

The P -Branch Spectral Lines in $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ System of BN[#]

Qunchao Fan^{1*}, Weiguo Sun^{1,2*}, Qi Wang¹, Yulin Zhou¹, Shibo Dai¹

¹School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu

²Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu

Email: fanqunchao@sina.com; swg@mail.xhu.edu.cn

Received: May 30th, 2011; revised: Jun. 22nd, 2011; accepted: Jun. 23rd, 2011.

Abstract: By the analytical formula which is deduced to obtain P -branch transitional spectra of diatomic molecule in Sun's previous work, the emission spectral lines up to $J=80$ those may not be available experimentally or quantum mechanically for (2, 1) band in $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ electronic state transition of BN molecule were investigated in this work. This study suggests important physical information for those who are working in BN molecular structure.

Keywords: BN; Diatomic Molecule; P -Branch; Emission Spectral Lines

BN 分子 $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ 的 P 线系发射谱线研究[#]

樊群超^{1*}, 孙卫国^{1,2*}, 王 琪¹, 周雨林¹, 代世波¹

¹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

²四川大学原子和分子物理研究所, 成都

Email: fanqunchao@sina.com; swg@mail.xhu.edu.cn

收稿日期: 2011 年 5 月 30 日; 修回日期: 2011 年 6 月 22 日; 录用日期: 2011 年 6 月 23 日

摘 要: 本文采用能精确计算双原子分子 P 线系跃迁谱线的新公式, 首次研究了 BN 分子从电子态 $b^1\Pi$ 向 $a^1\Sigma^+$ 电子态跃迁中(2, 1)跃迁带的 P 支发射光谱。获得的理论结果不仅很好地重复了已知的实验结果, 同时还正确预测了目前实验上和其它理论方法仍未获得的该跃迁带包含转动量子数 $J=80$ 在内的高激发转动态的跃迁谱线数据。从理论上为进一步分析 BN 分子结构的研究提供了重要的物理信息。

关键词: BN; 双原子分子; P 线系; 发射光谱

1. 引言

当前, 通过各种手段以获得大量的光谱信息从而进一步了解和掌握物质的结构与性能已成为许多研究领域的一个热点课题^[1-5]。特别是在天体物理、等离子体物理、材料物理等学科领域中, 精确的谱线数据尤为重要^[5]。因此, 为获得分子内更为完善的光谱信息, 近年来, 实验上各种研究方法应运而生, 包括激光诱导的荧光光谱技术^[6], 傅立叶转换分光计测量光谱技术^[7,8], 光外差磁旋转速度调制光谱技术^[9]等。同时, 理论上基于量子理论的研究工作也取得了一些进展^[10-13]。这些方法为分子光谱的研究做出了巨大贡献。然而, 由于受实验条件和量子理论方法本身的限制, 对于大多数体系, 人们只获得了跃迁谱线中能量相对较低的跃迁谱线子集, 而更为人们所关心的那部分

更高振转激发态的跃迁谱线数据仍然十分缺乏。

氮化硼(BN)一直是人们重点研究的材料分子之一^[14,15], 它不仅具有良好的电绝缘性和高的导热性能, 而且还具有很强的化学稳定性。在高温条件下也具有良好的润滑性, 同时氮化硼还具有很强的中子吸收能力。随着对氮化硼的不断研究, 人们发现不同结构的氮化硼还有很多的优良特性, 如氮化硼具有六角相(hBN)、立方相(cBN)、六方相(wBN)、EBN(E = Explosion)等结构^[14]。由于该材料不同的结构性能, 在各种领域都被广泛的应用。近年来, 它又成为了薄膜材料方面的主要合成对象之一^[15]。但是高温高压合成的块状材料不利于加工成各种形状, 因而阻碍了氮化硼更为广泛的应用。因此, 在这种极端条件下, 分子的结构性能就需要进一步被人们所了解, 获得更为完善的分子内部结构就显得尤为重要, 而谱线数据就成为了反映分子结构的唯一手段。

[#]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和高性能科学计算四川省高校重点实验室基金。

经过大量的研究与分析, 结合经典的分子能谱表达式, 基于微分的思想, 孙卫国课题组从理论上建立了能精确计算双原子分子某跃迁体系的 P 线系谱线新解析公式^[16]。本文第 2 部分对该公式的推导过程进行了简单描述。第 3 部分利用该公式首次研究了 BN 分子电子态 $b^1\Pi$ 向 $a^1\Sigma^+$ 电子态跃迁中(2, 1)跃迁带的 P 线系发射谱, 并对研究结果进行了分析与讨论。第 4 部分总结了全文。

对特定的振动跃迁, $\nu_0 = \nu_e + \nu_v = \left\{ (T_e' - T_e'') + (G' - G'') \right\}$ 为定值, 由经典表达式^[5]可得

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

本文主要研究的是 P 线系(即跃迁选择满足 $\Delta J = -1$)的跃迁机制。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, (2)式可表示为

$$\nu = \nu_0 + J \left[B_{v'}(J-1) - B_{v''}(J+1) \right] - J^2 \left[D_{v'}(J-1)^2 - D_{v''}(J+1)^2 \right] \quad (3)$$

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

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

同理, (4)式也满足任意转动态 J_3 、 J_4 , 即

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

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

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

对于任意转动态 $J_5 - J_8$, (6)式也成立, 即

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

(6)式与(7)式应相等, 可得常数 $D_{v'}$ 的表达式

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

(8)式对于任意转动态 $J_9 - J_{16}$ 同样也成立, 即

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

同样, (8)式与(9)式也应相等, 整理后, 表示为以下形式^[16]

2. 理论与方法

对于双原子分子, 一般可采用振动转子模型来描述其电子态的振动和转动机制, 并使用经典表达式^[5], 若分别用上标(')和('')标注较高和较低能级状态的相关项, 那么电子在不同的能级之间发生跃迁时, 态-态跃迁能量差可表示为^[5]

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (1)$$

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

(10)式中, $\nu_{J_{16}}$ 即为与转动量子态 J_{16} 对应的跃迁谱线,

$(\nu_{J_1} \cdots \nu_{J_{15}})$ 表示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, $(B_{\nu'}, B_{\nu''})$ 为某跃迁带对应的上下振动态
的转动常数。式中的其他变量分别表示为

$$\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}$$

由函数 S_i 和函数 P_k 的定义表明, 公式(10)中的函数 $S_1 \sim S_8$ 只和转动量子数 $(J_1 \cdots J_{16})$ 有关, 在保证 $P_k \neq 0$ 的前提下, 定义 P_k 的转动量子态 J 可以重复选取, 且不受其它限制。对于某分子体系的 P 线系跃迁带, 只要获得较高态和较低态对应的分子常数 $B_{\nu'}$ 和 $B_{\nu''}$, 以及能正确反映分子跃迁信息的 15 条精确跃迁谱线, (10)式就可以计算出对应转动量子数 J_{16} 的未知跃迁谱线 $\nu_{J_{16}}$ 。

对于某一给定的电子态, 若已知 M 条精确的跃迁

谱线子集合 $[\nu_J]$, 便可从该 M 条已知谱线中随意挑选出 15 条跃迁谱线, 一共有 $N = C_M^{15}$ 种选法。计算(10)式 N 次, 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 组值 $(\nu_{J_{16}})_N$ 。这 N 组数据中总有一组跃迁谱线子集合能最好地满足以下物理判据

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

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

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

由于在利用(10)式计算的过程中, 没有使用任何新的物理近似和数学模型。那么这组跃迁谱线就是能最好地表征该跃迁带的振转谱线集合的真实物理信息的 15 条发射谱线。而所用 15 条实验谱线的精确度几乎唯一地决定了所产生的跃迁谱线集合的精确度。因此, 实验谱线的误差越小, 所产生的理论谱线的误差就越小。

3. 应用与讨论

应用(10)式, 本文首次研究了 BN 分子 $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ 体系(2, 1)跃迁带的 P 支发射光谱。表 1 列出了实验上获得转动常数 B_v 的值和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, 在对新公式的应用中, 对转动量子数即发射光谱线的选取并没有任何规律性, 选取的转动量子数 $\{J\}$ 只要满足(10)式中函数 $S_1 \sim S_8$ 有意义, 即满足 $P_i \neq 0$; 而且对于某些包含重要跃迁信息的光谱数据甚至可以重复选取。例如对量子数 $J=4$ 的发射光谱线就选取了两次, 这使得最终的理论计算结果能最好地满足物理判据(11)~(13)式。

Table 1. The rotational constants B_v (cm^{-1}) and rotational quantum numbers are selected for calculating P -branch emission spectral lines of (2, 1) band in $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ transition of BN molecule

表 1. BN 分子 $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ 跃迁(2, 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

(2, 1) Band	
B_v ^[17]	1.5102945 ($\nu=2$)
	1.6617115 ($\nu=1$)
J_1	4
J_2	23
J_3	5
J_4	6
J_5	8
J_6	10
J_7	23
J_8	13
J_9	17
J_{10}	19
J_{11}	26
J_{12}	20
J_{13}	21
J_{14}	25
J_{15}	4

注释: a 光谱常数来自文献[17]。

表 2 分别列出了已知的实验 P 支发射谱线 $\nu_{J,\text{expt}}$, 实验谱线的一次逐差 ($\Delta_{J,\text{expt}} = \nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J-1,\text{expt}}$), 利用(10)式预测得到的理论谱线 $\nu_{J,\text{cal}}$, 理论谱线的一次逐差 ($\Delta_{J,\text{cal}} = \nu_{J,\text{cal}} - \nu_{J-1,\text{cal}}$) 以及实验与理论谱线的绝对误差 ($\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}$)。所有数据均以 cm^{-1} 为单位。

Table 2. Experimental and theoretical P -branch emission spectra and related data of (2, 1) band in $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ electronic state transition of BN molecule (All quantities are in cm^{-1})

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

(2, 1) Band					
J	$\nu_{J,\text{expt}}$ ^[17]	$\nu_{J,\text{cal}}$	expt.- cal.	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$
0					
1		4823.1681			
2		4819.5419			3.6262
3	4815.6045	4815.6129	-0.0084		3.9290
4	4811.3782	4811.3813	-0.0031	4.2263	4.2316
5	4806.8451	4806.8471	-0.0020	4.5331	4.5342
6	4802.0070	4802.0104	-0.0034	4.8381	4.8367
7	4796.8701	4796.8714	-0.0013	5.1369	5.1390
8	4791.4254	4791.4301	-0.0047	5.4447	5.4412
9		4785.6868			5.7433
10	4779.6380	4779.6417	-0.0037		6.0452
11	4773.2900	4773.2948	-0.0048	6.3480	6.3469
12	4766.6423	4766.6465	-0.0042	6.6477	6.6483
13	4759.6953	4759.6969	-0.0016	6.9470	6.9496
14	4752.4443	4752.4463	-0.0020	7.2510	7.2506
15	4744.8936	4744.8950	-0.0014	7.5507	7.5513
16	4737.0460	4737.0432	0.0028	7.8476	7.8518
17	4728.8971	4728.8912	0.0059	8.1489	8.1520
18	4720.4498	4720.4394	0.0104	8.4473	8.4518
19	4711.6995	4711.6881	0.0114	8.7503	8.7513
20	4702.6511	4702.6375	0.0136	9.0484	9.0505
21	4693.3018	4693.2882	0.0136	9.3493	9.3493
22	4683.6581	4683.6404	0.0177	9.6437	9.6478
23	4673.7124	4673.6946	0.0178	9.9457	9.9458
24	4663.4745	4663.4512	0.0233	10.2379	10.2434
25	4652.9273	4652.9106	0.0167	10.5472	10.5406
26	4642.0813	4642.0733	0.0080	10.8460	10.8373
27	4630.9485	4630.9397	0.0088	11.1328	11.1336
28	4619.5160	4619.5104	0.0056	11.4325	11.4294
29		4607.7858			11.7246
30		4595.7664			12.0194
31		4583.4528			12.3136
32		4570.8455			12.6073
33		4557.9452			12.9003
34		4544.7524			13.1928
35		4531.2677			13.4847
36		4517.4917			13.7760
37		4503.4251			14.0666
38		4489.0685			14.3566
39		4474.4227			14.6459
40		4459.4882			14.9345
41		4444.2659			15.2223
42		4428.7564			15.5095
43		4412.9605			15.7959
44		4396.8789			16.0815
45		4380.5125			16.3664
46		4363.8620			16.6505
47		4346.9283			16.9338
48		4329.7121			17.2162
49		4312.2143			17.4978
50		4294.4359			17.7785
51		4276.3776			18.0583
52		4258.0403			18.3372

53	4239.4251	18.6152
54	4220.5328	18.8923
55	4201.3644	19.1684
56	4181.9208	19.4436
57	4162.2030	19.7177
58	4142.2121	19.9909
59	4121.9491	20.2630
60	4101.4149	20.5342
61	4080.6107	20.8042
62	4059.5375	21.0732
63	4038.1965	21.3411
64	4016.5886	21.6078
65	3994.7152	21.8735
66	3972.5772	22.1380
67	3950.1759	22.4013
68	3927.5124	22.6635
69	3904.5879	22.9245
70	3881.4037	23.1842
71	3857.9609	23.4428
72	3834.2608	23.7001
73	3810.3048	23.9561
74	3786.0939	24.2108
75	3761.6297	24.4643
76	3736.9133	24.7164
77	3711.9461	24.9672
78	3686.7294	25.2166
79	3661.2647	25.4647
80	3635.5533	25.7114

注释：跃迁谱线能级差 $\Delta J = \nu_{J-1} - \nu_J$ 。

从表 2 中可以看出,对于(2, 1)跃迁带,我们用(10)式计算得到的理论发射光谱不仅与已知实验光谱吻合得很好,同时还获得了无论在实验上还是利用现代量子理论都难以得到的高激发态谱线数据。且所有理论发射光谱都满足物理判据(11)~(13)式。对于该谱带系, Ram^[17]观测到了 25 条 P 线系发射谱线,我们以这组谱线($M = 25$)作为输入能级,每次从中挑选出 15 条出来,共有 $N = C_{25}^{15}$ 中选法,然后计算(10)式 N 次,那么,这 N 组中总有一组最能满足物理判据(11)~(13)式,而能最好地表征该 P 线系物理信息的 15 条谱线(表 2 中已用黑体标出)能最终挑选出来,再由它们便可得到了包含高激发转动态 $J = 80$ 在内的所有理论跃迁谱线数据。表 2 显示出,理论谱线和已知的实验谱线之间的绝对误差均不超过 0.03 cm^{-1} 。

为了更深入地认识新解析式(10)式,图 1 中用以“+”表示理论谱线的一次逐差,“○”表示该跃迁带的已知实验谱线的一次逐差,进一步比较了(2, 1)跃迁带的谱线一次逐差。图 1 不仅清晰地表明了理论一次逐差与实验一次逐差吻合得非常好,而且理论一次逐差进一步延伸了实验一次逐差的趋势。基于这些数据和图,可以充分地说明利用新解析式(10)式和物理判据(11)~(13)式计算获得的高激发振转态的发射谱线是可靠的。

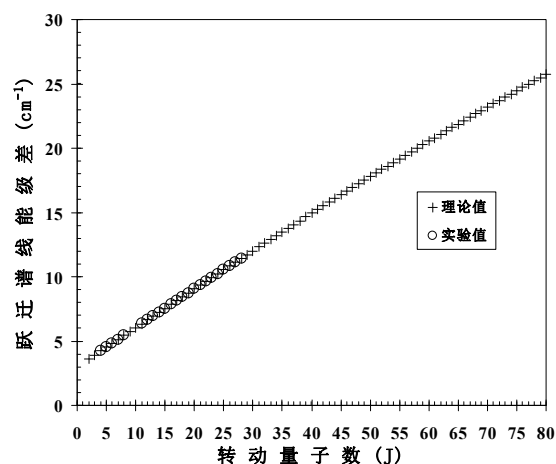


Figure 1. Experimental (“o”) and theoretical (“+”) transition line differences ($\Delta J = \nu_{J-1} - \nu_J$) of P -branch emission spectra of (2, 1)

band in $b^1\Pi - a^1\Sigma^+$ electronic state transition of BN molecule

图 1. BN 分子 $b^1\Pi - a^1\Sigma^+$ 跃迁(2, 1)跃迁带 P 支的实验跃迁谱线一次逐差, 图中(“o”)为文献[17]的实验值, (“+”)为(10)式计算获得的理论值

4. 结论

经过大量的研究与分析,基于微分的思想,孙卫国课题组最近建立了计算电子跃迁的 P 线系跃迁谱线的物理新公式(10)式,解决了目前实验和理论上面临的研究难题。该解析表达式,为实验技术难以精确测量的双原子分子体系提供了一种非常有效的、简单经济的获得精确的高激发态谱线数据的物理新方法。本次工作利用(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,首次研究了 BN 分子从 $b^1\Pi$ 向 $a^1\Sigma^+$ 电子态跃迁中(2, 1)跃迁带的 P 线系跃迁谱线。用(10)式计算得到的理论发射光谱不仅与已知实验光谱符合得很好,同时还获得了无论在实验上还是通过现代量子理论都难以得到的高激发态谱线数据,为 BN 分子结构的研究获得了更多的物理信息。

参考文献 (References)

- [1] H. Li, C. Focsa, B. Pinchemel, et al. Fourier transforms spectroscopy of BaO: New ground-state constants from the $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ chemiluminescence. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(8): 3026-3033.
- [2] Y. Huang, J. Qi, H. K. Pechkis, et al. Formation, detection and spectroscopy of ultracold Rb^2 in the ground $X_1\Sigma^g_+$ state. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2006, 39(19): S857-S869.
- [3] R. C. Ekey Jr, A. Marks, and E. F. McCormack. Double resonance spectroscopy of the $B^1\Sigma^+u$ state of H_2 . *Physical Review*

- A, 2006, 73(2): Article ID 023412.
- [4] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, et al. Ultracold triplet molecules in the rovibrational ground state. *Physical Review Letters*, 2008, 101(13): Article ID 133005.
- [5] G. Herzberg. *Molecular spectra, and molecular structure I. Spectra of diatomic molecule*. New York: Nostrand D Van Printing, 1953.
- [6] R. N. Zare, P. J. Dagdigan. Tunable laser fluorescence method for product state analysis. *Science*, 1974, 185(4153): 739-747.
- [7] T. Imajo, Y. Kobayashi, Y. Nakashima, et al. Fourier transform emission spectroscopy of the TiF radical in the 407 nm region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2005, 230(2): 139-148.
- [8] P. Staantum, A. Pashov, H. Knöckel, et al. $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of LiCs studied by Fourier-transform spectroscopy. *Physical Review A*, 2007, 75(4): Article ID 042513.
- [9] L. Zheng, X. Yang, L. Wu, et al. Rovibration spectrum study of three hot bands with $v'' \geq 18$ in the second negative system ($A_2\Pi^u-X_2\Pi^g$) of $^{16}O_2^+$ ion. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2004, 226(1): 81-86.
- [10] A. Bécs, S. A. Mitchell, and M. Z. Zgierski. Reactions between MN (M = NB, MO and N = 1, 2, 3, and 4) and N_2 . A density functional study. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, 102(31): 6340-6347.
- [11] H. Sellers. Ab initio and relativistic effective core potential studies of niobium-nitrogen and niobium cluster systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(4): 1338-1343.
- [12] D. A. Fletcher, D. Dai, T. C. Steimle, et al. The permanent electric dipole moment of NbN. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 99(11): 9324-9325.
- [13] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr. Theoretical study of the spectroscopy of niobium nitride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1990, 143(1): 169-179.
- [14] A. Olszyna, J. Konwerska-Hrabowska, and M. Lisicki. Molecular structure of E-BN. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(5-7): 617.
- [15] P. B. Mirkarimi, K. F. Mccarty, and D. L. Medin. Review of advances in cubic boron nitride synthesis. *Materials Science and Engineering*, 1997, R21(2): 47.
- [16] W. G. Sun, Q. C. Fan, H. D. Li, et al. Studies on the P -branch spectral lines of rovibrational transitions of diatomic system. *Spectrochimica. Acta Part A*, 2011, 79(1): 35-38.
- [17] R. S. Ram, P. F. Bernath. Fourier transform infrared emission spectroscopy of the $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ system of BN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1996, 180(2): 414-422.