

激光诱导 NO₂ 分子 500—532 nm 区荧光 激发谱的实验研究*

崔执凤¹⁾ 陈 东²⁾ 凤尔银¹⁾ 季学韩¹⁾ 陆同兴¹⁾ 李学初³⁾

¹⁾ 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000)

²⁾ 华东冶金学院工业自动化系, 马鞍山 243002)

³⁾ 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

(2000 年 2 月 1 日收到, 2000 年 5 月 9 日收到修改稿)

用准分子激光抽运可调谐染料窄带激光测定了室温下 NO₂ 分子 500—532 nm 区高分辨荧光激发谱, 在两个较强吸收区 505—510 nm 和 513—520 nm 范围内标识了 25 个振动带, 并作了转动分析, 得到了相应的带头位置、转动常数和旋-转偶合常数等分子光谱常数, 在 25 个振动带中有 5 个谱带是新发现的, 所有得到转动分析的谱线均属于平行跃迁 $\tilde{X}^2A_1-\tilde{A}^2B_2$, 对实验结果的分析表明电子激发态 \tilde{A}^2B_2 受到基态 \tilde{X}^2A_1 高振动能级的强烈扰动.

关键词: 激光诱导荧光激发谱, 振动带, 转动分析

PACC: 3320, 3380

1 引 言

NO₂ 分子在大气化学和燃烧过程中起着重要的作用, NO₂ 分子的光化学反应是同温层破坏和城市烟雾形成的重要原因之一, 是大气污染的一个关键因素. 它具有多原子分子的一些典型特征, 包含丰富的光谱信息, 如态-态相互作用(曲线交叉效应、Renner-Teller 效应等)、态内非谐性效应(费密共振等), 以及在可见光谱区谱线密集, 光谱结构无规则性、无周期性, 存在反常长荧光寿命等. 对 NO₂ 分子光谱的深入研究, 有助于人们揭示多原子分子复杂光谱结构的内在机理, 建立多原子分子光谱的新理论, 因此数十年来 NO₂ 分子的研究一直倍受光谱学和光化学工作者的重视.

NO₂ 分子在 400—800 nm 光谱范围内都有较强的吸收截面, 且光谱线密集, 振转结构无明显的规律性和周期性, 多年来人们在 NO₂ 分子在可见区光谱结构的分析方面已做了较多的实验和理论研究工作^[1-5], 但仍有许多问题尚未得到解决. Bist 和 Brand^[5] 在 500 nm 激发波长处发现了 $|\Delta K|=2, 4, 6$ 的转动禁戒跃迁. 最近几年, Delon 小组在 NO₂ 分子

光谱研究方面做了较细致的工作^[6-8], 实验测定了射流下 16300—18502 cm⁻¹ 区域的荧光激发谱, 标识了 315 个具有²B₂ 振动对称性的振动带, 对振动能级分布的统计分析发现, NO₂ 分子在该区域有明显的混沌行为, 存在较强的能级排斥, 具有长程相关性和 Porter-Thomas 强度分布的特点, 但同时由傅里叶变换分析表明, 这种混沌行为与完全的混沌状态之间还存在较大的差别. 近十几年来我们对常温下 NO₂ 分子在可见区的光谱结构和激发电子态的动力学特性进行了一系列研究, 测定了室温条件下 568—592 nm 区的激光诱导荧光激发谱, 对其中的 14 个振动带进行了转动分析, 并用“多母能级耦合模型”对态-态相互作用机制进行了理论计算, 较好地解释了实验结果^[2, 3], 从理论上研究了 NO₂ 分子在该区域产生混沌行为的机理^[4]. 虽然 NO₂ 分子可见区光谱的实验研究已经有了很大进展, 但是由于其光谱结构异常复杂, 使得对光谱结构的分析和态-态相互作用机理的揭示还没有得到完全解决, 特别在短波区, 不仅能级数据遗漏较多, 而且不同的实验数据之间差异较大, 因此必须要丰富和完备 NO₂ 分子在可见光谱区的光谱数据. 本文报道了用准分子激光抽运可调谐染料激光, 测定了室温下 NO₂ 在短

* 国家自然科学基金(批准号 9873051)及安徽师范大学专项基金资助的课题.

波 500—532 nm 区的激光诱导荧光激发谱,对其中两个较强的光谱区进行了转动标识,分析了其中的 25 个振动带,给出了带源位置和转动常数,其中有 5 个是新发现的振动带.结果表明此区域的大部分荧光来自于 2B_2 电子态,且受到基电子态高振动能级的强烈扰动,所标识的谱线都具有 2B_2 振动对称性,属 $\Delta K = 0$ 的平行跃迁.

2 实 验

实验装置示意图如图 1 所示.反应池整体是圆柱体形,由不锈钢材料经氩弧焊接而成.池的两臂端口装有布儒斯特窗 W_1, W_2 ,两臂中装有 $\phi 4$ mm 小孔光阑,用来抑制杂散光.荧光会聚透镜 L_1, L_2 可以在侧管内移动.反应池通过高真空机组抽真空.池的背景真空度可达 2.66×10^{-4} Pa. NO_2 分子气体样品是自己制备的,反应池中的气体压力在 2.66×10^{-4} — 13.3 Pa 范围内可调.激发光源为 LPX-105i (Lambda Physik 公司)准分子激光抽运的带有腔内标准具的染料激光,染料为 LC5000,染料激光波长可调谐范围为 480—535 nm,激光线宽为 0.001 nm,单脉冲能量约为 10 mJ,频率为 30 Hz.输出激光束由 $f = 98$ cm 的会聚透镜 L 会聚在反应池中心 O 处,在与激光束垂直的方向上, NO_2 分子辐射的荧光经组合透镜 L_1, L_2 会聚在光电倍增管(PMT, Model R374)的光阴极上,输出信号经 BOXCAR(普林斯顿仪器公司,SR250)平均后由记录仪记录.实验时 BOXCAR 平均器门宽为 $1 \mu\text{s}$,延时约 $2 \mu\text{s}$,灵敏度为 0.1 V/V,积分次数为 30.为了精确测定激光的绝对波长,必需对激光器的绝对波长扫描系统进行校正.染料激光经过反应池后经透镜系统入射到 2 米光栅摄谱仪的入射狭缝处,测定激光的二级光谱对绝对波长进行校准,摄谱仪的波长读数由 Hg 灯 546.073, 535.405, 512.063, 502.564 nm 标准谱

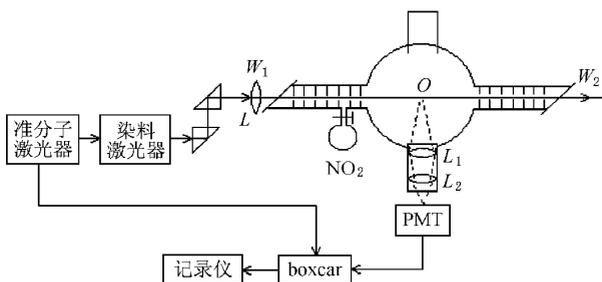


图 1 实验装置示意图

线的绝对波长进行定标后得到,摄谱仪的分辨率为 0.001 nm,激光绝对波长测量值的精确度不低于 0.001 nm.

3 实验结果及分析

实验测定了常温下 500—532 nm 区的高分辨荧光激发谱,其谱线的稠密程度要比长波区域^[1]高得多,谱线的强度分布近似无规则的,仅能分析其中的 25 个振动带,其中最强带的激发波长落在 505—510 nm 和 512—520 nm 区,高分辨光谱如图 2 所示,尤其 509—513 nm 区的光谱结构很复杂,其中的许多振动带尚未能加以标识.

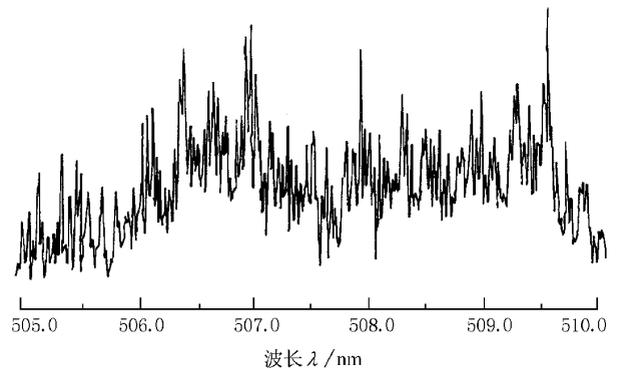


图 2 NO_2 分子 505—510 nm 区荧光激发谱

对实验测定的 25 个振动带作了转动结构分析,结果表明荧光激发谱的主要结构来源于基电子态 2A_1 的 $N = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ 等的转动能级,向 $\tilde{A}{}^2B_2$ ($K = 0$) 的 $N = 1, 3, 5, 7, 9, 11$ 等转动能级的 $\Delta K = 0, \Delta N = \pm 1$ 的跃迁.在荧光谱中除了转动结构外,还能看到一些由于转动-自旋相互作用所引起的不规则自旋分裂所导致的精细结构.我们对实验测定的 500—532 nm 区高分辨荧光激发谱的两个最强区域(505—510 nm 和 513—520 nm)的部分振动带进行了转动分析,标识了其中的 25 个振动带,其中 No. 14, 17, 18, 20, 24 等 5 个谱带尚未见文献报道,并求出了这些带的光谱常数,结果见表 1 所示.表 1 中 25 个振动带的序号是按照波数增加的顺序标记的,没有特别的含义.在这 25 个振动带中基电子态 $\tilde{X}{}^2A_1$ 的自旋-轨道耦合常数 $\bar{\epsilon}_{bb}''$ 很小($\bar{\epsilon}_{bb}'' = -0.003 \text{ cm}^{-1}$)^[9],超过本实验仪器的分辨率,故略去.

表 1 NO₂ 分子 25 个振动带的光谱常数

序号	$T_{v'}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{B}'/\text{cm}^{-1}$ $R(0)-P(2)$	$\tilde{B}'/\text{cm}^{-1}$ $R(2)-P(2)$	$\tilde{B}'/\text{cm}^{-1}$ $R(4)-P(4)$	$\tilde{\epsilon}'/\text{cm}^{-1}$ $R(0)$	$\tilde{\epsilon}'/\text{cm}^{-1}$ $R(2)$
1	19269.52	0.418	0.352
2	19289.99	0.429	0.370
3	19307.87	0.425	0.369			
4	19318.58	0.421	0.369			
5	19329.31	0.424	0.372			
6	19341.37	0.430	0.376			
7	19348.68	0.429	0.390	0.408	0.16	
8	19361.44	0.426	0.352			
9	19366.14	0.426	0.368	0.388		
10	19371.67	0.420	0.377			
11	19389.31	0.420	0.373			
12	19394.12	0.421	0.384	0.382		0.19
13	19407.63	0.429	0.392	0.378		
14	19412.44	0.417	0.387	0.386	0.27	
15	19421.47	0.428	0.424			
16	19434.03	0.421	0.380	0.385	0.21	
17	19622.40	0.424	0.391			
18	19635.18	0.427	0.409	0.382		
19	19648.62	0.428	0.362			
20	19666.68	0.432	0.383	0.385		
21	19678.95	0.431	0.487	0.495		
22	19695.66	0.422	0.431	0.426		
23	19710.76	0.426	0.416			
24	19725.79	0.422	0.457	0.447		0.07
25	19757.88	0.427	0.361			

对于 NO₂ 分子的转动能级可采用近长对称陀螺近似,对 $\tilde{A}^2B_2(K=0)$ 转动能级的自旋分量 $F_1(N')$, $F_2(N')$ 可表示如下:

$$F_1(N') = T_{v'} + \bar{B}'N'(N'+1) + \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb}N', \quad (1a)$$

$$F_2(N') = T_{v'} + \bar{B}'N'(N'+1) + \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb}(N'+1), \quad (1b)$$

式中 $T_{v'}$ 为激发电子态的电子振动能量,

$$\bar{\epsilon}'_{bb} = \frac{1}{2}(\epsilon'_{bb} + \epsilon'_{cc}),$$

$$\bar{B}' = \frac{1}{2}(B' + C'),$$

$\bar{\epsilon}'_{bb}$, \bar{B}' 分别为有效旋转耦合常数和有效转动常数.

基电子态转动能级的能量公式为

$$F(N'') = T_{v''} + \bar{B}''N''(N''+1), \quad (2)$$

式中 $T_{v''}$ 为基态的振动能量,对 $(0,0,0)$ 能级, $T_{v''} = 0$, 对 $(0,1,0)$ 能级, $T_{v''} = 749.65 \text{ cm}^{-1[9]}$.

由上述各式,根据实验测定的光谱可计算得到表 1 中各光谱常数 $\bar{\epsilon}'_{bb}$ 从实验测得的 $R(0)$ 或 $R(2)$ 线分裂距由

$$\begin{aligned} \Delta\nu_R(0) &= F_1(1) - F_2(1) \\ &= \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb} + \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb} \cdot 2 = \frac{3}{2}\bar{\epsilon}'_{bb}, \quad (3a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_R(2) &= F_1(3) - F_2(3) \\ &= \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb} \cdot 3 + \frac{1}{2}\bar{\epsilon}'_{bb} \cdot 4 = \frac{7}{2}\bar{\epsilon}'_{bb} \quad (3b) \end{aligned}$$

计算得到,基电子态的有效转动常数 \bar{B}'' 从 $R(0)-P(2)$ 或从 $R(2)-P(4)$ 间距由

$$R(0)-P(2) = 6\bar{B}'', \quad (4a)$$

$$R(2)-P(4) = 14\bar{B}'', \quad (4b)$$

计算得到,激发电子态的有效转动常数 \bar{B}' 从 $R(2)-P(2)$ 或从 $R(4)-P(4)$ 间距由

$$R(2)-P(2) = 10\bar{B}' + \bar{\epsilon}'_{bb}, \quad (5a)$$

$$R(4)-P(4) = 18\bar{B}' + \bar{\epsilon}'_{bb} \quad (5b)$$

计算得到 \bar{B}' 的值稍微依赖于 $\bar{\epsilon}'_{bb}$ 符号的选择, 本实验中选择 $\bar{\epsilon}'_{bb} > 0^{[10]}$. 激发电子态的电子振动能级的能量 $T_{v'}$ 由

$$T_{v'} = R(0)_{\alpha} + \frac{1}{2} |\bar{\epsilon}'_{bb}| - 2\bar{B}' \quad (6)$$

计算得到, 式中 $R(0)_{\alpha}$ 为 $R(0)$ 双重线中长波方向的分量. $\bar{\epsilon}'_{bb}$ 为由测定的 $R(0)$ 分裂裂距计算得到. \bar{B}' 为由测定的 $R(2) - P(2)$ 计算得到. 激发电子态转动量子数标识由基态组合差

$$R(N'') - P(N'') = 4\bar{B}'' \left(N'' + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

计算得到. 对于受到严重扰动的非规则振动带, 其谱线之间的相对强度不同于规则振动带谱线之间相对强度所满足的规律, 谱线的强度分布近似无规则的, 此时仅根据谱线的强度分布无法对振动带的转动结构进行准确的标识. 我们对振动带的转动结构进行分析时, 考虑谱线强度分布规律的影响, 通过比较已知的 NO_2 电子基态的转动常数 ($\bar{B}'' = 0.422 \text{ cm}^{-1}$) 和由实验测定结果计算得到的基态转动常数值, 可以判断各个振动带转动结构分析以及波长测定的准确性和可靠性. 本实验通过测定 $R(0)$ 与 $P(2)$ 之间的间距得到 25 个振动带的基态转动常数平均值 $\bar{B}'' = 0.424$, 标准差为 0.004 cm^{-1} . 由此可知, 我们对 25 个振动带的转动分析结果较准确和可靠. 谱线转动结构分析中主要排列了从 $\tilde{X}^2A_1 (K''=0)$ 支能级向 $\tilde{A}^2B_2 (K'=0)$ 支能级的跃迁, 对转动谱线的标识在实验误差范围内满足:

$$\bar{B}' (\text{从 } R(0) - P(2)) = 0.422 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1},$$

$$\bar{B}' (\text{从 } R(2) - P(2)) = 0.4 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1},$$

$$\bar{B}' (\text{从 } R(4) - P(4)) = 0.4 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}.$$

转动分析结果见表 2 所示.

光谱分析表明, 在研究的光谱范围内, NO_2 分子具有稠密的谱线. 由于在常温下不仅 $\tilde{X}^2A_1 (K''=0)$ 支能级的 $N''=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ 能级获得布居, 而且对于 $K''=1$ 支能级的低 N'' 能级也存在较多布居, 因此有绝大部分没有得到分析的较强转动谱线, 可能归属于 $K''=1$ 支能级的跃迁, 也有一些可能来源于转动禁戒和自旋禁戒跃迁, 见图 3 所示. 对于 No. 14 振动带, 这种现象比较明显, 有待于进一步分析. 此外尚有一部分较强的谱线未得到转动排列, 其主要原因是由于电子激发态 \tilde{A}^2B_2 受到基态 \tilde{X}^2A_1 高振动能级的强烈扰动所致, 详见后面的讨论.

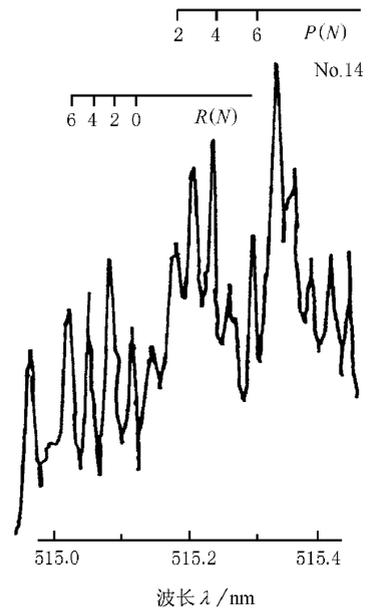


图 3 NO_2 分子 No. 14 振动带荧光激发谱

另外振动带与振动带之间的交叉及谱线的重叠现象十分普遍, 如图 4 所示, No. 17 振动带的 P 支与 No. 18 振动带 R 支互相重叠, 给光谱分析带来极大困难.

对光谱的转动分析同时表明, 振动带一般在 R 支形成带头, 但我们也观察到在 P 支形成带头的振动带, 如图 5 所示, 这说明不同振动能级的转动常数差异较大.

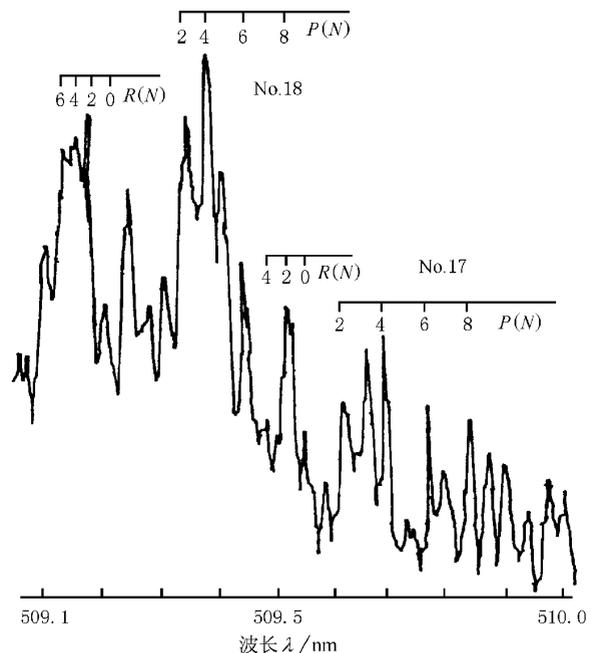
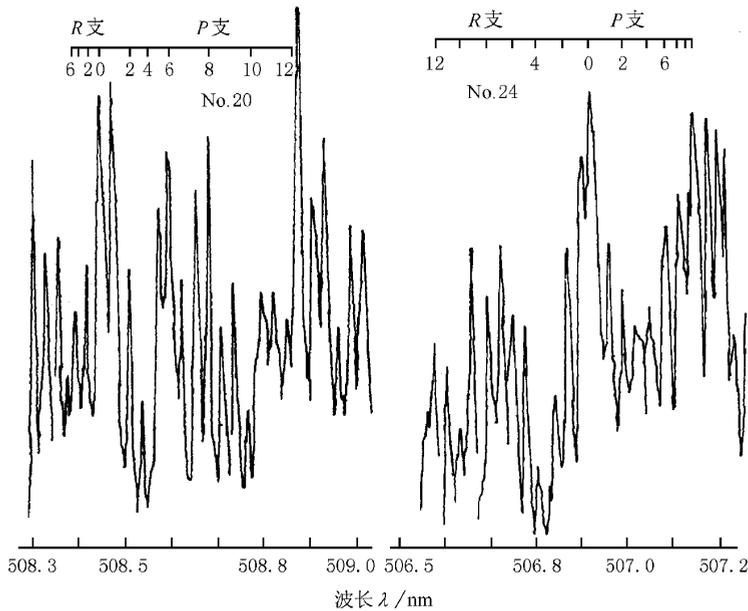


图 4 NO_2 分子 No. 17, No. 18 振动带荧光激发谱

表 2 NO₂ 分子 $\tilde{X}^2A_1(K''=0) \rightarrow \tilde{A}^2B_2(K'=0)$ 跃迁转动分析结果

序号	N''	R 支/cm ⁻¹	P 支/cm ⁻¹	序号	N''	R 支/cm ⁻¹	P 支/cm ⁻¹	
No. 1	0	19270.22		No. 2	0	19290.73		
	2	19271.23	19267.71		2	19291.85	19288.16	
	4	19271.72	19265.38		4		19286.23	
	6		19262.54		6		19283.75	
	8		19259.14		8		19280.31	
No. 3	0	19308.61			10		19277.64	
	2	19309.75	19306.06		12		19274.05	
	4		19303.80		No. 4	0	19319.32	
	6		19301.33			2	19320.49	19316.79
No. 5	0	19330.05				4		19314.59
	2	19331.23	19327.50			6		19311.97
	4		19324.59		8		19308.93	
	6	19332.33	19322.14	No. 6	0	19342.12		
	8		19318.57		2	19343.30	19339.54	
10		19314.46	4			19337.34		
6		19332.33	6			19334.49		
No. 7	0	19349.48		8		19331.12		
	2	19350.81	19346.91	No. 8	0	19362.14		
	4	19352.12	19345.09		2	19365.28	19359.58	
	6		19343.11		4		19357.24	
	8		19340.78	No. 10	0	19372.42		
10		19338.73	2		19373.67	19369.90		
No. 9	0	19366.96			4		19368.02	
	2	19368.02	19364.34		6	19374.53	19364.34	
	4	19369.04	19362.06		No. 12	0	19394.89	
	6		19359.32	2		19396.20	19392.36	
8		19356.11	4	19397.19		19387.65		
0	19390.05	19387.52	6			19386.17		
2	19391.25	19385.20	No. 14	0		19413.20		
4		19382.14		2	19414.58	19410.71		
6		19379.48		4	19415.36	19408.41		
8	19390.15			6		19405.83		
10	19388.48			No. 16	0	19434.69		
12	19386.16		2		19435.97	19432.16		
No. 13	0	19408.41			4	19436.95	19430.03	
	2	19409.74	19405.83		6		19427.84	
	4	19410.71	19403.76		No. 18	0	19438.34	
	6		19400.78	2		19635.98	19633.42	
8		19397.19	4	19637.50		19631.53		
0	19422.32	19419.85	6	19638.40		19629.32		
No. 15	2	19424.00	19418.30	8	19640.66	19627.84		
	4		19418.30	No. 20	0	19667.45		
	6	19427.51	19416.57		2	19668.69	19664.79	
	8		19414.58		4	19669.88	19662.54	
0	19623.18	19620.64	6		19670.95	19660.06		
No. 17	2	19624.55	19618.60		8	19672.20	19657.70	
	4		19618.60	10		19655.26		
	6		19616.32	12		19652.34		
	8		19613.75	No. 22	0	19696.52		
No. 19	0	19649.32			2	19698.29	19693.94	
	2	19650.39	19646.77		4	19699.98	19692.39	
	4		19644.60		6	19702.11	19690.79	
	6	19651.64	19640.58		8	19704.76	19689.50	
8		19637.50	No. 24	0	19726.71			
No. 21	0	19679.93			2	19728.25	19723.68	
	2	19682.22		19677.35	4	19730.43	19722.37	
	4	19684.86		19675.96	6	19732.72	19721.16	
	6	19688.14		19675.47	8	19735.34	19720.08	
No. 23	8	19691.53			10	19737.80		
	0	19711.59		19709.04	12	19740.26	19718.50	
	2	19713.20		19707.23	14	19743.66		
	4			19705.76	No. 25	0	19758.60	
	6	19716.31		19703.39		2	19759.65	19756.04
	8	19717.69		19701.34		4		19753.39
	10	19719.67		19699.66		6		19750.01
	12		19697.56					

图5 NO₂分子 No. 20, No. 24 振动带荧光激发谱

4 讨 论

对实验得到的荧光激发谱的分析表明,在该区域内所有观察到的跃迁矩都是平行于 NO₂ 分子近长对称陀螺轴的,该轴在分子平面内且与 C₂ 轴垂直,故跃迁属于平行跃迁,选择定则为 $\Delta K = 0, \Delta N = \pm 1 (K'' = 0)$,其中 K 为近长对称陀螺近似下,分子角动量在对称陀螺轴上分量的量子数.根据平行跃迁的选择定则,对于 K'' = 0 的跃迁, Q 支不出现,这与实验结果一致.又跃迁下态是 A₁ 振动对称性的,因此可以认定激发上态具有 B₂ 振动对称性的,同时 NO₂ 分子有两个等同的 ¹⁶O 核,根据交换对称性的要求,对 B₂ 振动对称性的能级,不出现转动量子数为偶数的转动能级,这也与实验分析结果一致,这证明了对激发上态具有 B₂ 振动对称性的判断是正确的.理论分析表明,NO₂ 分子在可见光谱区有 4 个电子态,即 ²B₂, ²B₁, ²A₁, ²A₂,其中 ²A₁ 为电子基态, ²B₂, ²B₁, ²A₂ 态为电子激发态, ²A₂ 态作为电子激发态只出现在 3 eV^[5] 以上的区域,且对基态 ²A₁ 电子态的跃迁是电子禁戒的.对于 ²B₁ 作为电子激发态的情形,一般认为只有在激发波长短于 500 nm 时才有较大的吸收截面,且跃迁是垂直跃迁,因此可以排除 ²B₁, ²A₂ 电子态作为激发上态的可能性.又 NO₂ 分子的简正振动模有 a₁(v₁, v₂), b₂(v₃) 两种

类型的对称性,因此电子和振动对称性的可能组合为

$$a_1 \times {}^2B_2 = {}^2B_2^V, \quad B_2 \times {}^2A_1 = {}^2B_2^V.$$

虽然 ²A₁ 电子态作为荧光上态是电子禁戒的,但由于 ²A₁ 与 ²B₂ 电子态的绝热势能曲线存在交叉现象,使 ²A₁ 态高振动能级有可能从 ²B₂ 态“借”得一定振子强度,作为荧光上态向基态跃迁.同时 NO₂ 分子在可见光谱区复杂的光谱结构和密集的振动带列可以说明 ²B₂ 电子态受到其他电子态的强烈扰动. Delon 等人分析表明^[7],在 500—550 nm 区, ²B₂ 电子态只有 59 个具有 ²B₂ 振动对称性的振动能级.而实验研究的结果认为在该区至少存在 167 个具有 ²B₂ 振动对称性的振动带.如此大的差异说明该区域不可能是全部来自于 ²B₂ 电子态的,它必然受到了其他电子态的扰动.而如此高的振动带密度说明这种扰动只可能来自于 ²A₁ 电子态, ²A₁ 电子态在该区域约有 269 个具有 ²B₂ 振动对称性的振动能级.如果这种观点成立,在该区域的实验研究对振动带的排列还有较大遗漏,这也从一个侧面说明对于 NO₂ 分子在该区域的实验研究有必要进一步深入.

从以上的分析情况也可以看出该区域光谱结构的复杂性,光谱结构无明显的规则性和周期性,谱带交叉和谱线重叠情况普遍存在,谱线密集,并随激发波长变短密集程度加剧.谱线的强度分布不同于规则振动带是近似无规则的,这是由于电子激发态 ²B₂

的振动能级受到基电子态²A₁ 高振动能级的扰动, 导致其振动带的谱线强度分布发生变化, 并偏离规则振动带的谱线强度分布规律. 当这种扰动较弱时可以用微扰理论来解释. 但对于 NO₂ 分子, 其基电子态²A₁ 在本实验所测定的能量范围内具有很高的振动能级密度, 这样会造成一个²B₂ 电子态的振动能级将会受到多个基电子态²A₁ 高振动能级的扰动, 这些能级之间的相互作用强到无法用微扰理论来解释振动带的结构和谱线的强度分布^[4], 因此本实验中所分析的振动带其强度分布近似无规则的. 在我们分析的 12 nm 范围内只能排列 25 个振动带. 由于实验的分辨率和噪声屏蔽问题的限制, 还有不少谱带没有得到确认, 因此对振动带的排列一定还有遗漏, 但就这已排列的 25 个振动带就足以说明该区域的谱线不可能是全部来自于²B₂ 电子态. 另外从分析得到的分子常数看, \bar{B}' 在 0.352—0.495cm⁻¹之间变化, 如此大的差异很难用振动的

非谐性效应来加以解释, 而且由不同的转动能级得到的常数值也有很大不同, 因此对于此类复杂体系, 分子常数已经失去了它的本来意义, 只能代表一种扰动情况下的平均效果.

- [1] R. E. Smally *et al.* , *J. Chem. Phys.* , **63**(1975) 4977.
- [2] X. Z. Zhao , T. X. Lu , Z. F. Cui , *Rev. Roum. Phys.* , **34**(1989) , 1049.
- [3] X. Z. Zhao , T. X. Lu , Z. F. Cui , *Spectrosc. Lett.* , **23**(1990) , 1159.
- [4] T. X. Lu , X. Z. Zhao , Z. F. Cui , *Phys. Lett.* , **A158**(1991) 63.
- [5] H. D. Bist , J. C. D. Brand , *Can. J. Phys.* , **55**(1977) 1453.
- [6] A. Delon , R. Jost , M. Lombardi , *J. Chem. Phys.* , **95**(1991) , 5701.
- [7] R. Georges , A. Delon , R. Jost , *J. Chem. Phys.* , **103**(1995) , 1732.
- [8] J. Orphal , R. Jost , A. Delon , *J. Chem. Phys.* , **109**(1998) , 16215.
- [9] S. Takezawa *et al.* , *Chem. Phys. Lett.* , **97**(1983) 77.
- [10] S. Hiraoka *et al.* , *J. Mol. Spectrosc.* , **126**(1987) 356.

LASER-INDUCED FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRUM OF NO₂ IN THE REGION OF 500—532 nm AT ROOM TEMPERATURE^{*}

CUI ZHI-FENG¹⁾ CHEN DONG²⁾ FENG ER-YIN¹⁾ JI XUE-HAN¹⁾ LU TONG-XING¹⁾ LI XUE-CHU³⁾

¹⁾*Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China*

²⁾*Department of Industrial Automation, East China University of Metallurgy, Maanshan 243002, China*

³⁾*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*

(Received 1 February 2000; revised manuscript received 9 May 2000)

ABSTRACT

The high-resolution fluorescence excitation spectrum was measured in the region of 500—532 nm at room temperature. Though the spectrum was rather congested, we could determine the molecular constants such as band origins and rotational and spin-rotation constants for 25 vibronic bands in the two most intense absorption regions 505—510 nm and 513—520 nm. Among the vibronic bands assigned there were 5 new bands observed and reported in this work. All rotational structures analyzed were of the parallel type. It was shown from the experiment that the high lying vibration levels of ground state \tilde{X}^2A_1 had heavily perturbed the electronic excited state \tilde{A}^2B_2 .

Keywords : laser induced fluorescence excitation spectrum, vibronic band, rotationally analyses

PACC : 3320, 3380

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 9873051) and the Foundation of Anhui Normal University, China.