

# 精确研究 NbN 分子 $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$ 电子态跃迁的 P 线系发射光谱\*

王琪<sup>1)</sup> 樊群超<sup>2)†</sup> 孙卫国<sup>2)3)†</sup> 冯灏<sup>2)</sup>

1) (西华大学材料科学与工程学院, 西华大学先进计算研究中心, 成都 610039)

2) (西华大学物理与化学学院, 西华大学先进计算研究中心, 成都 610039)

3) (四川大学原子和分子物理研究所, 成都 610065)

(2011 年 3 月 28 日收到; 2011 年 5 月 6 日收到修改稿)

本文利用最近建立的能精确求解双原子分子 P 线系发射光谱的物理新公式, 研究了 NbN 分子从电子态  $d^1\Sigma^+$  向  $b^1\Sigma^+$  电子态跃迁中 (1,1) 跃迁带的 P 支发射光谱. 获得的计算结果不仅很好地重现了已知低转动态的实验谱线数据, 同时也预言了该跃迁带包含转动量子数  $J = 80$  在内的高振转激发态的精确 P 线系发射光谱. 该方法在理论上为实验技术难以精确测量的双原子分子体系提供了一种获得精确的高激发态谱线数据的物理新方法. 从而可以为那些需要 NbN 分子高激发态跃迁谱线的研究工作提供必要的数据.

**关键词:** NbN, 双原子分子, P 线系, 发射光谱

**PACS:** 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

## 1 引言

分子跃迁谱线的研究是原子分子物理和激光光谱学的一个重要的前沿课题. 精确的跃迁谱线尤其是高振转激发态的数据能充分反映分子内部的重要信息<sup>[1-4]</sup>. 特别是在天体物理、等离子体物理等学科领域中, 精确的谱线数据尤为重要<sup>[5]</sup>. 近年来, 实验上为了获得分子体系振转激发态的精确光谱数据, 一些高分辨力的光谱技术也相继问世, 如激光诱导的荧光光谱技术 (laser induced fluorescence, LIF)<sup>[6]</sup>, 傅里叶变换分光计测量光谱技术 (fourier transform spectroscopy, FTS)<sup>[7,8]</sup>, 光外差磁旋转速度调制光谱技术 (optical heterodyne and magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy, OH-MR-VMS)<sup>[9]</sup> 等, 这些实验方法为分子光谱研究做出了巨大贡献. 然而人们使用上述现代光谱实验方法研究了一些分子电子态的跃迁谱线, 获得的大多是其跃迁谱线中能量相对较低的跃迁谱线子集, 而更高振转激发态的跃迁谱线数据

仍然十分缺乏. 对于 NbN 体系, 在理论研究上虽然也取得了一些进展<sup>[10-13]</sup>, 但针对高振转激发谱线的研究工作还是很少. 孙卫国课题组经过大量的研究与分析, 基于微分的思想, 最近建立了能精确计算双原子分子电子态 P 支跃迁谱线的新解析公式<sup>[14,15]</sup>.

NbN 属于典型的 B-1 型化合物, 具有氯化钠晶体结构, 其分子性质一直被人们所关注<sup>[16,17]</sup>. 由于该分子材料的超导临界温度为 17.3 K, 上临界磁场为 43 T, 临界 (4.2 K, 20 T) 电流密度  $j_c$  高达  $2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, 热稳定性和化学稳定性高, 抗中子辐照, 用于制作高温反应管, 热电偶鞘, 高度稳定的超导量子仪器器件, 是优良的超导薄膜材料, 特别是在纳米超硬多层薄膜中更有着广泛的应用. 研究发现, 当多层膜的调制周期小到只有几个纳米到数十纳米时, 其性质可能发生相对于各组元薄膜出乎预料的变化. 如 TiN 的硬度为 21 GPa, NbN 的硬度仅为 14 GPa, 但 TiN/NbN 纳米复合多层膜的硬度却高达 51 GPa. 因此, 要弄清楚这些性质形成

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11074204), 西华大学原子与分子物理重点学科基金、高性能科学计算四川省高校重点实验室基金和西华大学研究生创新基金资助的课题.

† E-mail: fanqunchao@sina.com; swg@mail.xhu.edu.cn

的原因, 必须对其分子结构与性能作进一步的研究, 而光谱正是反映分子结构的重要手段, 所以, 获得 NbN 分子更多的光谱信息就显得尤为重要.

## 2 理论与方法

对于描述双原子分子电子态的振动和转动机理, 一般可采用振动转子模型, 并使用经典表达式<sup>[5]</sup>, 电子在不同的能级之间发生跃迁时, 若分别用上标 (*v*) 和 (*v*′) 标注较高和较低能级状态的相关项, 那么态 - 态跃迁能量差可表示为<sup>[5]</sup>

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F''). \quad (1)$$

对特定的振动跃迁,  $\nu_0 = \nu_e + \nu_v = \{ (T'_e - T''_e) + (G' - G'') \}$  为定值, 由经典表达式<sup>[5]</sup> 可得

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + F'(J') - F''(J'') \\ &= \nu_0 + B_{v'} J'(J' + 1) - D_{v'} J'^2(J' + 1)^2 \\ &\quad + H_{v'} J'^3(J' + 1)^3 + \dots \\ &\quad - [B_{v''} J''(J'' + 1) - D_{v''} J''^2(J'' + 1)^2 \\ &\quad + H_{v''} J''^3(J'' + 1)^3 + \dots]. \end{aligned} \quad (2)$$

本文主要研究的是 P 线系的跃迁机理, 即跃迁选择满足  $\Delta J = -1$ . 对于大多数双原子分子电子体系, 若忽略掉  $H_v$  及更高次项的微小贡献, 那么 (2) 式可表示为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + J [B_{v'}(J - 1) - B_{v''}(J + 1)] \\ &\quad - J^2 [D_{v'}(J - 1)^2 - D_{v''}(J + 1)^2]. \end{aligned} \quad (3)$$

利用 (3) 式可以计算出某 P 支跃迁带中任意两个转动态  $J_1$  和  $J_2$  的跃迁谱线差

$$\begin{aligned} &\nu_{J_2} - \nu_{J_1} \\ &= J_2(J_2 - 1)B_{v'} - J_2(J_2 + 1)B_{v''} \\ &\quad - J_2^2(J_2 - 1)^2 D_{v'} + J_2^2(J_2 + 1)^2 D_{v''} \\ &\quad - [J_1(J_1 - 1)B_{v'} - J_1(J_1 + 1)B_{v''} \\ &\quad - J_1^2(J_1 - 1)^2 D_{v'} + J_1^2(J_1 + 1)^2 D_{v''}]. \end{aligned} \quad (4)$$

同理, (4) 式也满足任意转动态  $J_3, J_4$ , 即

$$\begin{aligned} &\nu_{J_4} - \nu_{J_3} \\ &= J_4(J_4 - 1)B_{v'} - J_4(J_4 + 1)B_{v''} \\ &\quad - J_4^2(J_4 - 1)^2 D_{v'} + J_4^2(J_4 + 1)^2 D_{v''} \\ &\quad - [J_3(J_3 - 1)B_{v'} - J_3(J_3 + 1)B_{v''} \\ &\quad - J_3^2(J_3 - 1)^2 D_{v'} + J_3^2(J_3 + 1)^2 D_{v''}]. \end{aligned} \quad (5)$$

利用 (4) 式和 (5) 式, 进一步计算二次跃迁谱线差, 进而可得到常数  $D_{v''}$  的表达式为

$$\begin{aligned} D_{v''} &= \frac{(\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1})}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} \\ &\quad - B_{v'} \frac{P_1(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} \\ &\quad + B_{v''} \frac{P_2(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} \\ &\quad + D_{v'} \frac{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)}. \end{aligned} \quad (6)$$

对于任意转动态  $J_5 - J_8$ , (6) 式也成立, 即

$$\begin{aligned} D_{v''} &= \frac{(\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5})}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} \\ &\quad - B_{v'} \frac{P_1(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} \\ &\quad + B_{v''} \frac{P_2(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} \\ &\quad + D_{v'} \frac{P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)}. \end{aligned} \quad (7)$$

(6) 式与 (7) 式应相等, 可得常数  $D_{v'}$  的表达式为

$$\begin{aligned} D_{v'} &= (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) S_1 \\ &\quad - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) S_2 \\ &\quad + B_{v'} S_3 - B_{v''} S_4. \end{aligned} \quad (8)$$

(8) 式对于任意转动态  $J_9 - J_{16}$  同样也成立, 即

$$\begin{aligned} D_{v'} &= (\nu_{J_{16}} - \nu_{J_{15}} - \nu_{J_{14}} + \nu_{J_{13}}) S_5 \\ &\quad - (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) S_6 \\ &\quad + B_{v'} S_7 - B_{v''} S_8. \end{aligned} \quad (9)$$

同样, (8) 式与 (9) 式也相等, 整理后, 表示为以下形式<sup>[14,15]</sup>:

$$\begin{aligned} \nu_{J_{16}} &= (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}) \\ &\quad + (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) \frac{S_1}{S_5} \\ &\quad - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) \frac{S_2}{S_5} \\ &\quad + (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) \frac{S_6}{S_5} \\ &\quad + B_{v'} \left( \frac{S_3}{S_5} - \frac{S_7}{S_5} \right) - B_{v''} \left( \frac{S_4}{S_5} - \frac{S_8}{S_5} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

(10) 式即建立的能正确计算电子跃迁的 P 支跃迁谱线的物理新公式. 式中,  $\nu_{J_{16}}$  为与转动量子态  $J_{16}$  对应的跃迁谱线,  $(\nu_{J_1} \dots \nu_{J_{15}})$  为从已知实验数据筛选出的, 能最好地表征某跃迁带的振转谱线集合的真实物理信息的 15 条发射谱线,  $(B_{v'}, B_{v''})$  为某跃迁带对应的上下振动态的转动常数. 式中的变量分别表示为<sup>[14,15]</sup>

$$\begin{aligned}
 S_1 &= \frac{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}, \\
 S_2 &= \frac{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}, \\
 S_3 &= \frac{P_1(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_1(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}, \\
 S_4 &= \frac{P_2(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_2(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}, \\
 S_5 &= \frac{P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}, \\
 S_6 &= \frac{P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}, \\
 S_7 &= \frac{P_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})}, \\
 S_8 &= \frac{P_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}) P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})}, \\
 P_1(J_1, J_2, J_3, J_4) &= J_4(J_4 - 1) - J_3(J_3 - 1) - J_2(J_2 - 1) + J_1(J_1 - 1), \\
 P_2(J_1, J_2, J_3, J_4) &= J_4(J_4 + 1) - J_3(J_3 + 1) - J_2(J_2 + 1) + J_1(J_1 + 1), \\
 P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) &= J_4^2(J_4 - 1)^2 - J_3^2(J_3 - 1)^2 - J_2^2(J_2 - 1)^2 + J_1^2(J_1 - 1)^2, \\
 P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) &= J_4^2(J_4 + 1)^2 - J_3^2(J_3 + 1)^2 - J_2^2(J_2 + 1)^2 + J_1^2(J_1 + 1)^2,
 \end{aligned}$$

式中函数  $S_1$ — $S_8$  只与转动量子数 ( $J_1 \cdots J_{16}$ ) 有关。由  $S_i$  函数和  $P_k$  函数的定义可知, 在确保  $P_k \neq 0$  的前提下, 定义  $P_k$  的转动量子态  $J$  可以重复出现, 且不受其他限制。该物理新公式表明, 对于某分子电子态的  $P$  支跃迁带, 只要已知 15 条精确的跃迁谱线以及较高态和较低态对应的分子常数  $B_{v'}$  和  $B_{v''}$  的正确数据, 由 (10) 式就可以计算出转动量子数  $J_{16}$  的未知跃迁谱线  $\nu_{J_{16}}$ 。

若已知某一给定的电子态  $M$  条精确的跃迁谱线子集合  $[\nu_J]$ , 便可从  $M$  条已知谱线中筛选出 15 条跃迁谱线, 一共有  $N = C_M^{15}$  种选法。然后对方程 (10) 求解  $N$  次, 便可得到体系的对应转动量子态  $J_{16}$  的跃迁谱线  $\nu_{J_{16}}$  的  $N$  个值  $(\nu_{J_{16}})_N$ 。不同的  $J_i$ , 可得不同的  $(\nu_{J_i})_N$ 。总有一组跃迁谱线子集合能最好地满足以下物理判据<sup>[14,15]</sup>:

$$|\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \quad (11)$$

$$|\Delta_{J,\text{expt}} - \Delta_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \quad \Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J, \quad (12)$$

$$|\Delta_{J,\text{expt}}/\nu_{J-1,\text{expt}} - |\Delta_{J,\text{cal}}/\nu_{J-1,\text{cal}}| \rightarrow 0. \quad (13)$$

那么这组跃迁谱线就是该分子体系真实跃迁谱线集合的最佳物理表象之一。在求解方程 (10) 的过程中, 没有使用任何数学模型和新的物理近似。对于给定的电子态, 若已知  $M$  条精确的  $P$  支跃迁谱线, 则可以通过求解方程 (10), 寻找满足物理判据

方程 (11)—(13) 式的跃迁谱线的最佳子集合  $[\nu_J]$ , 从而获得代表分子电子态的高振转激发跃迁信息的谱线集合。必须强调的是, 由此产生的谱线集合的精确度几乎唯一地由所用 15 条实验谱线的精确度所决定, 即实验谱线的误差越小, 所产生的新谱线的误差就越小。

### 3 应用与讨论

本文应用新解析式 (10) 式研究了优良超导薄膜材料 NbN 分子  $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$  体系 (1,1) 跃迁带的  $P$  支发射光谱。表 1 不仅列出了实验上获得转动常数 ( $B_{v'}$ ,  $B_{v''}$ ) 的值, 同时也给出了能最好地表征跃迁带振转谱线集合的真实物理信息的 15 条发射谱线所对应的转动量子数 ( $J_1 \cdots J_{15}$ )。从表 1 中可以看到, 在对 (10) 式的应用中, 发射光谱的选取没有任何规律性,  $\{J\}$  的选取都是为了使最终的计算结果能最好地满足式 (11)—(13) 的物理判据。

表 2 分别列出了部分已知的实验  $P$  支发射谱线, 实验谱线与理论值的绝对误差 ( $\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}$ ), 以及两者相关项的数据比较, 如谱线的一次逐差 ( $\Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J$ )。新公式所使用的 15 条已知实验谱线已用黑体标出, 它们分别

对应于表 1 中列出的 15 个转动量子数, 所有数据均以波数为单位.

表 1 NbN 分子  $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$  跃迁 (1,1) 跃迁带的转动常数  $B_v$  以及代入 (10) 式计算的 15 条 P 支实验谱线对应的转动量子数

$B_v$ [16]	(1,1) band	
	0.5015145( $v = 1$ )	
	0.4966393( $v = 1$ )	
$J_1$	12	
$J_2$	5	
$J_3$	13	
$J_4$	14	
$J_5$	16	
$J_6$	17	
$J_7$	23	
$J_8$	21	
$J_9$	22	
$J_{10}$	26	
$J_{11}$	45	
$J_{12}$	27	
$J_{13}$	28	
$J_{14}$	32	
$J_{15}$	44	

光谱常数来自文献 [16].

从表 2 中我们可以看出, 对于该跃迁带, 用 (10) 式计算得到的发射光谱不仅能够精确地重复已知实验光谱, 而且还得到了实验上难以得到的正确的高激发态谱线数据. 所有理论发射光谱都满足判据条件 (11)—(13) 式. Ram<sup>[16]</sup> 观测到了该谱带系的 39 条 P 支发射谱线, 以这组谱线 ( $M = 39$ ) 作为输入能级, 每次从中挑选出 15 条出来并利用 (10) 式求解, 总有一组最能满足判据 (11)—(13) 式, 从而最终挑选出能最好地表征该 P 支物理信息的 15 条谱线 (已用黑体标出), 并由它们得到了包含高激发转动态  $J = 80$  在内的所有跃迁谱线. 用 (10) 式计算得到的理论谱线与已知的实验值之间的绝对误差均不超过  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  如对转

动量子数  $J = 43$  的转动态, 实验上并未获得谱线数据, 而新公式直接预言了该转动态的发射光谱  $\nu_{43} = 8035.2774 \text{ cm}^{-1}$ . 在不久的将来, 若实验上能获得该转动态精确的谱线数据, 除非计算该谱线所用的 15 条实验谱线有不可忽略的误差, 那么, 它与我们的理论数据比较的误差应不会超过  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . 因为在新 (10) 式的应用中, 使用的都是已知的实验谱线, 也没有作任何数学拟合和物理近似, 尤其是使用了正确的物理判据. 实质上, 这些判据能有效的对实验谱线所包含的微小误差进行识别, 从而把实验数据所包含的误差最小的正确物理信息遴选出来, 于是可在理论上预言正确的振转谱线.

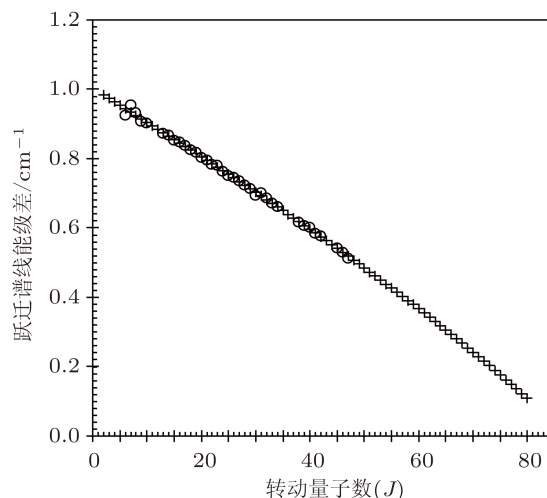


图 1 NbN 分子  $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$  跃迁 (1,1) 跃迁带 P 支的实验跃迁谱线差 (“○”为文献 [16] 的实验值, “+”为 (10) 式算得的理论值)

为了进一步认识 (10) 式的正确性, 图 1 比较直观地描述了 (1,1) 跃迁带的谱线逐差. 图中的 “○” 表示该跃迁带的已知实验谱线逐差, “+” 表示的是理论谱线的逐差. 该图清晰地表明了两种谱线逐差符合得非常好, 且理论逐差延续了实验逐差的发展趋势. 这些数据和图较充分地说明了利用 (10) 式和 (11)—(13) 式的物理判据获得的高激发振转态的发射谱线是正确的.

表 2 NbN 分子  $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$  跃迁 (1,1) 跃迁带的 P 支跃迁谱线的实验与理论数据 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

$J$	$\nu_{J,\text{expt}}$ [16]	(1,1) band			
		$\nu_{J,\text{cal}}$	expt.-cal.	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$
0		8068.9347			
1		8067.9414			
2		8066.9579			0.9835
3		8065.9842			0.9738

表 2 (续)

(1,1) band					
$J$	$\nu_{J,\text{expt}}^{[16]}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	expt.-cal.	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$
4		8065.0202			0.9640
5	<b>8064.0640</b>	8064.0660	-0.0020		0.9542
6	8063.1400	8063.1216	0.0184	0.9240	0.9444
7	8062.1870	8062.1870	0.0000	0.9530	0.9346
8	8061.2550	8061.2623	-0.0073	0.9320	0.9248
9	8060.3480	8060.3474	0.0006	0.9070	0.9149
10	8059.4450	8059.4423	0.0027	0.9030	0.9051
11		8058.5471			0.8952
12	<b>8057.6610</b>	8057.6618	-0.0008		0.8853
13	<b>8056.7890</b>	8056.7865	0.0026	0.8720	0.8754
14	<b>8055.9210</b>	8055.9210	0.0000	0.8680	0.8654
15	8055.0680	8055.0655	0.0025	0.8530	0.8555
16	<b>8054.2200</b>	8054.2200	0.0000	0.8480	0.8455
17	<b>8053.3830</b>	8053.3845	-0.0015	0.8370	0.8355
18	8052.5590	8052.5590	0.0000	0.8240	0.8255
19	8051.7410	8051.7436	-0.0026	0.8180	0.8154
20	8050.9390	8050.9382	0.0008	0.8020	0.8053
21	<b>8050.1430</b>	8050.1430	0.0000	0.7960	0.7952
22	<b>8049.3600</b>	8049.3579	0.0021	0.7830	0.7851
23	<b>8048.5800</b>	8048.5830	-0.0030	0.7800	0.7749
24	8047.8170	8047.8183	-0.0013	0.7630	0.7647
25	8047.0660	8047.0638	0.0022	0.7510	0.7545
26	<b>8046.3210</b>	8046.3195	0.0015	0.7450	0.7442
27	<b>8045.5850</b>	8045.5856	-0.0006	0.7360	0.7339
28	<b>8044.8620</b>	8044.8621	0.0000	0.7230	0.7236
29	8044.1490	8044.1489	0.0002	0.7130	0.7132
30	8043.4570	8043.4461	0.0109	0.6920	0.7028
31	8042.7570	8042.7537	0.0033	0.7000	0.6923
32	<b>8042.0720</b>	8042.0719	0.0001	0.6850	0.6818
33	8041.4000	8041.4006	-0.0006	0.6720	0.6713
34	8040.7400	8040.7399	0.0001	0.6600	0.6607
35		8040.0898			0.6501
36		8039.4504			0.6394
37	8038.8170	8038.8217	-0.0047		0.6287
38	8038.2020	8038.2038	-0.0018	0.6150	0.6179
39	8037.5970	8037.5967	0.0003	0.6050	0.6071
40	8036.9950	8037.0005	-0.0054	0.6020	0.5963
41	8036.4110	8036.4151	-0.0041	0.5840	0.5853
42	8035.8350	8035.8408	-0.0058	0.5760	0.5744
43		8035.2774			0.5633
44	<b>8034.7250</b>	8034.7251	-0.0001		0.5523
45	<b>8034.1840</b>	8034.1840	0.0000	0.5410	0.5411
46	8033.6550	8033.6540	0.0010	0.5290	0.5300
47	8033.1420	8033.1353	0.0067	0.5130	0.5187
48		8032.6279			0.5074

表 2 (续)

(1,1) band					
$J$	$\nu_{J,\text{expt}}^{[16]}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	expt.-cal.	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$
49		8032.1319			0.4961
50		8031.6472			0.4846
51		8031.1741			0.4731
52		8030.7125			0.4616
53		8030.2625			0.4500
54		8029.8242			0.4383
55		8029.3976			0.4266
56		8028.9829			0.4147
57		8028.5800			0.4029
58		8028.1891			0.3909
59		8027.8102			0.3789
60		8027.4434			0.3668
61		8027.0887			0.3546
62		8026.7463			0.3424
63		8026.4162			0.3301
64		8026.0985			0.3177
65		8025.7933			0.3052
66		8025.5006			0.2927
67		8025.2205			0.2801
68		8024.9532			0.2673
69		8024.6986			0.2546
70		8024.4570			0.2417
71		8024.2282			0.2287
72		8024.0126			0.2157
73		8023.8100			0.2025
74		8023.6207			0.1893
75		8023.4447			0.1760
76		8023.2820			0.1626
77		8023.1329			0.1491
78		8022.9973			0.1356
79		8022.8755			0.1219
80		8022.7673			0.1081

跃迁谱线能级差  $\Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J$ .

## 4 结论

对很多双原子分子电子态的跃迁谱线而言, 虽然已经有了不少的研究结果, 但其高激发态的谱线数据还很缺乏, 并且由于处于高激发振转量子态的分子往往不稳定, 不仅从实验上获得这部分谱线的精确数值很困难, 而且用现代量子理论来得到这些重要信息也非常困难. 孙卫国课题组基于微分思想, 从经典的跃迁谱线表达式出发, 获得了计算跃迁谱线的新解析表达式 (10) 式. 该新解析表达式, 对研究双原子分子电子态的高转动激发态的 P 支

跃迁谱线是非常有效的、简单经济的, 为实验技术难以精确测量的双原子分子体系提供了一种获得精确的高激发态谱线数据的物理新方法.

由于过渡层和硬质涂层之间高的结合力, 合理的硬度梯度分布, 良好的组织匹配, 导致一系列其他性能如抗疲劳、耐磨性、塑变抗力、抗腐蚀能力的显著改善, 为多层超硬涂层扩大在工业上的应用提供了可实现性. 工业上应用多元化纳米多层超硬涂层是今后发展总趋势之一. 但目前纳米超硬多层薄膜技术正处于发展之中, 如何利用或者突破原有的理论, 设计新的纳米超硬多层膜等许多理论和

技术问题需要研究和解决. 本文利用 (10) 式与实验上获得的一组 (15 条) 精确的跃迁谱线和该跃迁带对应的上下振动态的转动常数 ( $B_{v'}$ ,  $B_{v''}$ ) 的精确数据, 对优良超导薄膜材料 NbN 分子从  $d^1\Sigma^+$  向  $b^1\Sigma^+$  电子态跃迁中 (1,1) 跃迁带的 P 支跃迁谱

线进行了研究. (10) 式不仅可以精确地重复实验跃迁谱线, 而且还能预测出实验上难以获得的更高激发态的跃迁谱线数据, 为那些需要 NbN 分子高激发态跃迁谱线的研究工作提供必要的正确数据, 从而为分子结构的研究获得了更多的物理信息.

- 
- [1] Huang Y, Qi J, Pechkis H K, Wang D, Eyley E E, Gould P L, Stwalley W C 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** S857
- [2] Li H, Focsa C, Pinchemel B, Le Roy R J, Bernath P F 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3026
- [3] Lang F, Winkler K, Strauss C, Grimm R, Denschlag J H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 133005
- [4] Ekey R C, Jr., Marks A, McCormack E F 2006 *Phys. Rev. A* **73** 023412
- [5] Herzberg G 1953 *Molecular spectra, and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*, Nostrand D Van. 3<sup>rd</sup> Printing
- [6] Zare R N, Dagdigian P J 1974 *Science*. **185** 739
- [7] Chamberlain J E, Gebbie H A, Pardoe G W F, Mansel Davies 1968 *Chem. Phys. Lett.* **1** 523
- [8] Ram R S, Bernath P F, Davis S P, Merer A J 2002 *J. Mol. Spectro.* **211** 279
- [9] Wang R J, Chen Y Q, Cai P P, Lu J J, Bi Z Y, Yang X H, Ma L S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **307** 339
- [10] Bécs A, Mitchell S A, Zgierski M Z 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 6340
- [11] Sellers H 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 1338
- [12] Fletcher D A, Dai D, Steimle T C, Balasubramanian K 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 9324
- [13] Langhoff S R, Bauschlicher Jr C W 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **143** 169
- [14] Sun W G, Fan Q C, Li H D, Feng H 2011 *Spectrochim. Acta, Part A* **79** 35
- [15] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063301 (in Chinese)[樊群超, 孙卫国, 李会东, 冯灏 2011 物理学报 **60** 063301]
- [16] Ram R S, Bernath P F 2000 *J. Mol. Spectro.* **201** 267
- [17] Ram R S, Bernath P F 2007 *J. Mol. Spectro.* **243** 62

# Theoretical study of the P-branch spectral lines in $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$ electronic state transition of NbN molecule\*

Wang Qi<sup>1)</sup> Fan Qun-Chao<sup>2)†</sup> Sun Wei-Guo<sup>2)3)†</sup> Feng Hao<sup>2)</sup>

1) (School of Material Science and Engineering, Research Center for Advanced Computation Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

3) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 28 March 2011; revised manuscript received 6 May 2011)

## Abstract

The accurate P-branch spectral lines of high-lying rotational quantum states of (1,1) band in  $d^1\Sigma^+ - b^1\Sigma^+$  electronic state transition of NbN molecule are obtained in this work using the analytical formula proposed in Sun's previous work. The formula not only reproduces all known experimental spectral lines excellently, but also generates the correct values of the unknown spectral lines up to  $J = 80$  that are unavailable experimentally for this band.

**Keywords:** NbN, diatomic molecule, P-branch, emission spectral lines

**PACS:** 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074204), the Research Fund of Key Disciplines of Atomic and Molecular Physics, the fund of Key Laboratory of Advanced Scientific Computation, and the Innovation Fund of Postgraduate, Xihua University, China.

† E-mail: fanqunchao@sina.com;swg@mail.xhu.edu.cn