记录。Ridley 的结果中所示的 3-0 跃迁的强度非常弱, 主要是由解离带来的影响。自然界的溴有三种同位素:  $^{79}, ^{79}\text{Br}_2$ ,  $^{79}, ^{81}\text{Br}_2$ ,  $^{81}, ^{81}\text{Br}_2$ , 其丰度比为 1:2:1, 对振、转常数来说同位素效应为

$$\omega_e^i = \rho\omega_e, \quad B_e^i = \rho^2 B_e \quad (1)$$

其中  $\rho = \sqrt{\mu/\mu'}$ ,  $\mu$  为分子的折合质量。对 0-0 跃迁, 因有振动零点能, 因此仍旧存在同位素位移:

$$\Delta_{0-0} = (1/2)(1 - \rho)(\omega_e^i - \omega_e^e), \quad (2)$$

而对 1-0、2-0 跃迁

$$\Delta_{1-0} = (1/2)(1 - \rho)(3\omega_e^i - \omega_e^e), \quad \Delta_{2-0} = (1/2)(1 - \rho)(5\omega_e^i - \omega_e^e) \quad (3)$$

显然要比 0-0 跃迁的同位素效应大得多。由振动光谱可见三个振动跃迁的包络有很大区别, 0-0 跃迁显示了非常陡的带头, 而 2-0 跃迁则显得较宽并具有相当的对称性, 这是由于较高的振动态具有较大的同位素效应, 导致了各带头具有较大的间隔, 同时高  $J$  部分可能的解离也会减弱带头的强度, 从而使带头前沿较宽。在图 1 中,  $V' = 0, 1$  间的振动间隔为  $362.7 \text{ cm}^{-1}$ 。  $v' = 1, 2$  之间的间距由于  $V' = 2$  的前沿不够陡而较难精确确定, 其间隔粗略地为  $343 (\pm 6) \text{ cm}^{-1}$ , 与文献[4]中  $4d$  系列的间隔  $370 \text{ cm}^{-1}$  相比要小一些。

## 2.2 转动结构与电子角动量分析

### 2.2.1 0-0 跃迁

染料激光腔内加标准具后可逐段得到 0-0, 1-0 及 2-0 的转动光谱。图 2 是 0-0 带的转动光谱, 由图 2 可见带头处于红端, 谱带强度向紫端递降, 这意味着该上能级的转动常数大于基态的转动常数。由振动光谱的计算可知溴分子 0-0 跃迁的同位素位移大约是  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , 而图 2 中, 0-0 带的带头宽度大于  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 因此无法分辨同位素位移, 这样得到的光谱就较 1-0、2-0 跃迁简单得多。

由光谱导出转动常数的方法已在[4]中描述, 即根据相邻转动支线的间距的变化及光谱带头的间距来求出转动常数并再进行互相印证来标识转动结构以及判定带头的属性, 这种方法比较简单, 但必须对基态的振动常数有充分的了解, 并且在振转的高次项可以忽略的情况下才能使用。图 3 是 0-0 跃迁紫端递降部分的转动结构, 这部分距带头较远, 不同  $\Delta J$  支线的重叠较少, 因此有利于进行转动分析。由转动光谱的公式可知相邻谱线的间隔为

$$\Delta = 2(B' - B'')(J + 1) + 2B'\Delta J \quad (4)$$

其中对 O、P、Q、R、S 各支,  $\Delta J$  分别为 -2、-1、0、1、2。由(4)式可知, 无论哪一支, 其谱线间隔均是  $J$  量子数的一次函数, 且都具有相同的斜率  $2(B' - B'')$ , 所以只要求得斜率, 则根据已知的  $B''$ , 就可得到  $B'$  的值, 与各谱线所对应的  $J$  量子数并无直接的关系, 至于  $J$  量

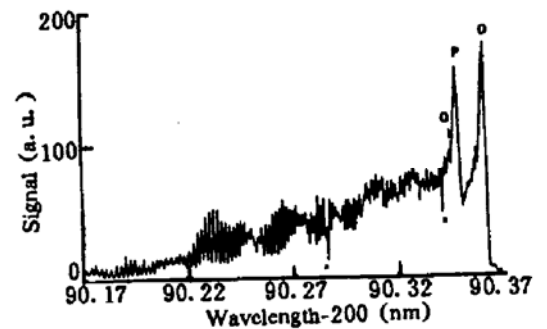


Fig. 2 Rotational resolved spectrum of  $[\Pi_{\frac{1}{2}}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ , 0-0 transition. Band heads are labeled. Wavelength is for one photon energy. "x" marks the mode hopping of dye laser

子数的确切值则可在甄别了各带头以后再由谱线与基线  $\nu_0$  的间距来确定, 对带头的甄别本身也是对转动常数的进一步验证。反过来如果带头属性已确定则也可由带头的间距来求得转动常数, 有时更为精确。图 4 是对 0-0 跃迁的相邻谱线间隔的一次函数拟合, 拟合所得的斜率为 0.013797, 由此可得  $B' = B'' + 0.006899 \text{ cm}^{-1}$ , 由于如前所述在 0-0 跃迁中不同同位素的谱线互相重叠, 所以无法直接得到各同位素的转动常数, 但因 79-81 的丰度最大且处于同位素谱线的中央, 因此可由  $B_{79-81} = B_{79-81}'' + 0.006899 \text{ cm}^{-1}$  得到  $B_{79-81}' = 0.08783$ , 并根据 (1) 式的同位素效应得到  $B_{79-79}' = 0.08893 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B_{81-81}' = 0.08673 \text{ cm}^{-1}$ 。这个转动常数较以前得到的  $[\Pi_{3/2}]4d$  的转动常数(如  $B_{79-81}' = 0.08832 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>要小一些。

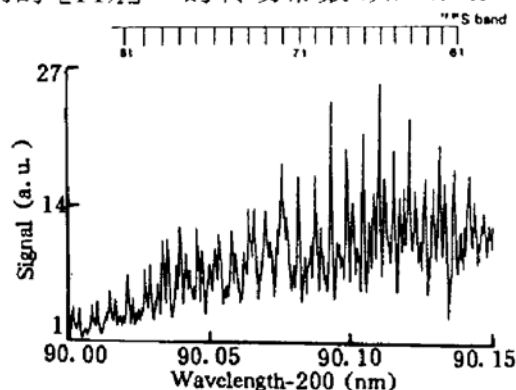


Fig. 3 Blue part of the rotational structure of  $[\Pi_{3/2}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  0-0 transition. Determination of the J value is described in the text

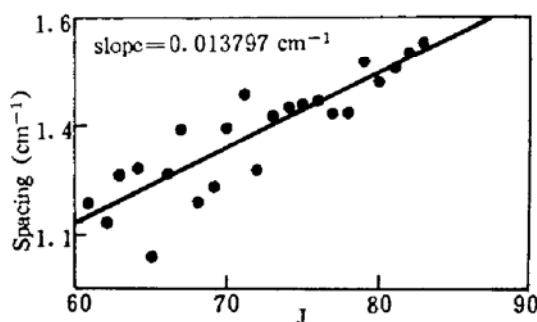


Fig. 4 Plot of adjacent rotational line spacing versus rotational quantum number

根据转动光谱公式可知, O 支和 P 支带头的间隔应为

$$\Delta_{PO} = 3B'B'' / (B' - B'') \quad (5)$$

对于 Q 支来说, 由于选择定则  $J' = 0 - J'' = 0$  对双光子跃迁不再适用, 所以 Q 支的带头将起始于  $J' = 0$ , 即基线的位置。因此, P、Q 和 O、Q 的带头的间距分别为

$$\Delta_{QP} = (B' + B'')^2 / 4(B' - B''), \quad \Delta_{QO} = (B'^2 + 14B'B'' + B''^2) / 4(B' - B'') \quad (6)$$

P 支带头的位置在 Q、O 带头之间大约 1/4 的地方。

由上面所得的转动常数可以得到  $\Delta_{PO} = 3.046 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{QO} = 4.062 \text{ cm}^{-1}$ ; (这里选择 81-81, 因为该同位素处于带头最前端), 在图 2 中, 两带头的间距为  $2.987 \text{ cm}^{-1}$ , 所以图 2 中的两个带头应为 O 支和 P 支, 而不是 O 支和 Q 支, 更不是 P 支和 Q 支。根据  $\Delta_{PO}$  的实验值也可以反过来按式 (5) 计算  $B'$ 。得到的  $B_{81-81}'$  为 0.08688, 与上面根据谱线间隔得到的  $B_{81-81}' = 0.08673$  相比, 两者的偏差小于 0.2%。如果假设这两个带头是 O、Q 支, 则得到的  $B'$  与前面所得到的  $B'$  将有 3.3% 的偏差, 这也更进一步确证了上面所得的结果。经多次测量发现根据带头间距所得的转动常数较为精确, 但最终将通过光谱的计算机模拟来确定转动常数。

在双光子跃迁中, 光谱中允许存在 5 个支线, 即 O、P、Q、R、S 支, 分别对应于  $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$  的跃迁, 对溴分子的情况, 由于谱带向紫端递降, 因此三个同位素的 O、P、Q 支将以九个带头出现。在文献[4]中, 只出现了 O 支和 P 支的六个带头, 而没有 Q 支带头。同样地在本文的 0-0 跃迁中由于同位素相互重叠, 所以也只出现了 O 支和 P 支两个带头。根据[4]中的分析, 本文的光谱特征显然也是对应于  $\Omega = 0 - \Omega = 1$  的跃迁。

根据 Ridley 的分析,  $[3/2]_{\Omega}$  态被分裂成 12 个分量, 其中  $\Omega = 4(1), 3(2), 2(2), 1(3), 0^+(2)$  和  $0^-(2)$ 。只有  $\Omega \leq 2$  的态才能与  $\Omega = 0$  的态之间产生双光子跃迁, 同时  $0^-$  分量是禁戒的, 因此有 7 个态是允许的, 但 Ridley 在实验中只发现了 2 个, 而根据高分辨率光谱的结

果则可以确定这两个  $[3/2]_{nd}$  态的  $\Omega$  都为 1。

### 2.2.2 1-0、2-0 跃迁

图 5, 图 6 是 1-0 和 2-0 带的高分辨率光谱, 实验条件与 0-0 带相同, 但结果与文献 [4] 中的 1-0, 2-0 带有很大的区别, 在图 5 和图 6 中很难找出有规则的转动结构和带头分布, 因此, 无法标识转动光谱并得到转动常数, 也无法判定各带头的属性。

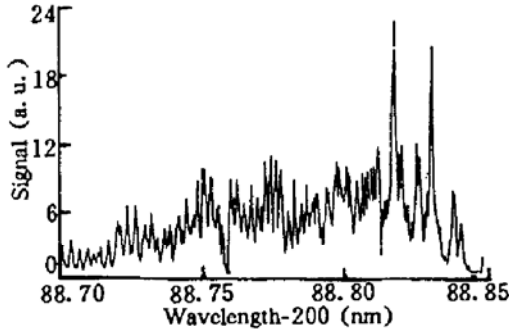


Fig. 5 Rotational resolved spectrum of  $[\Pi_{3/2}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g$ , 1-0 transition. Wavelength is for one photon energy. "x" marks the mode hopping of dye laser

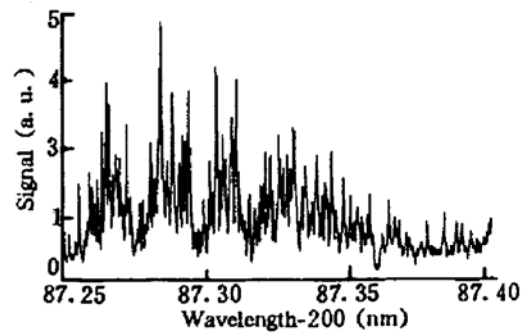


Fig. 6 Rotational resolved spectrum of  $[\Pi_{3/2}]4d' \leftarrow X^1\Sigma_g$ , 2-0 transition. Wavelength is for one photon energy. "x" marks the mode hopping of dye laser

从谱图中也可以看到对应较高的振动态, 紫端的强度减弱得很快, 这也给谱线的标识带来困难, 联系到文献 [3] 中关于 3-0 带发生较强解离而引起强度减弱的结论, 可以认为, 也是由于转动预解离引起了 2-0 和 1-0 带中紫端高  $J$  部分谱线强度的迅速减弱。此外, 与文献 [4] 中的  $4d$  相比, 本文  $4d'$  的振动间隔和转动常数均较小。因此, 可以得出这样的结论: 与  $4d$  相比, 本文的  $4d'$  具有较大的平衡位置和较浅的势阱。

### 参 考 文 献

- [1] R. J. S. Morrison, E. R. Grant, Two photon resonant multiphoton ionization spectroscopy in the ultraviolet; a new Rydberg system in Br<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(1): 49~51
- [2] B. G. Koenders, G. J. Kuik, K. E. Drabe *et al.*, (2+1) REMPI PES of gerade Rydberg states of molecular bromine in the 68000 to 73400 cm<sup>-1</sup> region. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **147**: 310~314
- [3] T. Ridley, K. P. Lawley, R. J. Donovan, Resonance enhanced (2+1) multiphoton spectrum of Br<sub>2</sub>: the lower Rydberg states. *Chem. Phys.*, 1990, **148**: 315~323
- [4] 徐 雷, 王亚非, 王培南等, Br<sub>2</sub> 分子里德堡态的高分辨转动谱研究, *光学学报*, 1994, **14**(7): 700~704

## Rotational Structure and Electron Angular Momentum of the Gerade Rydberg State of Br<sub>2</sub>

Wang Peinan    Xu Lei    Wang Yafei    Li Fuming

(State Key Joint Lab for Materials Modification by Triple Beams, Department of Physics,  
Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 22 March 1994; revised 30 May 1994)

**Abstract** The rotational excitation spectra of  $[\Pi_{3/2}]4d$  gerade Rydberg state of bromine molecule in the region of 68800 — 69600 cm<sup>-1</sup> have been recorder by (2+1) multiphoton ionization. The rotational constant has been obtained from the analysis of the spectra as  $B'_{81-81} = 0.08688$ . The electron angular momentum is assigned to be  $\Omega = 1$ .

**Key words** Rydberg state, rotational structure, angular momentum.