

钠分子三重激发态的光谱分析*

李海华, 高虹**

(清华大学物理系, 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 利用逆向微扰法、WKB 节点法和弗兰克-康登因子相位法等计算方法, 分析了 Na_2 分子的 $2^3\Sigma_g^-(\nu=15, J=27) \rightarrow a^3\Sigma_g^+ 2^3\Pi_g(\nu=11, J=11) \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 和 $4^3\Pi_g(\nu=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 的微扰增强光学-光学双共振实验光谱, 计算了 $2^3\Sigma_g^+ a^3\Sigma_g^+ 2^3\Pi_g, 4^3\Pi_g$ 的电子态势能曲线以及相关跃迁的电子跃迁电偶矩, 并在此基础上将理论计算的光谱与实验光谱相比较。

关键词: 束缚-连续跃迁; Na_2

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

1 引言

分子高激发态的结构及动力学过程的研究是当前化学物理领域的重要课题, 通过了解参与化学反应的微观粒子相互作用的细节及其对诸如化合与解离等过程的影响, 有助于我们对化学反应微观机理的深刻理解, 使人工控制反应的方向、产物及效率成为可能^[1, 2]。用量子力学的方法计算分子电子态的势能曲线或曲面, 并进而获得不同电子态间的跃迁几率是化学物理和分子光谱学的一个基本问题, 对深入了解分子结构及化学物理过程有重要意义。电子态结构与分子的几何构型有关, 确定势能曲线或曲面有助于我们了解相关反应的具体走向, 对反应通道作出解释。

由于碱金属双原子分子的结构相对简单, 因而近年来一直是理论和实验研究的热点。确定势能曲线的理论方法大致有两类: 一类属于量子化学的从头计算(*ab initio*)方法, 该方法可以给出一定精度的势能曲线, 从而计算出分子体系的电子跃迁偶极矩等物理量, 其缺点是往往需要作较大容量的计算, 对复杂体系尤为困难^[3]; 另一类方法是直接从实验得到的光谱数据中获得分子势能曲线^[4], 实验观测到的光谱是分子电子态结构的写照, 各种有关分子结构以及复杂相互作用的信息隐含于其中, 我们可以设法用合适的理论方法加以提取。RKR (Rydberg - Klein - Rees) 方法是这类方法中最常用的一种, 其本质是核动力学的准经典近似, 广泛用于由实验所观察到的振、转能级谱构造分子束缚态势能曲线, 而要得到高精度的势能曲线, 实验上必须包含足够多的分子振转谱项值^[5]。为了计算分子连续态势能曲线, 在此基础上又发展了所谓类 RKR (RKR-like) 方法, 类 RKR 法是基于对上下态重叠积分的准经典近似, 而该方法的局限性在于只适用于无干涉结构的分子光谱^[4]。

1995 年俄罗斯学者 Ivanov 和 Sovkov 提出了一系列的计算分子势能曲线的方法^[6-8], 包括逆向微扰方法 (Inverse Perturbation Approach, 简称 IPA 法)、WKB 节点法 (WKB Nodes method) 和弗兰克-康登因子相位法 (Franck - Condon Factor phase method, 简称 FCF 相位法) 等。这一系列

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: gaoh@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2001 - 03 - 09。

方法使用的实验数据均为束缚态—连续态跃迁(bound-free transition)实验光谱,实验获得的连续光谱包含了跃迁前后的束缚态和连续态的重要信息,以及态-态之间的相互作用信息,因此研究光谱就可以分析上下态的势能曲线以及电子跃迁电偶矩等各种物理信息,如:已知束缚态的能量和两个电子态中的一个态的势能曲线来计算另一未知的势能曲线。新方法克服了RKR方法的一些局限性,而且与 *ab initio* 方法相比,极大地简化了数值计算过程,有效地缩减了计算周期。

本文利用IPA法、WKB节点法和FCF相位法分析钠分子三重态的微扰增强光学-光学双共振(Perturbation Facilitated Optical-Optical Double Resonance,简称PFOODR)实验光谱。三重态的PFOODR光谱的获取方法一般是以碱金属双原子分子中由一个单重态和一个三重态相互微扰形成的混合态为中间态,通过两步激发,将分子从单重基态激发到所要研究的三重态,再通过测量来自该三重态的荧光光谱,从而获得有关三重激发态的结构信息。本文所分析的 Na_2 分子的PFOODR光谱,是利用 $A^1\Sigma_g^+$ 态和 $b^3\Pi_u$ 态形成的混合中间态,将 Na_2 分子选择激发至 $2^3\Sigma_g^-$ 、 $2^3\Pi_g$ 和 $4^3\Pi_g$ 等三重激发态,并观测从这些态到连续态 $a^3\Sigma_g^+$ 的束缚-连续荧光光谱^[9]。通过确定相关的势能曲线和跃迁电偶矩等,进一步计算了跃迁光谱,得到了和实验比较相符的结果。

2 理论方法简介

本文所用的IPA法、WKB节点法和FCF相位法已有详细报道^[6-8],为完整起见,以下简单叙述这些方法。

2.1 IPA法

IPA法是在一阶微扰近似的框架内,在已知吸引态势能曲线和跃迁光谱项值的条件下,根据束缚-连续跃迁的连续谱强度分布对零级排斥态势能曲线不断进行一阶微扰修正,从而计算出排斥态的势能。方法如下:

实验中测得的电子跃迁强度谱的理论表达式为

$$B(\nu) = B_0 |C_b(\nu)|^2 \quad (1)$$

其中

$$C_b(\nu) = \langle v | M | E \rangle \quad (2)$$

是束缚态-连续态跃迁振幅, $|v\rangle$ 和 $|E\rangle$ 分别为束缚态和连续态核运动波函数; M 为电子跃迁偶极矩; B_0 为爱因斯坦系数。束缚态能量 E_v 、连续态能量 E 和光的频率 ν 由关系式

$$E_v - E = \epsilon h\nu \quad (3)$$

给出,这里 $\epsilon = -1$ 为光吸收; $\epsilon = 1$ 为光发射。

假定末态势能曲线 $U_f^{(0)}$ 为势能函数的0级近似(以下将所有0级的量加上标“(0)”表示),依据量子力学微扰理论,相应于势能函数 U_f 的一个小微扰 δU_f ,下态薛定谔方程的哈密顿量的微扰 δH 等于 δU_f ,由此得到波函数的一阶微扰表达式

$$\begin{aligned} \delta |E\rangle &= \int |E'\rangle^{(0)} \frac{\langle E' | \delta H | E \rangle^{(0)}}{E - E' + i0} dE' \\ &= \int |E'\rangle^{(0)} \frac{\langle E' | \delta U_f | E \rangle^{(0)}}{E - E' + i0} dE' \end{aligned} \quad (4)$$

相应的跃迁振幅的一阶修正为

$$\delta C_b(\nu) = \int C_{bf}^{(0)}(\nu') \frac{\langle E' | \delta U_f | E \rangle^{(0)}}{E - E' + i0} dE' \quad (5)$$

或为

$$\delta C_{bf}(\nu) = \frac{\pi}{i} C_{bf}^{(0)}(\nu)^{(0)} E \delta U_f |E^{(0)} + P \int C_{bf}^{(0)}(\nu') \frac{({}^{(0)}E' \delta U_f |E^{(0)})}{E - E'} dE' \quad (6)$$

在频率 $\nu_0^{(0)}$ 处 相应于 0 级谱的节点 $C_{bf}^{(0)}(\nu_0^{(0)}) \neq 0$, 这样式 (6) 中的第一项为 0, 省略第二项中的主值记号 P 得到

$$\delta C_{bf}(\nu_0^{(0)}) = \int C_{bf}^{(0)}(\nu') \frac{({}^{(0)}E' \delta U_f |E_0^{(0)})}{E_0^{(0)} E'} dE' \quad (7)$$

由于连续态波函数都是快速振荡的, 而势能曲线变化却比较缓慢, 因此我们可以合理地假定 $\delta U_f(r)$ 随着核间距 r 的变化比波函数 $|E'$ 慢得多, 那么

$$({}^{(0)}E' \delta U_f |E_0^{(0)}) \approx \delta U_f(r_0^{(0)}) (E' - E_0^{(0)}) \quad (8)$$

在点 $\nu_0^{(0)}$ 的一个小的邻域内, 可以将函数看成是线性的, 因此下面的式子成立

$$C_{bf}^{(0)}(\nu) \approx \frac{\varepsilon}{h} \left. \frac{dC_{bf}^{(0)}(\nu)}{d\nu} \right|_{\nu=\nu_0^{(0)}} (E_0^{(0)} E) \quad (9)$$

$$\delta C_{bf}(\nu_0^{(0)}) \approx \left. \frac{dC_{bf}(\nu)}{d\nu} \right|_{\nu=\nu_0} (\nu_0^{(0)} \nu_0) \quad (10)$$

这里 ν_0 是实验谱的节点。将式 (8) (9) (10) 代入式 (7) 并化简, 我们可以得到一阶近似

$$\delta U_f(r_0^{(0)}) \approx \varepsilon h (\nu_0^{(0)} \nu_0) \quad (11)$$

电子跃迁算符 $M(r)$ 可从如下精确的量子力学关系得到

$$M(r) = \frac{\int v |M|E - E(r) dE}{v(r)} \quad (12)$$

2.2 WKB 节点法

准经典理论可以构造另外一个过程来进行分析。由于 $M(r)$ 相对于波函数 $v(r)$ 来说变化很平缓, 因此一个很显然的事实是, 波函数 $v(r)$ 的节点 ξ_k 与 $v(r)M(r) = \int v |M|E - E(r) dE$ 的节点一致, 而这些节点又可由实验谱来确定。根据准经典理论, 有如下积分

$$\Phi(\xi_k) = \int_a^{\xi_k} p dr \approx (k - \frac{1}{4}) \pi \hbar \quad (13)$$

其中 $U(a) = E$, 且 a 对应于满足此式的两个根中较小的根。进一步对这些点进行插值, 即可得到函数 $\Phi(r)$ 和势能函数 $U_f(r)$ 。此处的势能函数是有效势能函数, 即真正的势能函数加上含角动量的项

$$U_f(r) = E_\nu - \frac{1}{2m} \left[\frac{d\Phi(r)}{dr} \right]^2 \quad (14)$$

2.3 FCF 相位法

波函数的重叠积分准经典近似为

$$\Psi_1 | \Psi_2 \approx P_x \sin(\Delta\Phi_x + \frac{\pi}{4}) \quad (15)$$

这里

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_x &= \Phi_1(r_x) - \Phi_2(r_x) \\ &= \int_{r_1}^{r_x} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_1 - U_1(r)]} dr - \int_{r_2}^{r_x} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_2 - U_2(r)]} dr \end{aligned} \quad (16)$$

r_i^{left} 与 WKB 节点法中的 a 定义相同, 从上式很容易得到以下结果:

$$\frac{\partial \Delta \Phi_x}{\partial (h\nu)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_{r_1}^{r_2} [E_1 - U_1(r)]^{1/2} dr \quad (17)$$

由于排斥态势能函数 $U_1(r)$ 已知, 则上式中右边唯一未知的参数是 r_x 。由式(15)和 $\Delta \Phi_x = h\nu - \frac{\pi}{4}$ 对应于连续光谱的节点, 对这些点做进一步插值即可得到 $\Delta \Phi_x(h\nu)$, 并进而得到式(17)左

侧的偏导数 $\frac{\partial \Delta \Phi_x}{\partial (h\nu)}$ 。式(17)右侧的 r_x 可以通过试探求出。在相应于光频 $h\nu$ 的值 r_x 找到后, 则吸引态势能函数为

$$U_2(r_x) = U_1(r_x) + h\nu \quad (18)$$

3 计算结果及分析

根据跃迁前后势能曲线的形状, 实验光谱分为干涉型和非干涉型两种。图1和图2分别是这两种情形的示意。由于核质量远比电子质量大, 根据 Franck - Condon 原理, 分子跃迁前后核动能保持不变, 即 $E_1 - U_1(r) = E_2 - U_2(r)$ 。对于不同的上态势能曲线 $U_1(r)$ 和下态势能曲线 $U_2(r)$, 我们可以有以下两种情形。

第一种情况是对给定的跃迁能量在经典允许区内只有一处 r 满足上式, 则图中的跃迁点是关于核间距的单调函数, 如图1所示。这时跃迁光谱没有干涉结构。对于非干涉型光谱, 由于从上态 E_1 到下态的跃迁点随 r 单调变化, 也即对给定的跃迁能量, 从上态到下态 E_2 的跃迁方式只有1个(只发生在某一确定的核间距处), 从而得到的跃迁光谱非常简单, 光谱形态基本反映了跃迁前振动态波函数的形状, 光谱中出现的非常规则的节点结构代表了上态的振动量子数。所以对非干涉结构的光谱的处理相对来说可以很精确, 计算结果误差较小。

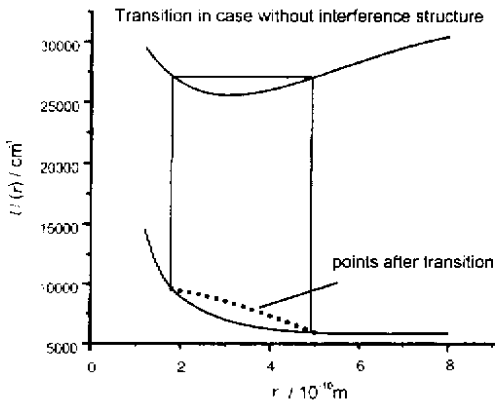


图1 非干涉型光谱势能曲线示意图

Fig. 1 Potential energy curves and transition points in case without interference

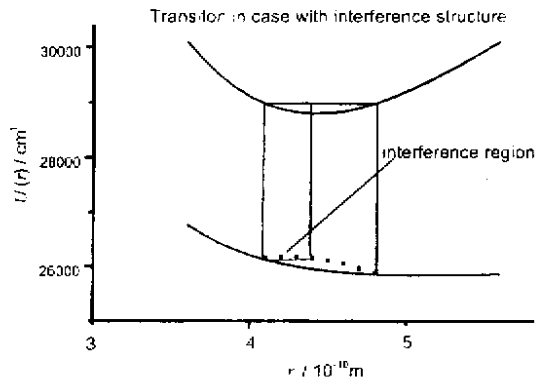


图2 干涉型光谱势能曲线示意图

Fig. 2 Potential energy curves and transition points in case with interference

第二种情况是如果不只一处 r 满足 $E_1 - U_1(r) = E_2 - U_2(r)$, 也就是说 Franck - Condon 跃迁点不是关于核间距的单调函数, 则光谱具有干涉结构, 如图2所示。对于干涉结构的光谱, 对于同一跃迁能量, 从上态到下态的跃迁方式不只一种, 即跃迁可发生在两个或两个以上的核间距上, 这两种跃迁途径之间会如同杨氏双缝一样发生干涉, 从而极大地改变所在光谱区域的跃迁强度, 而且干涉区的光谱强度远远大于非干涉区的光谱强度。这类光谱结构不是很清晰, 在图形处理上误差比非干涉型光谱要大。

3.1 Na₂ 分子 2³Σ_g⁻(ν = 15, J = 27) → a³Σ_g⁻的跃迁

Na₂分子 2³Σ_g⁻(ν = 15, J = 27) → a³Σ_g⁻的跃迁光谱是典型的非干涉型光谱,由于已知上态比较精确的 RKR 势能曲线^{9]},所以首先采用 IPA 方法计算 a³Σ_g⁻态势能曲线。

作为该方法的出发点,首先需要对未知的下态势能曲线作零级近似或至少对势能曲线的位置作出估计。一种粗略简单的方法是根据已知的上态跃迁能量和上态势能曲线(束缚态)确定两个满足 U(r) = E 的位置,由 Franck - Condon 垂直跃迁原理,从这两点到下态的跃迁也在下态的势能曲线上,对应的能量可以从光谱的范围大致确定。在粗略定出势能曲线的首尾两点后,可以用通过这两点的直线或其他符合实际物理情况的函数,作为零级近似连续态势能曲线。由于 IPA 方法收敛比较快,所以零级近似势能曲线不必很精确,有相当大的选择范围。特别是对于非干涉谱,基本上只要求势能曲线的变化趋势符合实际情况即可。而对于干涉谱,零级近似的势能曲线要求要高一些,需要不断尝试。由于 IPA 方法是根据理论计算得到的光谱和实验光谱的节点位置的差别来进行修正的,所以对光谱节点的寻找和对应关系要求比较高。对于 Na₂分子的 2³Σ_g⁻(ν = 15, J = 27) → a³Σ_g⁻跃迁光谱,下态势能曲线有 *ab initio* 理论计算值,我们以此作为出发点。

但由于修正只能在实验光谱涉及的范围内进行,对于在此范围之外的势能曲线可按如下方法处理:对于 r 较小处的势能曲线,由于排斥势基本上是单调的,所以可以由目前的修正势能曲线直接向小 r 方向外延,也可用指数函数。而 r 较大处的势能曲线不总是单调的,如 Na₂分子 a³Σ_g⁻态就在 r 较大处有微弱的吸引势,故须根据一些光谱学常数来进行修正。Na₂分子 a³Σ_g⁻的有关光谱常数为平衡核间距 R_e = 9.62 bohr,势能极值 T_e = 5848 cm⁻¹,振动常数 ω_e = 24.5 cm⁻¹,解离能 D_e = 174 cm⁻¹[^{3]}。长程势能曲线采用如下的 Morse 势

$$V^{\text{Morse}}(R) = D_e \{1 - \exp[-\beta(R - R_e)]\}^2 \quad (19)$$

近似是合适的,由此构造出比较完整的势能曲线。值得指出的是最后求得的势能曲线最精确的部分是在光谱所涉及的范围以内。

经过若干次修正,得出下态势能曲线如图 3 所示。表 1 是用 IPA 方法根据零级近似势能

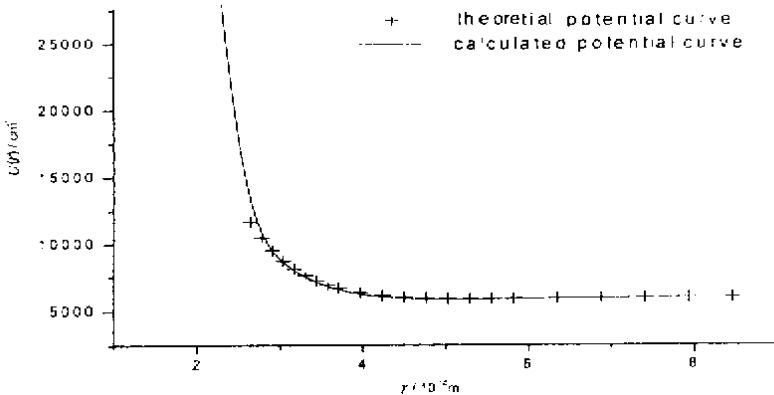


图 3 Na₂分子 a³Σ_g⁻的势能曲线理论值和 IPA 计算值对照

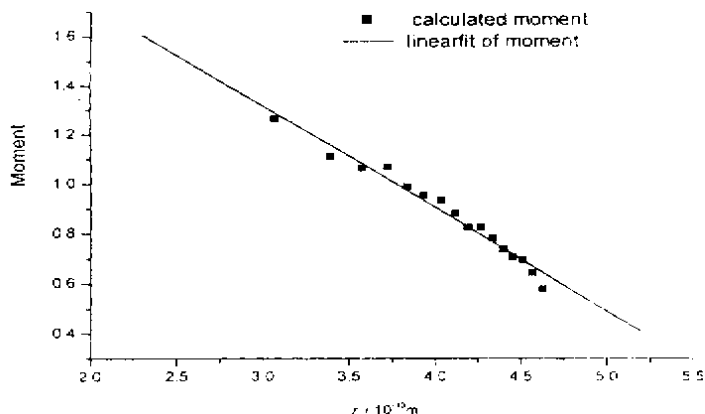
Fig. 3 Comparison between *ab initio* calculation and IPA method for potential curve of a³Σ_g⁻state of Na₂

表 1 IPA 方法计算的零级节点和最终节点与实验光谱节点位置的对照 (cm^{-1})

Table 1 Node positions comparison between experimental values and results of IPA calculations (zero order and after iteration)

Nodes from spectrum	Nodes from calculations (zero order)	Nodes from calculations (after iteration)
18109.97	18121.28	18115.24
18548.51	18553.53	18549.15
18896.88	18901.59	18906.08
19216.32	19205.26	19217.92
19495.72	19480.66	19498.17
19751.99	19732.78	19753.64
19987.41	19962.30	19990.11
20209.61	20176.66	20210.00
20415.83	20384.02	20414.63
20607.08	20584.23	20605.43
20785.09	20776.03	20784.66
20954.70	20959.05	20954.57
21117.23	21132.52	21114.64
21268.22	21295.02	21265.93
21414.42	21441.65	21413.96

曲线计算得到的零级节点位置和经过叠代得到的最终节点位置与实验节点位置的对照, 经过 IPA 方法处理得到的改善显而易见。剩余误差的可能原因, 除了理论本身带来的系统误差以及对光谱取点引起的误差外, 确定实验光谱节点的位置产生的误差有很大的影响。由于实验光谱噪声的影响, 确定光谱节点的位置会有一些的偏差, 导致求得的势能曲线不是光滑曲线, 而从物理上考虑, 势能曲线应该是光滑的, 为了保证势能曲线的光滑, 在每次对势能曲线进行修正后, 都要进行光滑处理, 这样不可避免的会对计算结果造成影响。电子跃迁电偶矩如图 4 所示。图 5 是根据 IPA 得到的分子光谱, 从图中可以看出通过自恰计算的光谱和实验光谱符合得很好。

图 4 Na_2 分子 $2^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的电偶矩Fig. 4 Electronic transition dipole moment of Na_2 corresponding to $2^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition

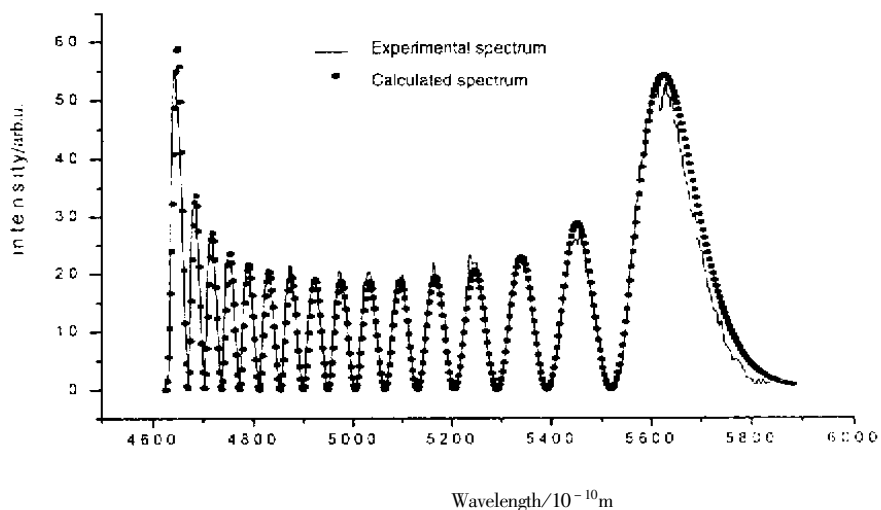


图 5 Na_2 分子的 $2^3\Sigma_g^-(\nu=15, J=27) \rightarrow a^3\Sigma_g^-$ 跃迁光谱理论值和实验值对照

Fig.5 Comparison between experimental spectrum and result of calculations for spectrum of $\text{Na}_2 2^3\Sigma_g^-(\nu=15, J=27) \rightarrow a^3\Sigma_g^-$ transition

用上述计算确定的下态 $a^3\Sigma_g^-$ 态势能曲线可反过来利用 WKB 节点法计算上态 $2^3\Sigma_g^-$ 的势能曲线，这是对 WKB 节点法以及上面计算的势能曲线的检验。

由于 WKB 方法要计算积分 $\langle v | (r) M(r) = \int \langle v | M | E \rangle \langle E | (r) dE$ ，从实验光谱来得到跃迁振幅 $C_b(\nu) = \langle v | M | E \rangle$ 成为问题的关键。实验光谱强度是 $B(\nu) = B_0 |C_b(\nu)|^2$ ，而计算需要的跃迁振幅必须由实验光谱的平方根来确定。实验光谱强度都会含有噪声，以及本底误差，因此消除光谱中的噪声和本底对减少计算误差非常重要。光谱噪声的来源主要是一些多余的高频信息（参看 Na_2 分子 $4^3\Pi_g(\nu=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_g^-$ 的跃迁光谱）以及一些不规则的信号。光谱的高频部分目前是用快速富立叶变换 (FFT) 来过滤，滤波的程度要视具体的物理情况而定。分子光谱的节点实际上是对应于跃迁振幅反号的位置，因此，必须精确确定分子光谱的节点位置（也就是分子光谱的各极值位置），然后从整个光谱中去除由节点位置所构成的本底，这个本底会直接影响跃迁振幅的积分计算。图 6 是计算得到的 Na_2 分子 $2^3\Sigma_g^-$ 势能曲线，可以看出符合得相当不错，可知这些理论方法是自洽的。

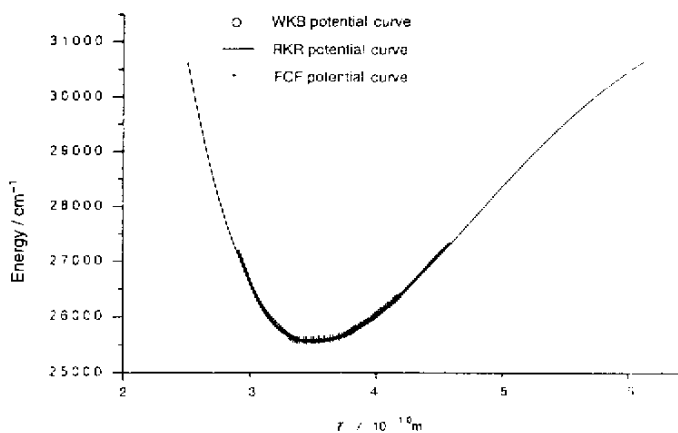


图 6 Na_2 分子的 $2^3\Sigma_g^-$ 态 WKB、RKR、FCF 势能曲线对照

Fig.6 Comparison among WKB, RKR and FCF methods for potential curve of $\text{Na}_2 2^3\Sigma_g^-$ state

3.2 Na_2 分子 $4^3\Pi_g(v=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的跃迁

Na_2 分子 $4^3\Pi_g(v=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的跃迁是另一个非干涉结构光谱的例子,与 $2^3\Sigma_g^-(v=15, J=27) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 跃迁的不同之处是该跃迁的光谱有很强的高频实验噪声。采用 FCF 相位法根据已知的下态势能曲线(由以上计算得到),计算出的 Na_2 分子 $4^3\Pi_g$ 态的部分势能曲线,如图7所示。由于 FCF 相位法计算出的上态势能曲线范围比较窄,所以对此 FCF 势能曲线作数值外延,以在较大的范围内计算跃迁电偶矩,计算结果见图8。图9是经过 FFT 滤波后的实验光谱和 FCF 法计算的光谱的对比。与 $2^3\Sigma_g^-(v=15, J=27) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 跃迁相比,可以看出,数值计算的精确度与实验光谱的精确度相关。

3.3 Na_2 分子 $2^3\Pi_g(v=11, J=11) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的跃迁

Na_2 分子 $2^3\Pi_g(v=11, J=11) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 跃迁产生干涉型光谱。由于干涉型光谱在干涉区内的光谱强度远远大于非干涉区的光谱强度,而且呈现不规则的振荡行为,另外由于非干涉区强度较低,噪音和本底导致不能准确地确定节点位置,从而影响计算结果的精度。

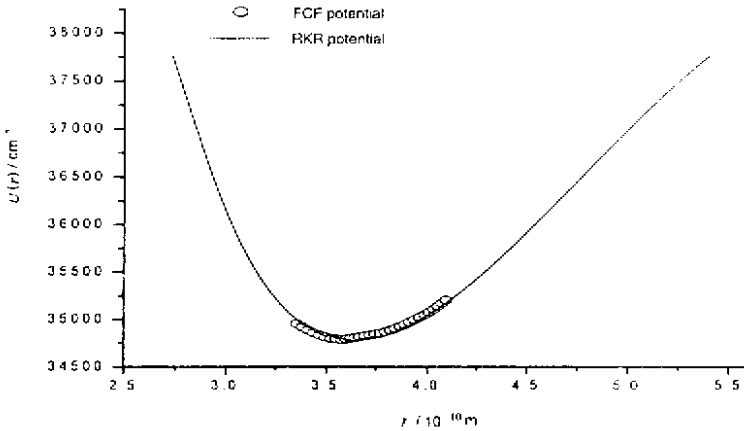


图7 Na_2 分子的 $4^3\Pi_g$ 态 RKR、FCF 势能曲线对照

Fig. 7 Comparison between FCF and RKR methods for potential curve of Na_2 $4^3\Pi_g$ state

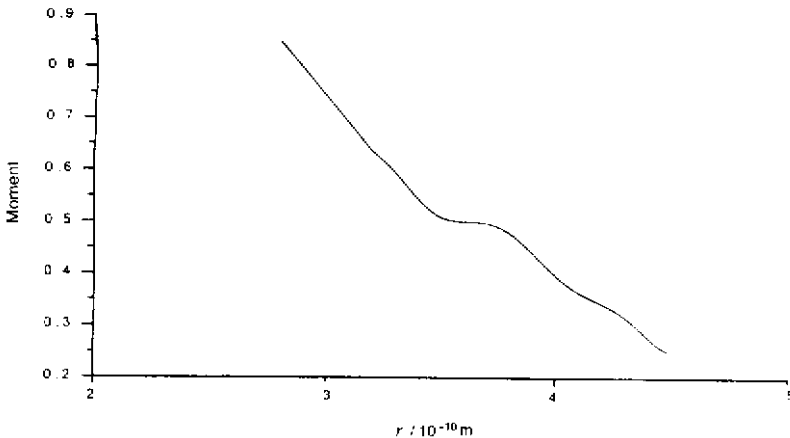


图8 Na_2 分子 $4^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的电偶矩

Fig. 8 Electronic transition dipole moment of Na_2 corresponding to $4^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition

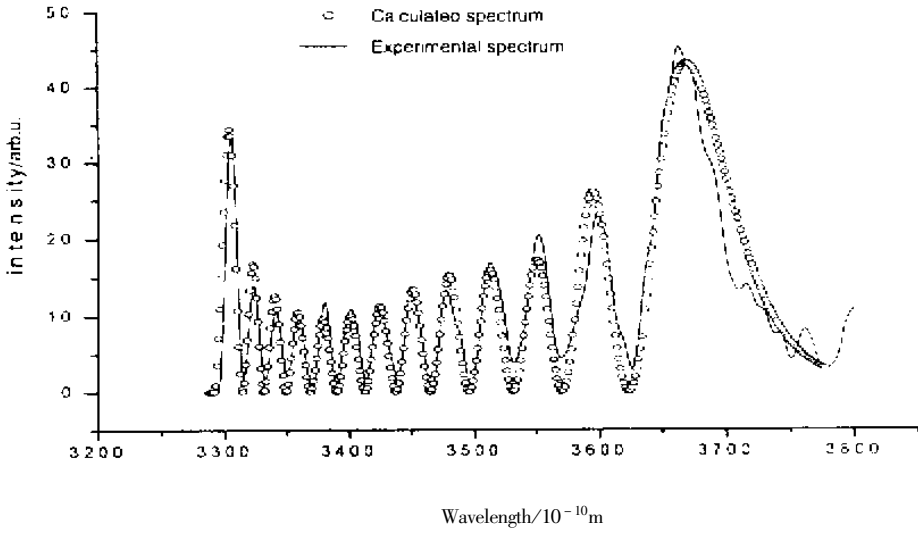


图 9 Na_2 分子 $4^3\Pi_g(v=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 实验光谱(经过 FFT 过滤)和计算光谱对照

Fig.9 Comparison between experimental spectrum(after FFT filter) and result of calculations for spectrum of $\text{Na}_2 4^3\Pi_g(v=12, J=23) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition

由于节点情况相对于非干涉情况而言不很清晰,所以需要多次尝试,才能比较精确地给实验谱节点定位。在此基础上,利用 WKB 节点法计算上态势能曲线和电子跃迁电偶矩,分别如图 10 和图 11 所示。图 12 是由此得到的计算光谱。从中可以看出在非干涉区,光谱符合得很好,但在干涉区,计算得到的强度与实验值有偏离,原因之一是由于实验光谱中位于 440 nm 附近的一个节点处的强度由于干涉效应而偏离零点比较远,导致计算误差增大。

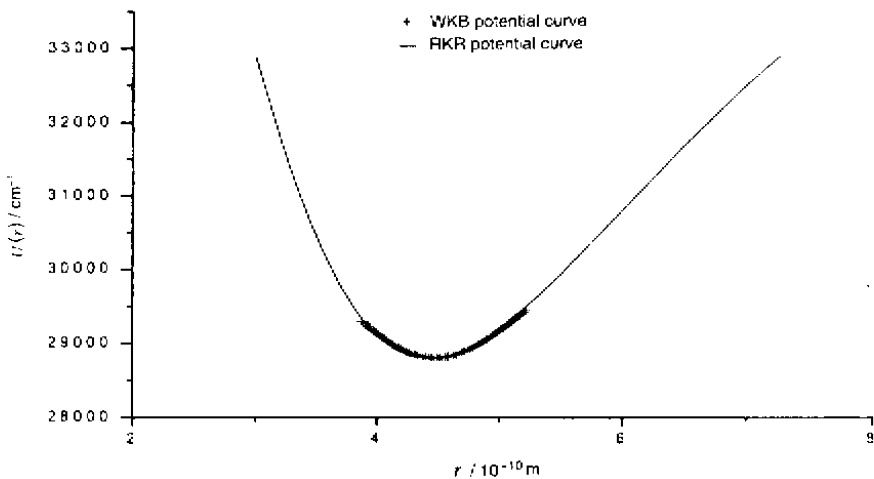


图 10 Na_2 分子的 $2^3\Pi_g$ 态 RKR、WKB 势能曲线对照

Fig.10 Comparison between WKB and RKR methods for potential energy curve of $\text{Na}_2 2^3\Pi_g$

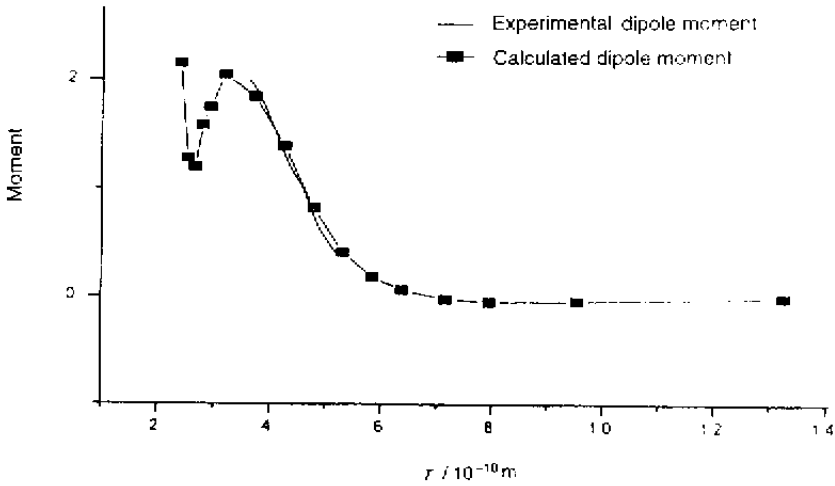


图 11 Na_2 分子 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 的电偶矩实验值和计算值对照

Fig. 11 Comparison between experimental values and result of calculations for electronic transition dipole moment of Na_2 corresponding to $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition

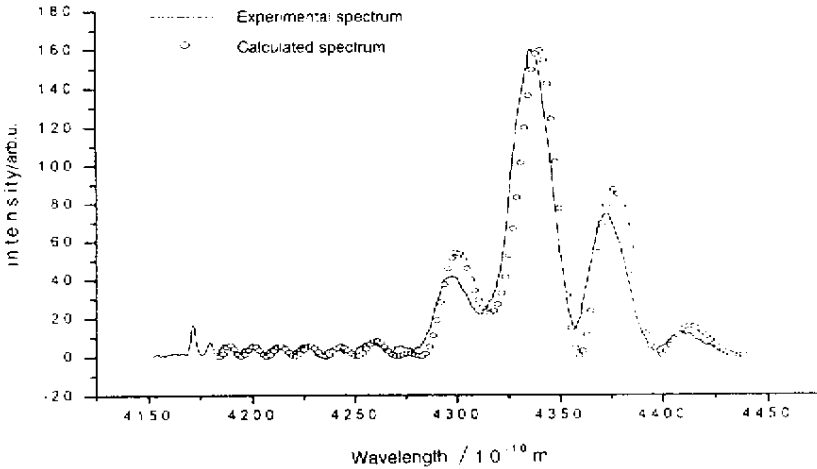


图 12 Na_2 分子 $2^3\Pi_g(\nu=11, J=11) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 实验光谱和计算光谱对照

Fig. 12 Comparison between experimental spectrum and result of calculations for spectrum of Na_2 $2^3\Pi_g(\nu=11, J=11) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ transition

4 总 结

本文分析了 Na_2 分子从 $2^3\Sigma_g^-(\nu=15, J=27)$ 、 $2^3\Pi_g(\nu=11, J=11)$ 以及 $4^3\Pi_g(\nu=12, J=23)$ 到 $a^3\Sigma_u^+$ 态的束缚-连续跃迁光谱, 计算了上述各态的势能曲线以及有关的跃迁矩阵元, 并由此计算分子光谱。对于非干涉光谱, 由于光谱形状比较简单, 干扰信息较少, 计算的光谱和实验光谱符合得很好。对于干涉光谱, 由于光谱形状不规则, 造成数据处理上的难度, 计算精度相应地降低。

总之, 本文采用了一系列的“反推”计算方法, 能直接从实验光谱出发确定分子电子态的势能曲线、电子跃迁矩阵元以及跃迁光谱, 相对于 *ab initio* 方法来说, 计算量小, 计算速度快, 能够在短时间内得出有关分子电子态的重要信息, 计算精度也比较高。由于不同的方法基于不

同的物理近似,近似的程度也不尽相同,因此,每种方法有其适用的范围,而且给出的精度也有差异。比如,带有干涉结构的光谱和没有干涉结构的光谱,计算上就有区别。

致谢:作者感谢李丽教授和刘耀明教授提供的实验数据和有益的讨论,感谢俄罗斯 V. S. Ivanov 教授和 V. B. Sovkov 博士提供的部分计算程序以及深入的讨论。

参 考 文 献

- [1] Brumer P , Shapiro M. *Accounts of Chemical Research* , 1989 , **22** : 56
- [2] Gordon R J , Rice S A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* , 1997 , **48** : 601
- [3] Magnier S , Millie Ph , Dulieu O , Masnou – Seeuws F. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 7113
- [4] Helene Lefebure – Brion , Robert W Field. *Perturbations in The Spectra of Diatomic Molecules* , 1986 : 189
- [5] Child M S , Essen H , Robert J LeRoy. *J. Chem. Phys.* , 1983 , **78** : 6732
- [6] Ivanov V S , Sovkov V B. *Optics and Spectroscopy* , 1996 , **81** : 52
- [7] Ivanov V S , Sovkov V B. *Proceedings of the XII International Symposium – school on High Resolution Molecular Spectroscopy* , 1997
- [8] Ivanov V S , Sovkov V B , Serov V N , Li Li. *Inversion Procedures for the PFOODR Experimental Data on the Li₂ Molecule* , ICONO '98 : Laser Spectroscopy and Optical Diagnostics : Novel Trends and Applications in Laser Chemistry , Biophysics and Biomedicine , Editors : Chikishev A Y , Zadkov V N , Zheltikov A M. 1999 : 187
- [9] Whang T J , Tsai C C , Stwalley W C , Lyrre A M , Li Li. *Journal of Molecular Spectroscopy* , 1993 , **160** : 411

Spectroscopic Analysis of the Triplet States of Na₂^{*}

Li Haihua , Gao Hong^{**}

(*Laboratory of Atomic , Molecular and Nanoscience , Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084*)

Abstract Perturbation facilitated optical – optical double resonance spectra of Na₂ from 2³Σ_g⁻(ν = 15 , N = 27) , 2³Π_g(ν = 11 , J = 11) and 4³Π_g(ν = 12 , J = 23) states to a³Σ_u⁺ are analyzed using inverse perturbation approach , WKB nodes method and Franck – Condon factor phase method. Electronic potential energy curves for these states and the corresponding electronic transition dipole moments are determined. Spectra thus evaluated are compared with experimental results.

Key words Bound – free transition , Na₂

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed , Email : gaoh@mail. tsinghua. edu. cn