

钾双原子分子 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁 连续谱带研究*

吕志伟 刘 莉 何伟明 王 骥 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

李 路

(哈尔滨医科大学数学教研室, 哈尔滨 150086)

摘 要 理论计算了钾双原子分子 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁所得到的扩散带荧光谱, 并与 Gondal 等^[1]和 Luh 等^[6]以及 Milosevic 等^[5]的实验结果进行了比较。计算结果与 Luh 等和 Milosevic 等的实验结果符合很好, 排除了 600 nm 附近扩散带来自 K_2 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁的可能性。

关键词 钾分子, 扩散带。

1 引 言

人们利用各种实验手段(吸收谱、激光诱导荧光谱、光学-光学双共振等)对扩散带辐射及其产生机制进行研究, 不仅使人们对碱金属分子基态及激发态势能曲线形状、位置有了深入的了解^[1], 而且对于获得可调谐激光源有重要意义。实际上, Na_2 和 Li_2 分子中扩散带增益和放大的自发辐射(ASE)最近已有所报道, Na_2 、 Rb_2 、 Cs_2 分子在 452、600 和 610 nm 附近的束缚-自由跃迁相干连续谱也被观察到了。对于钾分子, 在低功率放电、光学泵浦及吸收谱测量中已观察到钾分子扩散带。大多数激光诱导荧光谱的研究集中在 K_2 黄色扩散带, 不同研究小组所观测到的峰值分别为 572.5、574.5 和 575.0 nm。与 Na_2 和 Li_2 带类似, 该扩散带被证实起源于 $2^3\Pi_u^-$ ——— $x^3\Sigma_g^+$ 跃迁。马祖光^[2], 李兴华^[3], Gondal^[4] 分别用准分子激光器和染料激光器泵浦钾蒸气, 获得了 600 nm 附近扩散带, 对其来源并不清楚。正如其它碱金属分子一样, 人们并未十分注意来源于 K_2 单重-单重 ($2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$) 跃迁的扩散带。据作者所知, 有三个小组报导过该带的研究工作, 但这三个小组的观点并不一致。Luh 等^[5]和 Milosevic 等^[6]报道了观测到 570 nm 处的连续荧光谱。他们把该谱归结为 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁。而 Gondal 等则认为 600 nm 扩散带来自 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁。

本文采用量子理论计算了 K_2 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁, 对计算结果进行了分析, 排除了 Gondal 等提出的 600 nm 扩散带来自 $2^1\Sigma_u^+$ ——— $x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁的可能性。

* 本工作得到国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1995年8月10日

2 理论描述

对从上态 a 到下态 b 的束缚-自由或束缚-弱束缚跃迁, 在频率 ν 处的自发辐射强度 I_m 为

$$I_m(\nu) = (64\pi^4\nu^4/3hc^3)Q^{-1}(8\pi\mu/h)\sum_v\sum_{j'}\sum_{j''}K_b^{-1}S_{j'j''}\exp(-E_b^{v,j'}/kT)|\langle g_b^{v,j'}|D(R)|g_a^{v,j''}\rangle|^2 \quad (1)$$

其中: $K_b = (8\mu\pi^2E_b/h^2)^{1/2}$, $E_b = E_b^{v,j'} - (h\nu - h\nu_0)$, ν 为辐射频率, $h\nu_0$ 为渐近线能量之差, μ 为钾分子的约化质量, $S_{j'j''}$ 为 Honl-London 因子, $Q = (2\mu\pi kT/h^2)^{3/2}$ 为平动配分函数, h 为波尔茨曼常数, T 为凯氏温度, $E_b^{v,j'}$ 为束缚态能量, $g_b^{v,j'}$ 为在大核间距 R 处箱归一化的排斥态波函数, $g_a^{v,j''}$ 为归一化的束缚态波函数, 这些波函数是径向薛定谔方程的解, $D(R)$ 为偶极跃迁矩函数。

钾双原子分子 $2^1\Sigma_g^+$ 态势能曲线有两个极小值, 平衡核间距 R_e 分别为 9.3 和 14.02 Bohr。在 14.02 Bohr 处, $x^1\Sigma_g^+$ 态势能已接近解离限, 因此用束缚-自由跃迁来模拟 $2^1\Sigma_g^+$ —— $x^1\Sigma_g^+$ 扩散带是比较合理的。对于基态 $x^1\Sigma_g^+$ 分子常数, Li 等曾用 OODR 方法, Amiot 等和 Heinze 等用激光感应荧光方法观测过, Krauss 和 Jeung 也分别计算过 $x^1\Sigma_g^+$ 态分子常数。对于 $2^1\Sigma_g^+$ 态, Jeung 和 Duda 计算过其分子常数, 如表 1 所列。本文采用的势能曲线为 Magnier 的计算结果^[12]。对 $x^1\Sigma_g^+$ 态: $R_e = 7.39$ Bohr, $D_e = 4287.656$ cm⁻¹。对 $2^1\Sigma_g^+$ 态: $R_e = 14.02$ Bohr, $D_e = 3712.68$ cm⁻¹, $T_e = 21593$ cm⁻¹ (势能曲线如图 1 所示)。对于 $x^1\Sigma_g^+$ 态分子常数最新的实验结果为: $R_e = 7.41$ Bohr, $D_e = 4449.67$ cm⁻¹^[10], 可以看出, Magnier 计算的基态分子常数与实验结果符合较好。本文亦按此实验结果进行了计算比较。

Table 1. The summary of K_2 molecular constant about $x^1\Sigma_g^+$ and $2^1\Sigma_g^+$ state

state	D_e (cm ⁻¹)	year	Ref
$x^1\Sigma_g^+$	experiment	6516*	1986 [7]
		4444	1987 [8]
		4451	1990 [9]
	theory	4449.67	1991 [10]
		4275	1986 [9]
		4267	1990 [11]
	4287	1994 [12]	
state	T_e (cm ⁻¹)	year	Ref.
$2^1\Sigma_g^+$	theory	22463	1986 [13]
		22028	1988 [13]
		21593	1994 [12]

* $D_e = \omega_e^2/4\omega_e\lambda_e$

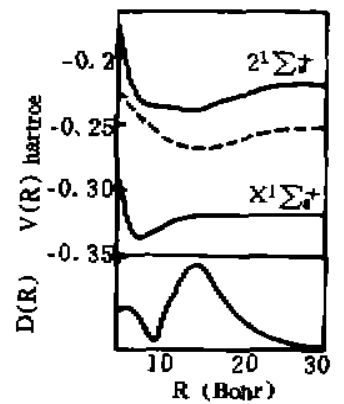


Fig. 1 The potential curves of $2^1\Sigma_g^+$ and $x^1\Sigma_g^+$ states (dashed line is the potential difference), and the electronic transition dipole moment between them

3 计算结果与分析

这里采用了 Herman 和 Sando 的 Boundfree 程序进行束缚-自由跃迁光谱计算, 积分包括上态振动量子数 $v = 0 \sim 30$, 所得到的扩散带荧光谱如图 2(a)所示。该扩散带是一种有结构的连续谱, 光谱范围在 550~580 nm 之间, 其结构特点很容易按照 Franck-Condon 原理和 Muliken 势能差来解释: 在跃迁中, 相对的 Muliken 势能差有一个极值, 在给定光谱能量处的荧光强度是由两个 Condon 点的贡献得到的, 因此导致了有结构的连续谱带。图 2(c)和(d)为 Luh 和 Milosevic 的实验结果(575 nm 处峰值是 $2^3\Pi_g^-$ —— $x^3\Sigma_g^-$ 扩散带)。可以看出, 理论计算

结果与实验符合很好。在 570 nm 附近,理论与实验结果均有三个峰值,主峰值接近 570 nm,在 567 nm 附近荧光谱均有一个“肩”,560~565 nm 处几个极值也与实验光谱相吻合。在 550~560 nm 之间,实验光谱实际上包含了束缚-束缚跃迁,而计算中采用束缚-自由跃迁模拟,因此无法将这一谱区很好的表现出来。图 3 为 Gondal 用准分子激光器激励钾蒸气得到的扩散带荧光谱,在 573.5 nm 处的扩散带已被确定为来自 $2^3\Pi_u \rightarrow x^3\Sigma_g^+$ 跃迁。Gondal 根据 Jeung 所计算的 $2^1\Sigma_g^+$ 态势能曲线($T_e = 22028 \text{ cm}^{-1}$)及 Ross 等实验所得的 $x^1\Sigma_g^+$ 的分子常数(实验结果未给出 D_e 值),将 600 nm 附近的扩散带归结为 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁。然而 Gondal 采用的 $x^1\Sigma_g^+$ 态常数是 $D_e = 5344 \text{ cm}^{-1}$,比最新的实验结果(见表 1)大约高出 900 cm^{-1} ,而这些实验结果^[8~10]很一致,与理论计算也比较接近,因此 Gondal 用 Ross 的实验数据来定性估计光谱来源是不合适的。本文利用基态的实验分子常数^[10],重新计算了 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 跃迁光谱(图 2(b)),考虑到上下能态分别采用了理论和实验的势能曲线,计算中将 $2^1\Sigma_g^+$ 态垂直向上平移 162 cm^{-1} (即移动 $\Delta = D_e^{2^1\Sigma_g^+} - D_e^{x^1\Sigma_g^+}$),以使主峰值与实验值位置相应,由图可见,采用基态的实验分子常数计算得到的光谱形状与采用理论势能曲线的结果是一致的。而且,由以下二方面来看也不能认为 600 nm 附近的扩散带起源于 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 跃迁:首先, Gonda 和马祖光、李兴华均是用紫外激光泵浦 K_2 高里德堡态获得 600 nm 附近的扩散带,而其他小组用 Ar^+ 或染料激光器(波长大于 400 nm)泵浦 K_2 仅获得 575 nm 扩散带,因此推知 600 nm 扩散带的上态很可能是在 $C^3\Pi_u$ 之上的高里德堡态;其二,计算得到的 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 的光谱范围在 550~580 nm 之间,并不覆盖 600 nm 的光谱区。另外, $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 偶极跃迁矩在 14 Bohr 附近有最大值且渐近地趋向于零,因此在 $R = 14.02$ Bohr 附近的跃迁荧光强度将有极大值(跃迁波长约为 570 nm)。由以上的分析看出,上述 570 nm 连续谱应归结为 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁,而 600 nm 扩散带则不应来源于这两态之间的跃迁。

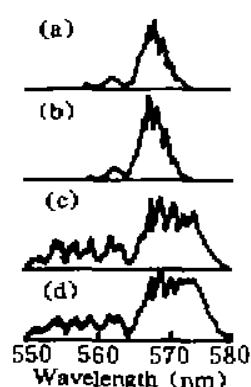


Fig. 2 The comparison between calculation and experiment of K_2 diffuse band originated from $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$ transition

(a) calculated results (with Magnier's calculated potential curves), (b) calculated results (with $x^1\Sigma_g^+$ state experimental molecular constants), (c) experiment results (W. T. Luh *et al.*), (d) experiment results (S. Milosevic *et al.*)

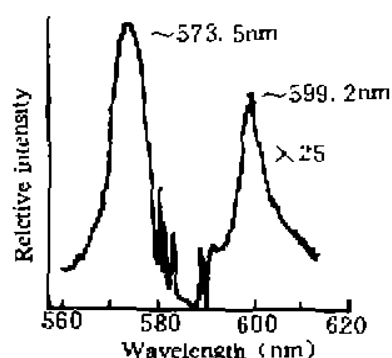


Fig. 3 The diffuse band of K_2 observed by Gondal *et al.*

结 论 通过用量子理论计算钾分子 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁光谱, 将其与 Luh 等、Milosevic 等和 Gondal 等实验结果进行比较与分析, 论证了 570 nm 附近连续谱带来自 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁, 排除了 600 nm 谱带来自 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ 跃迁的可能性。对 600 nm 扩散带的来源尚需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 陈金凯, 蔡坚勇, 柯文新等, 应用激光诱导荧光方法研究 K_2 漫射带产生的机制, 中国激光, 1990, 17(2): 85~88
- [2] 马祖光, K_2 橙黄色扩散带的观察, 哈尔滨工业大学《激光与激光技术论文集》, 1985, 18~24
- [3] 李兴华, 钾分子扩散带研究, 哈尔滨工业大学硕士论文, 1987.
- [4] M. A. Gondal, H. A. Iddressi, Detection of a new diffuse band around 599.2 nm in single photon excitation of $^{39}K_2$ dimer Rydberg states. *Opt. Commun.*, 1992, 94(4): 215~220
- [5] W. T. Luh, J. T. Bahns, K. M. Sando *et al.*, Interference continuum fluorescences of K_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 131(5): 335~338
- [6] S. Milosevic, P. Kowalczyk, G. Pichler, A study of structured continua in K_2 excited by the 457.9 nm Ar-ion laser line. *J. Phys. B*, 1987, 20(10): 2231~2238
- [7] A. J. Ross, P. Crozet, J. d'Incan *et al.*, The ground state, $x^1\Sigma_g^+$, of the potassium dimer. *J. Phys. B*, 1986, 19: L145~L148
- [8] J. Heinze, F. Engelke, Doppler-free polarization spectroscopy of the $B^1\Pi_u$ - $x^1\Sigma_g^+$ band system of K_2 . *J. Chem. Phys.*, 1987, 87(1): 45~53
- [9] L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh *et al.*, Observation of the $^{39}K_2$ $a^3\Sigma_g^+$ state by perturbation facilitated optical-optical double resonance resolved fluorescence spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93(12): 8452~8463
- [10] C. Amiot, The $x^1\Sigma_g^+$ electronic state of K_2 . *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, 147(2): 370~382
- [11] M. Krauss, W. J. Stevens, Effective core potentials and accurate energy curves for Cs_2 and other alkali diatomics. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93(6): 4236~4242
- [12] Magnier, private communication
- [13] G. H. Jeung, A. J. Ross, Electronic structure of the lowest $1^3\Sigma_g^+$, $1^3\Sigma_g^+$, $1^3\Pi_u$, $1^3\Pi_u$, $1^3\Delta_g$ and $1^3\Delta_u$. *J. Phys. B*, 1988, 21(8): 1473~1487

Study on Continuum Fluorescence of K_2 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ Transition*

Lu Zhiwei Liu Li He Weiming Wang Qi Ma Zuguang

(Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Li Lu

(Division of Mathematics, Harbin Medical College, Harbin 150086)

(Received 1995; revised 1995)

Abstract The diffuse band originated from K_2 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ transition was theoretically calculated and compared with the results of Luh's, Milosevic's and Gondal's experiments. The results of the calculation are coincident with the experiments by Luh and Milosevic, and the interpretation that the diffuse band around 600 nm are from K_2 $2^1\Sigma_g^+$ — $x^1\Sigma_g^+$ transition can be rejected.

Key words potassium dimer, diffuse band

* This work was supported by National Natural Science Foundation of China.