

Cl₂ 分子 Rydberg 态及混合 Rydberg- 价态多光子光谱

傅 广 生

河北大学物理系, 保定, 071002

E. Hontzopoulos C. Fotakis

(Foundation for Research and Technology-Hellas-Institute of Electronic
Structure and Laser, 71110 Heraklion, Crete, Greece)

1991 年 3 月 25 日收到

本工作结合多光子离化谱, 激光诱导荧光及荧光激发谱技术, 仔细研究 Cl₂ 分子高激发 Rydberg 态和混合 Rydberg-价态的结构及性质. 定域了 1' Σ_u^+ 态内区的位置, 证明 2' Σ_u^+ 态强的 Rydberg-价混合特征, 发现一新的 π 对称性 Rydberg 态并建议标识为 $^1\Sigma_u$ 态的激发. 对三光子激发过程, 2' Σ_u^+ 与 1' Σ_u^+ 态间的相互作用及三次谐波效应对光谱的影响作详细讨论.

PACC: 3300; 3380K; 3380E; 3350

一、引 言

卤素分子的光谱与结构的研究一直是原子、分子物理及光谱学研究的重要课题. 近几年, 随着稀有气体卤化物紫外大功率准分子激光器的广泛应用, 卤素分子本身的激光作用的发现, 极大地激发了人们对卤素分子高激发电子态结构及性质研究的兴趣^[1-3]. 最近发表的 Cl₂ 分子的理论结果预言, 由于 Rydberg 态和离子对态之间的混合, 导致大量的电子态的双势阱结构而使得能级结构非常复杂^[4], 并解释了一些实验结果. 结合进一步的实验研究将可以给出态之间相互作用的清晰图象. 已经有几个研究组做了大量的工作^[2,3,5,7], 并得到了有意义的数据. 但尚存在许多问题未搞清楚. 例如除在真空紫外 (VUV) 单光子光谱中得到的 1' Σ_u^+ , 2' Σ_u^+ 及 2' Π_u 态外, 在此区域内是否还存在其他 π 对称性的 Rydberg 态. 它们如何与离子对态相互作用, 可能的发射态有几个, 对应发射光波长在何区域等. 结合不同的光谱技术用多光子激发将可给出更多的激发态的信息.

本工作结合多光子离化谱 (MPI)、激光诱导荧光 (LIF) 和荧光激发谱技术, 系统地研究三光子共振激发下, Cl₂ 分子 8.86—10eV 区间高 Rydberg 态的激发、离化、发射及与离子对态的相互作用过程. 获得 1' Σ_u^+ , 2' Σ_u^+ , 2' Π_u 态的较详尽的信息. 同时发现一较强的双峰结构的新序列, 并建议为 $^1\Sigma_u$ Rydberg 态的激发^[8,9], 用最小二乘法拟合得到该态的分子常数. 对三光子激发过程, 2' Σ_u^+ , 1' Σ_u^+ 态的性质和相互作用过程

及三次谐波 (THG) 效应对光谱结构的影响亦进行较详细的研究和讨论。

二、实验装置与方法

图 1 为实验装置。XeCl 准分子激光器抽运可调谐染料激光器为 Lambda-Physik 公司产品 (EMG101 MSC 和 FL2002), 单脉冲输出能量为 0.5—10mJ, 脉宽为 15ns, 单光子线宽为 0.4cm^{-1} (未用腔内标准具), 实验中所用染料为 Qui 和 PBBO, 波长范围分别为 368—402nm 和 386—420nm, 对应三光子能量覆盖 8.86—10eV 区间。染料激光束经 $f = 13\text{cm}$ 的石英透镜聚焦进入反应室。用 Soleil-Babinet 相位补偿系统改变激光束的偏振, 以进行线偏振和圆偏振光激发的比较实验。反应室为一不锈钢系统, 4 个窗口均用石英片密封。收集荷电粒子的一对电极, 一呈圆环状, 另一为圆平板, 相距约为 1.5cm, 实验中使用约为 250V 的偏压。荧光信号经 $f = 5\text{cm}$ 的石英收集透镜进入 0.25m 单色仪, 光电倍增管接收信号, 荧光观测波长区间为 185—400nm, 分辨率为 0.4 nm。离子和荧光信号经前放和放大后进入 Boxcar (PAR 162/165), 记录仪画谱; 或由 PDP 11 计算机数据处理系统处理。考虑到 Cl_2 气体的强腐蚀性, 整个系统采用无油连接, 系统真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{mbar}$ 。用电容压力探测器 (MKS, Baratron), 测量反应室的压力, 实验中使用气压为 0.05—100mbar。 Cl_2 气体样品为研究级产品 (Merk 公司), 实验前未进一步提纯。

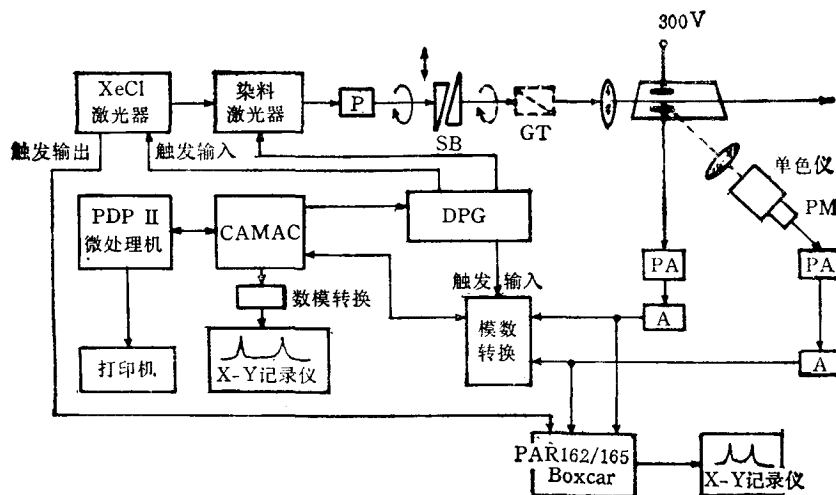


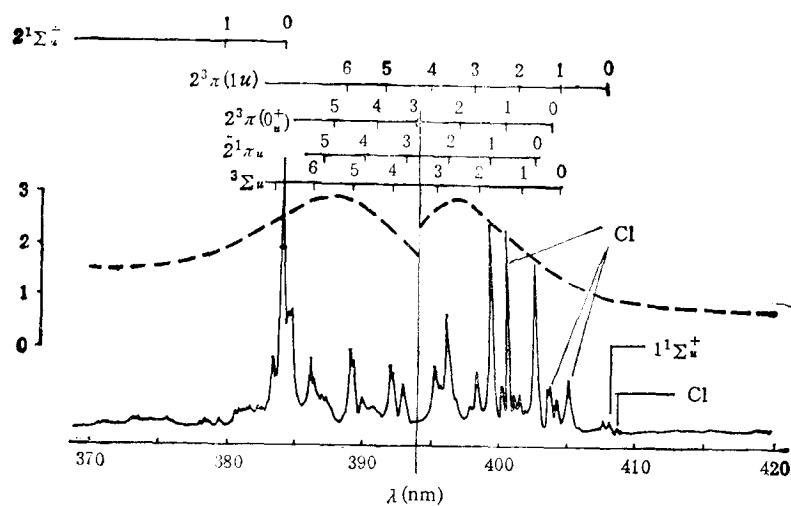
图 1 实验装置

A 为放大器; PA 为前置放大器; DPG 为延时放大器; P 为偏振器; PM 为光电倍增管; SB 为 Soleil-Babinet 补偿器; GT 为 glan-Thompson 偏振器; CAMAC 为计算机自动测量与控制系统

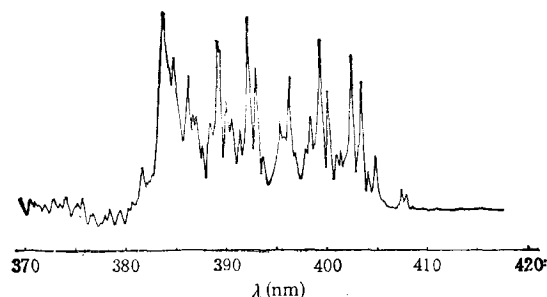
三、实验结果

1. 多光子离化谱

图 2 为一典型的多光子离化谱。激光束为线偏振。 Cl_2 气压分别为 0.4 和 4mbar, 虚



(a) $P_{\text{Cl}_2} = 0.4 \text{ mbar}$, 虚线为染料激光输出线型 (Qui + PBBO), 纵坐标 E 为能量



(b) $P_{\text{Cl}_2} = 4 \text{ mbar}$

图 2 Cl_2 分子多光子离化谱及标识

线为激光输出的能量线型。

根据 Douglas^[10]和 Moeller^[2]的结果,对谱中某些峰值进行了标识。由图 2 中可见, Rydberg 态 $2^1\Sigma_u^+$, $1^1\Sigma_u^+$, $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi(0_u^+)$ 和 $2^3\Pi(1u)$ 已经被激发,但涉及强荧光发射态 $1^1\Sigma_u^+$ 的 Rydberg 态 $2^1\Sigma_u^+$ 和 $1^1\Sigma_u^+$ 各只有一个振动态在此离化谱中出现,较高压力时, $2^1\Sigma_u^+$ $v=1$ 处有一小的峰值,这预示着离化、转移及发射的强烈竞争过程的发生及避免能级交叉而导致态的性质改变。表 1 是本职工作得到的各分子态的数据,为了比较,表 1 中同时给出 Douglas 和 Moeller 对应的结果,数据较一致。此外,由图 2 中可清楚地看到,尚有一强的双峰结构序列,在 VUV 单光子光谱中未发现此序列,是一新的 Rydberg 态的激发,图 2 中已标识为新的 Rydberg 态 $3^1\Sigma_u^+$ 的激发。

2. Cl 原子产生及三次谐波

无疑,在本实验条件下,主要的光与物质相互作用过程是 Cl_2 分子的共振多光子激发,但由于在所使用的激光波长范围内,其单光子能量与 $1^{1,3}\Pi_u$ 态近共振(见图 5),通过 $1^{1,3}\Pi_u$ 态的激发和离解可产生自旋激发和未激发的基态 Cl 原子,进而当激光波长与某些原子跃迁三光子共振时,将导致 Cl 原子的激发和离化,低压下的离化谱(图 2(a))中有

几条线可标识为这类原子跃迁。根据文献[11],表2给出这些线的数据及中间态的标识,其离化过程显然为 $3 + 2$ 光子过程。 Cl 原子的可能产生通道还有 $1^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 束缚-自由跃迁及 $2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_u$ 跃迁的荧光发射,其下能级均联系于离解的分子态。由文献[12]知, $1^3\Pi_u$ 态的离解得到的原子态为 $^2P_{3/2}^0 + ^2P_{1/2}^0$, 即自旋激发与未激发的基态原子,而 $1^1\Pi_u$ 态和分子基态离解得到的原子态仅为 $^2P_{3/2}^0$, 即基态原子。注意到 $2^3\Pi_g$ 态有较长寿命 $16\text{ns}^{[13]}$, 在激光脉冲宽度内,该辐射过程将不是产生 Cl 原子的主要通道,而中间态 $1^1\Pi_u$ 和分子基态仅产生基态 Cl 原子,由图 2(a) 和表 2 知,同样得到自旋激发态的 Cl 原子,说明 Cl 原子产生主要是通过 $1^3\Pi_u$ 态的离解,该过程可由直接的单光子激发 $1^3\Pi_u$ 态实现,也可由 $1^1\Pi_u$ 与 $1^3\Pi_u$ 之间的交叉而导致快速无辐射转移实现。

原子态的三光子激发将可导致另一有意义的现象发生,即三次谐波发射效应(THG);进而由于分子的三次谐波吸收可导致一系列跃迁的增强。THG 效应已在 Xe , Kr 等原子的多光子离化过程中发现^[14],并证明其强度随气压的平方而增加。由图 2(b), $P=$

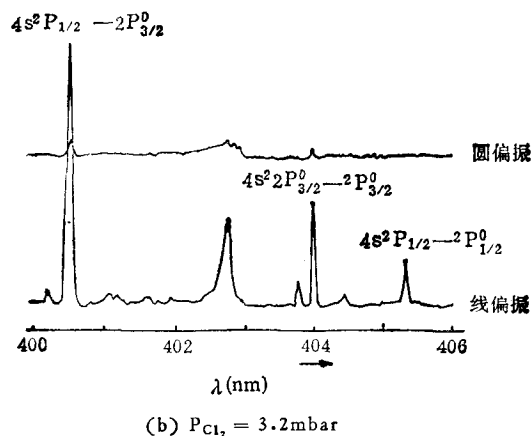
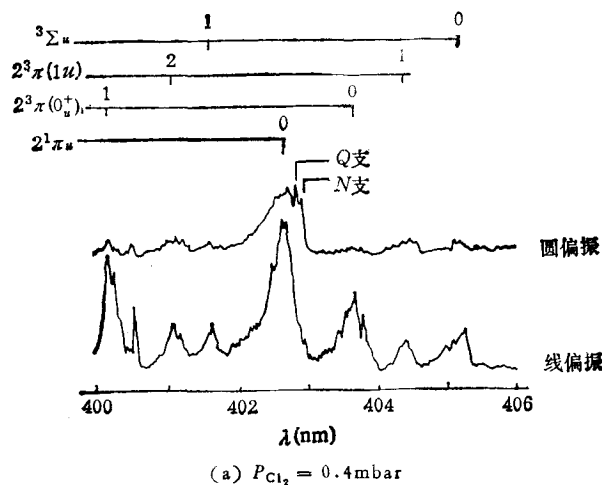


图 3 偏振光激发时的离化谱

表 2 Cl 原子跃迁的实验结果与标识

波 数 (单光子)	激发和离化过程	中 间 态
24955	3+2 (光子)	$^3P_4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} (Cl)$
24742	3+2	$^3P_4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} (Cl)$
24660	3+2	$^3P_4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} (Cl^*)$
24447	3+2	$^3P_4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} (Cl^*)$

* Cl 原子自旋-轨道激发态 ($^2P_{\frac{1}{2}}^o$), 比基态高 881cm^{-1} .

4mbar 的离化谱可见,所有的原子跃迁几乎完全消失.代之以邻近紫边的分子跃迁加强.为进一步检查此效应,用不同偏振的光激发,得到清晰的结果.图 3 是在低、高压下分别用圆偏振光和线偏振光激发得到的多光子离化谱中的一部分.由于三光子原子跃迁 $2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^o - ^2F_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$ 在圆偏振光激发时是不允许的,因此在圆偏振光激发时,低压下出现于线偏振光激发谱中强的原子离化线消失,小的峰值是由于光不是完全圆偏振所致.与此相对应,高压谱(图 3(b))中,在圆偏振光激发时,存在于线偏振光激发时的一些分子跃迁强度大大减弱,清楚地证明三次谐波效应的发生.同时仔细检查 $2^1\Pi_u$ 态强度的变化可见,长波长边二小峰值在圆偏振光激发时相对强度增加.在 $\lambda < 400\text{nm}$ 区域,未有上述明显效应发生,虽然通过单光子吸收而产生 Cl 原子的通道同样是可能的,但由于没有合适的原子激发态对应三光子能量,因此无原子离化线及三次谐波产生.

3. 荧光谱与荧光激发谱

为研究激发态与发射态, Rydberg 态与离子对态之间的相互作用,用离化谱中得到的态激发数据,在态选择性激发的情况下,测量 Cl_2 分子的荧光发射谱及在不同荧光发射波长测量其荧光激发谱,详细结果另文发表¹⁾,这里只给出某些典型的结果.

图 4 为几个典型的荧光谱[图 4(a),(b)] 及荧光激发谱[图 4(c), (d)]. 得到几个区域的强荧光发射. 200nm 区的发射已被标识为 $1^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的束缚-自由跃迁^[13], 258nm 区的发射是周知的激光跃迁^[10]并被标识为最低离子对态 $2^3\Pi_u$ 到 $1^3\Pi_u$ 态的跃迁. 此外尚有三个区域的荧光发射,即 205, 240 和 325 nm, 其可能的发射过程在文献[15]中讨论. 荧光激发谱的结果是非常复杂的,对应不同的观测波长,激发谱发生很大的变化,与离化谱不同,激发谱各峰值均有很宽的光谱宽度,这预示着贡献于单一发射过程的激发态并不是单一电子态的单一振动能级,即有多个具有接近能量的振动态(包括不同的电子态)可以与该发射态耦合. 此外,由图 4(c), (d) 可见,荧光发射过程 $1^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的激发谱清楚地表明 $2^1\Sigma_g^+$ 态 $v = 0, 1, 2, 3$ 各能级的激发,特别是 $v = 3$ 能级有强的峰值.

1) 傅广生等,私人通信.

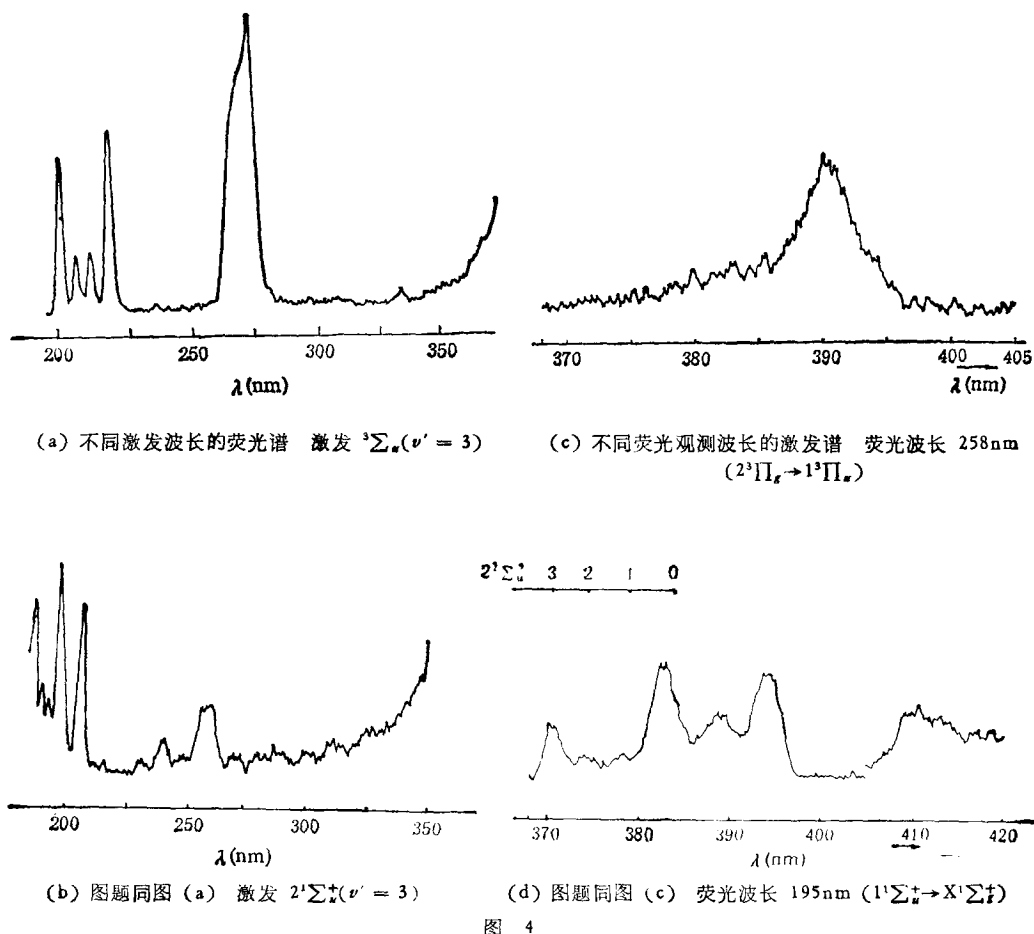


图 4

四、讨 论

1. 三光子激发模型

图 5 为 Cl_2 分子的势能图^[4]。在本工作所使用的激光波长范围内,多光子离化过程的中间态对应着三光子激发 (8.86—10eV),注意到三光子激发的选择定则 $\Delta Q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 。在此区间可能被激发的 Rydberg 态包括: $2^1\Pi_u, 2^3\Pi_u$, 和 $2^1\Sigma_u^+, 1^1\Sigma_u^+, 1^1\Delta_u, ^3\Delta_u, ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^-$, 它们分别对应着组态 $\pi_g \rightarrow 4p\sigma$ 和 $\pi_g \rightarrow 4p\pi$ 激发,同时由于一系列的离子对态存在于此区域,它们亦可通过能级交叉或碰撞过程而布居。由图 5 可见,由于 Rydberg 态与离子对态的相互作用,同类态之间避免交叉,造成一系列态具有双势阱结构,使得势能曲面非常复杂。图 5 中还表明可能的荧光发射跃迁及单光子吸收导致 Cl 原子产生的过程。考虑到 $2^{1,3}\Pi_u$ 态的激发、三次谐波的产生及 Cl 原子产生机理是较清楚的过程(亦可参考文献[2,6]),下面的讨论将主要集中于新序列的标识及与荧光发射过程较强耦合的 $2^1\Sigma_u^+, 1^1\Sigma_u^+$ 态的性质。

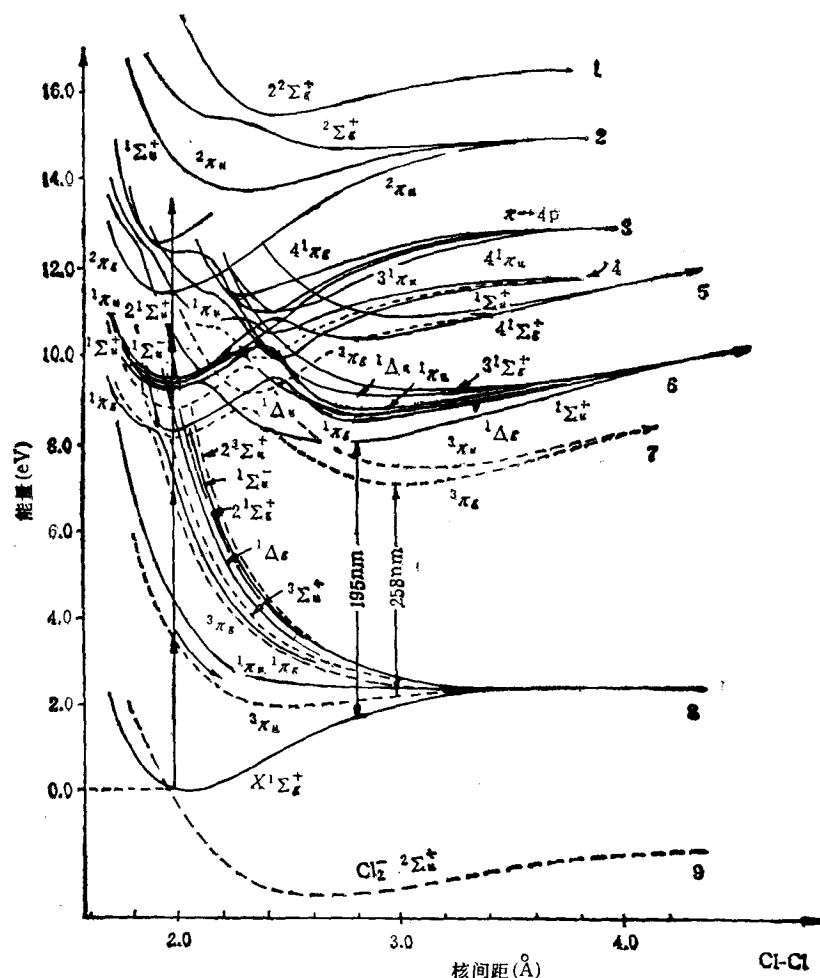


图5 Cl_2 分子势能曲线图 曲线1为 $\text{Cl}^+(^1\text{D}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_g)$; 曲线2为 $\text{Cl}^+(^3\text{P}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_g)$; 曲线3为 $\text{Cl}^+(^1\text{D}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_g)$; 曲线4为 $\text{Cl}^+(^2\text{P}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_g)$; 曲线5为 $\text{Cl}^+(^1\text{S}_g) + \text{Cl}(^1\text{S}_g)$; 曲线6为 $\text{Cl}^+(^1\text{D}_g) + \text{Cl}(^1\text{S}_g)$; 曲线7为 $\text{Cl}^+(^3\text{P}_g) + \text{Cl}(^1\text{S}_g)$; 曲线8为 $\text{Cl}(^2\text{P}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_g)$; 曲线9为 $\text{Cl}(^2\text{P}_g) + \text{Cl}(^1\text{S}_g)$.

2. $^3\Sigma_g^-$ Rydberg 态

考虑自旋-轨道相互作用及三光子跃迁过程, 除图2和表1中已经标识的跃迁 $2^1\Pi_g$, $2^3\Pi(0_g^+)$, $2^3\Pi(1_g)$, $2^1\Sigma_g^+$ 及 $1^1\Sigma_g^+$ 态外, 实际存在于此区间的允许激发态还有 $2^3\Pi(2_g)$, $1^1\Delta(2_g)$, $^3\Delta(2_g)$, $^3\Delta(3_g)$ 和 $^3\Delta(1_g)$, $^3\Sigma^+(0_g^-)$, $^3\Sigma^+(1_g)$, $^3\Sigma^-(0_g^+)$, $^3\Sigma^-(1_g)$. 前者是仅三光子跃迁允许的, 而后者是单光子和三光子均允许的跃迁. 为了确定图2中双峰新序列的标识, 我们仔细测量了该序列各峰值的位置、双峰间距及光偏振依赖关系.

图6为此双峰结构离化谱的一段, 实验测得的各峰值位置及双峰间距 $\Delta\nu_{\text{shift}}$ 列于表3中, 考虑到实验用的样品为天然丰度的 Cl_2 , 其同位素比为 $^{35}\text{Cl}_2 : ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}_2 = 57.0\% : 37.0\% : 6.0\%$. 因为 $^{37}\text{Cl}_2$ 小的丰度, 对光谱的贡献将主要为 $^{35}\text{Cl}_2$ 和 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, 双峰结构可能来自于同位素效应. 由振动同位素位移公式和电子-振动跃迁公式^[5]

$$\Delta\nu_{\text{shift}} = (1 - \rho) \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - (1 - \rho^2) \left[\omega'_e \chi'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \chi''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

$$T_e = T_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e \chi'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega''_e \chi''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2)$$

其中 $\rho^2 = \mu/\mu_i$ 为同位素质量比, ω'_e , $\omega'_e \chi'_e$, v' 为上能级的振动常数、非简谐常数和振动量子数, ω''_e , $\omega''_e \chi''_e$, v'' 为基态 $X^1\Sigma_g^+$ 对应的常数和振动量子数, T_e 为两态之间最小值之差。用最小二乘法拟合,先由(2)式得到该序列的分子常数 ω'_e 和 $\omega'_e \chi'_e$,再由(1)式计算得到对应各振动态同位素位移,或先由(1)式得到分子常数 ω'_e , $\omega'_e \chi'_e$,再由(2)式计算跃迁频率得到相同结果。分子常数和计算得到的同位素位移也列于表3中。可见实验与计算的同位素位移相当好的符合。由此可以明确确定该序列的振动量子数标识及 $v' = 0$ 的位置,进而得到该态势能曲面最小值与基态最小值的差为 $T_e = 74013\text{cm}^{-1}$ 。

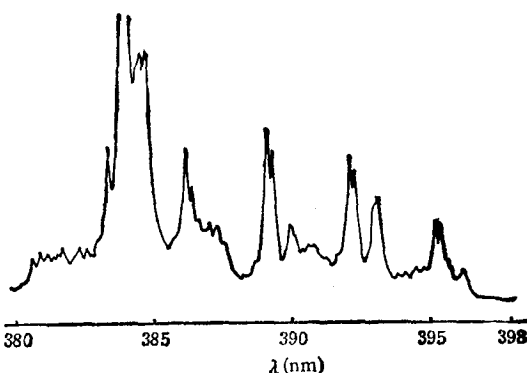


图6 双峰结构离化谱的一部分

为进一步确定标识,用圆偏振光和线偏振光激发检查了该序列对光偏振的依赖关系。

表3 $^1\Sigma_g^+$ Rydberg 态的实验与理论结果 (cm^{-1})

$v' \leftarrow v''$	$^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$			
	³⁵ Cl ₂	³⁵ Cl ³⁷ Cl	同位素位移	
0 ← 0	74042		实验值	理论值
1 ← 0	74667	74658	9	8.7
2 ← 0	75277	75261	16	16.8
3 ← 0	75876	75851	25	24.6
4 ← 0	76464	76432	32	32.2
5 ← 0	77048	77008	40	39.6
6 ← 0	77638	77591	47	46.7
ω'_e	628			
$\omega'_e \chi'_e$	4.4			
T_e	74013			

图7为实验结果的一部分,可见该序列灵敏地依赖于光的偏振,圆偏振光激发时强度明显减小。为保证两种光偏振态的光束有相同的脉冲能量,两种偏振光均由 Soleil-Babinet 补

器获得. 跃迁强度的这种变化应对应着态的某种性质. 由文献[16], 对三光子激发过程, 信号强度对光偏振的依赖关系为

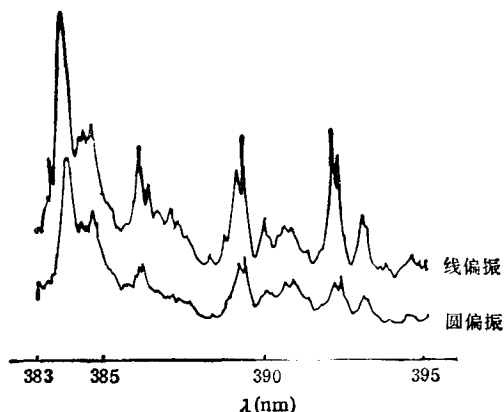
$$S_1 = \frac{21}{175} T_{1,\xi} R_{1,\xi} + \frac{10}{175} T_{3,\xi} R_{3,\xi}, \quad (3)$$

$$S_c = \frac{25}{175} T_{3,\xi} R_{3,\xi}, \quad (4)$$

其中 $T_{1,\xi}, R_{1,\xi}, T_{3,\xi}, R_{3,\xi}$ 为三阶不可约张量, 而 $T_{1,\xi}, R_{1,\xi}$ 只有在三光子跃迁的两态之间同样是单光子跃迁允许的才不为零. 因此若跃迁仅为三光子允许的, 则(3)式等号右边第一项为零, 得到

$$S_c/S_1 = 5/2. \quad (5)$$

图 7 不同偏振光激发下, 双峰序列离化谱变化的一部分



即圆偏振光激发概率是线偏振光激发的 5/2 倍. 而实验结果恰与此相反, 这就排除了仅为三光子跃迁所允许的 $2^3\Pi(2_u), 1^1\Delta(2_u), ^3\Delta(2_u)$ 和 $^3\Delta(3_u)$ 态的可能性. 注意到宇称守恒定则, 对应此序列跃迁的可能的态至此只有 $^3\Sigma^-(0_u^+), ^3\Sigma^-(1_u), ^3\Sigma^+(1_u)$ 和 $^3\Delta(1_u)$ Rydberg 态. 1988 年, 我们在美国举行的多光子过程的国际会议上报道了该序列的发现^[8]. 1989 年 Koenders 等人用多光子离化结合光电子谱技术 (REMPI-PES) 也得到此 Rydberg 态光谱序列的前三条线并认为 $^3\Sigma_u$ 态激发的可能性更大一些^[17]. 最近 Tsuchizawa 等人用可调谐 VUV 激光获得 $\text{Cl}_2(1+1)$ REMPI 光谱^[20]. 仔细检查其光谱, 可以发现这里所讨论的待标识序列的 $^{35}\text{Cl}_2(3,0)$ 带和 $(4,0)$ 带已经被激发 (光谱图中位置分别在 131.79 和 130.78nm), 同位素 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 对应的带 $(3,0)$ 和 $(4,0)$ 亦被激发 (位置分别为 131.84 和 130.83nm), 与本工作结果符合得很好. 此外, 他们还观察到一个扰动 $1^1\Sigma_u^+$ 态的新态并标识为 $^3\Sigma^-(0_u^+)$ 离子对态. 考虑到这些结果, 再注意到本振动序列是相当规则的, 可以认为此态应有 1_u 对称性, 并可能为 $^3\Sigma^-(1_u)$ 和 $^3\Sigma^+(1_u)$ 之一, 本文记为 $^3\Sigma_u$ Rydberg 态. 结合转动分辨的进一步光谱研究将可以决定该序列最终态的标识.

由(5)式还可以解释图 3 中 $2^1\Pi_u, \nu=0$ 态长波边二小峰值在圆偏振光激发下增强的结果, 因为它们来自于 $\Delta J = -2, -3$ 的 Q 支和 N 支转动跃迁^[6], 即仅三光子跃迁所允许, 故在圆偏振光激发时强度增大.

3. $1^1\Sigma_u^+, 2^1\Sigma_u^+$ Rydberg 态及荧光发射过程

图 2 中很有意义的一个结果是: $2^1\Sigma_u^+$ 态只有 $\nu=0$ 有强的离化概率, $\nu \geq 1$ 的振动态的离化概率很小, 同时也只有一个峰值可标识为 $1^1\Sigma_u^+$ 态, 而失去了所有其他振动态的离化过程, 而由图 4(c), (d) 的单波长 195nm 处的激发谱和文献[2]的积分荧光激发谱知, $2^1\Sigma_u^+$ 和 $1^1\Sigma_u^+$ 态主要与荧光发射的激发态有关联. 这预示着在三光子激发下, 离化、转移及荧光发射过程存在着强烈的相互作用与竞争, 哪种过程更优先也强烈地依赖于态的性质及位置.

考察离化谱中 408.5nm 处峰值的标识及其所给出的信息. 图 8 为较高分辨率时离子谱的一部分. 由图 8 中可见, 该峰值也表现为清楚地双峰结构, 仔细测量得到 $\Delta\nu=$

9cm⁻¹. 与 ³Σ_g⁺ 不同, 该双峰的长波边峰值大于短波边, 说明该双峰不是由于简单的同位素位移引起. 在此波长位置, 除了 1¹Σ_g⁺ 态外, 不能标识为任何已知的其他电子态的激发. 根据文献[2]的讨论和 1¹Σ_g⁺ 的分子常数^[2,18], $\omega_e = 261\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x_e \approx 0.668\text{cm}^{-1}$. 计算了 ³⁵Cl₂ 分子 $v' = 39$ 的位置和 ³⁵Cl³⁷Cl 分子 $v' = 40$ 的位置分别为 73491 和 73450.65

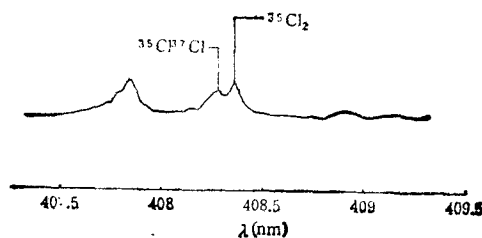


图 8 1¹Σ_g⁺ 离化谱 $v' = 39(^{35}\text{Cl}_2)$, $v' = 40(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$

cm⁻¹, 其差为 9.65 cm⁻¹, 且 ³⁵Cl³⁷Cl 分子 $v' = 40$ 的位置高于 ³⁵Cl₂ $v' = 39$ 的位置, 与本实验结果完全符合, 这就证实文献 [2, 18] 的标识. 同时只有此二峰值出现于离化谱中的结果表明: 此二态与其他的 1¹Σ_g⁺ 态的

振动能级有完全不同的性质, 即它们主要定域于双势阱的内区且只有此二振动态定域于内区而表现为 Rydberg 态性质, 其他的振动态主要表现为离子对态的性质. 从而证明文献 [2] 的计算结果.

上述结果表明, 光离化过程的中间态是那些主要表现为 Rydberg 性质的态, 而离子对态的退活化主要是通过荧光发射和能级转移过程实现. 由 Franck-Condon 原理, 这个结论是很自然的. 另外, 由文献[1]知, 该区域 Rydberg 态所对应的第一离化限为 11.48eV, 而离子对态 1¹Σ_g⁺ 对应的离化能为 13.5eV. 这意味着 Rydberg 态的离化过程只需 3+1 光子, 而离子对态则为 3+2 光子过程. 显然后者因需要更高的激光强度而具有较小的离化概率. 进而由此可解释 2¹Σ_g⁺ 态的结果及荧光发射过程.

为讨论方便, 图 9 为由图 5 简化得到 2¹Σ_g⁺ 和 1¹Σ_g⁺ 态的势能曲线图. 可见 2¹Σ_g⁺, 1¹Σ_g⁺ 态势能曲面是由于 Rydberg 激发 $\pi_g \rightarrow 4p\pi$ 和价激发 $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ 在接近于 Rydberg 态最小值处的避免交叉而形成的, 其结果导致 1¹Σ_g⁺ 态的内区具有很浅的势阱, 以致于只有一个振动状态表现为内区性质. 而 2¹Σ_g⁺ 态的内区很深, 注意到最小值附近由于强的扰动, 势能曲面已脱离其原形

$\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ 或 $\pi_g \rightarrow 4p\pi$. 随着振动能量的增加, 其势能曲面的左边即小核间距离边将逼近原形 $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ 而可以表现出强的非绝热相互作用与 $\delta_g \rightarrow \sigma_u$ 态, 从而保留着原形态的某种类型的记忆^[2]. 由上面的讨论已知, 1¹Σ_g⁺ 态的离子对部分即外区的主要退活化过程为荧光发射和能级转移过程. 在光离化谱中, 得到 2¹Σ_g⁺ $v' = 0$ 的强离化峰值和 $v' = 1$ 的很小峰值, $v' = 2, 3$ 不能分辨; 可能是由于上面的原因所致, $v' = 0$ 态是一不保留任

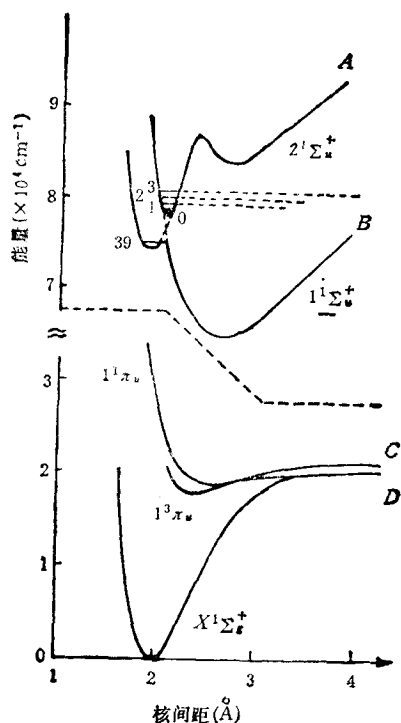


图 9 2¹Σ_g⁺, 1¹Σ_g⁺ 势能曲线
曲线 A 为 Cl⁺(¹S_g) + Cl⁻(¹S_g);
曲线 B 为 Cl⁺(¹D_g) + Cl⁻(¹S_g);
曲线 C 为 ¹P_{3/2} + ¹P_{1/2};
曲线 D 为 ¹P_{3/2} + ¹P_{3/2}

何原形特征的新的 Rydberg 态, 因此离化概率很大, $\nu' \geq 1$ 的态则逐渐向 $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ 态趋近, 所以离化概率越来越小, 代之以荧光发射概率逐渐增大, 由于 Franck-Condon 因子, 在 $\nu' = 3$ 左右出现峰值^[19].

结合 MPI 荧光发射谱及以上的讨论, 可以得出如下结论: 1) 光离化过程主要发生于那些以 Rydberg 性质为主的态的激发, 而表现为离子对态性质的那些态荧光发射过程是主要的; 2) 由于能级避免交叉, $2^1\Sigma_u^+$ 和 $1^1\Sigma_u^+$ 态特别是 $2^1\Sigma_u^+$ 态, 在涉及光学吸收区域有很强的 Rydberg-价态混合的性质, 正象文献[1]所指出的; 3) 两个主要的荧光发射态 $1^1\Sigma_u^+$ 和 $2^3\Pi_g$ 的布居强烈地依赖于激发态的性质和振动能级的位置. 在 $\lambda < 395\text{nm}$ 时, 即 $2^1\Sigma_u^+$ 态和其他态的高振动能级被激发时, $1^1\Sigma_u^+$ 态的布居是主要的, 导致 $1^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁约在 200nm 区的荧光增强, 而在 $\lambda > 395\text{nm}$, 即 $2^{1,3}\Pi_u, ^3\Sigma_u$ 和 $1^1\Sigma_u^+$ 态激发时, 向 $2^3\Pi_g$ 态转移的概率增加, 导致 258nm 区的荧光发射增强. 此项结果对实用 Cl_2 激光器的研究是有意义的.

五、结 语

Cl_2 分子高激发电子态的性质及结构是非常复杂的. 本工作用多种光谱技术较详细的研究了 8.86—10eV 能量区间态的激发、离化、发射及相互作用过程, 获得 Rydberg 态 $2^1\Sigma_u^+, 1^1\Sigma_u^+, 2^{1,3}\Pi_u$ 的较详细的信息, 发现并标识了新的 Rydberg 态 $^3\Sigma_u$, 对三次谐波效应及荧光发射过程等进行了讨论. 进一步的研究还需要弄清其他波长区域荧光发射所对应的电子态; 10—11.5eV 区域态的性质及结构等, 这在理论和应用上无疑都是很重要的.

作者与美国南加州大学 P. Lambropoulos 教授、麻省理工学院 J. I. Steinfeld 教授、普杜大学 E. R. Grant 教授、荷兰阿姆斯特丹大学 C. A. de Lange 教授、中国科学院物理研究所徐积仁教授进行过有益的讨论. 在此一并致谢.

- [1] S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **57**(1981), 279.
- [2] T. Moeller, *et al.*, *Chem. Phys.*, **76**(1983), 295.
- [3] T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem Phys.*, **82** (1985), 1788.
- [4] Ch. A. Brau, *Topics Appl. Phys.*, **30** (1979), 87.
- [5] A. K. Hays, *Opt. Commun.*, **28** (1979), 209.
- [6] L. P. Li, M. Wu, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987), 1131.
- [7] B. G. Koenders *et al.*, *Chem. Phys.*, **118** (1987), 113.
- [8] G. S. Fu (傅广生), E. Hontzopoulos, C. Fotakis, Gordon Research Conference on Multiphoton Processes, New York, U. S. A., (1988).
- [9] C. Fotakis, G. S. Fu (傅广生), E. Hontzopoulos, *Atomic and Molecular Physics*, 13 Chap. Part II, (1989), p. 424.
- [10] A. E. Douglas, *Can. J. Phys.*, **59** (1981), 835.
- [11] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*. Natl. Bur. Stand. Circ. no. 467, Vol. I. Washington, D. C. (1971).
- [12] e. g. J. A. Coxon, in *Molecular Spectroscopy*, The Chemical Society London, 1(1973), P. 177.
- [13] T. Moeller, *et al.*, DESY SR-82-21, Nov., (1982).
- [14] P. R. Blazewicz, *et al.*, *Phys. Rev.*, **A35**(1987), 1093.
- [15] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van, Nostrand,

- New York. (1950).
- [16] D. L. Andrew, W. A. Ghoul., *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), 530; G. C. Nieman, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), 584.
- [17] B. G. Koenders *et al.*, *Chem. Phys.*, **129** (1989), 41.
- [18] J. Wörmer, *et al.*, *Z. Phys.*, **D7** (1988), 383.
- [19] T. Moeller, *et al.*, *Z. Phys.*, **D4** (1986), 73.
- [20] T. Tsuchizawa *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 111.

MULTIPHOTON SPECTROSCOPY OF RYDBERG AND MIXED RYDBERG VALENCE STATES OF Cl_2

FU GUANG-SHENG

Department of Physics, Hebei University, Baoding, 071002

E. HONTZOPOULOS C. FOTAKIS

Foundation for Research and Technology-Hellas-Institute of Electronic Structure and Laser, 71110 Heraklion, Crete Greece

(Received 25 March 1991)

ABSTRACT

The structures and properties of highly excited Rydberg and mixed Rydberg-valence states of molecular chlorine have been studied in detail by combining ionization, excitation and fluorescence spectroscopic techniques following multiphoton excitation. The position of the inner-well of $1^1\Sigma_u^+$ state is located, and the $2^1\Sigma_u^+$ state is found to exhibit a strong mixed Rydberg and ion-pair valence character. A new series with symmetry is discovered and a assignment to the excitation of Rydberg state $^3\Sigma_u$ is suggested. Based on the experimental results, the processes of three photon excitation, interaction of $2^1\Sigma_u^+$ with $1^1\Sigma_u^+$ states and spectral effects of third harmonic generation are discussed.

PACC: 3300; 3380K; 3380E; 3350