

· 成果简介 ·

# 可见光波段的斯塔克和塞曼调制分子光谱

陈扬骏 蔡佩佩 毛文涛 吕芳 陈金海

(华东师范大学物理系量子光学实验室, 上海 200062)

[关键词]  $\text{NO}_2$  分子, 斯塔克调制光谱, 塞曼调制光谱,  $\text{NO}_2$  分子可见光吸收谱, 谱线指认

“分子激发态的外场效应及其在光谱学中的应用”研究课题是中国科学院武汉物理所、浙江大学和华东师范大学三个单位共同承担的国家自然科学基金重点课题“原子分子激发态的外场效应”中的一个子课题。

经过一年时间的努力, 我们成功地采用了电场调制和磁场调制激光光谱测量, 可以分辨  $\text{NO}_2$  分子可见光波段 (593 nm 附近) 的高分辨光谱测量, 可以分辨  $\text{NO}_2$  分子的转动谱线和自旋双分裂谱线, 并由此获得分子能级结构及其外场效应的信息, 拟合出一些分子常数, 如  $\text{NO}_2$  电偶极矩参量和 g 因子的相对值。

$\text{NO}_2$  是三原子不对称陀螺分子, 又是少有的稳定顺磁性分子, 具有一个不配对的电子, 因而是研究多原子分子光谱结构以及分子内部相互作用的很好样板。 $\text{NO}_2$  分子又是光化学过程引起大气污染的核心物质, 是引起酸雨和导致臭氧层破坏的重要分子之一, 是大气污染监测的重点对象之一。因而对  $\text{NO}_2$  分子的光谱研究以及分子常数的测定有重要的应用背景。然而  $\text{NO}_2$  分子在可见光波段的光谱仍有许多令人不解的地方, 原因是电子激发态之间的相互重叠以及基电子态的高振动态与激发态之间的相互重叠, 导致可见光波段的跃迁谱线极为拥挤和复杂, 能级间的相互微扰使谱结构出现许多反常现象, 谱分析工作变得非常困难。迄今为止, 国际上许多单位采用了各种光谱方法, 从各个侧面进行了研究, 但都只能得到部分谱线的标识。谱线的标识是指对每条跃迁谱线上下态量子数的确定, 从而可以获得一系列的分子常数以及了解其几何结构, 进而预言许多新的跃迁谱线, 为各方面的应用提供基本的依据。这是一项非常重要、非常基础又是难度较大的工作。我们采用场调制激光光谱方法, 目的在于利用分子的外场效应实现对分子光谱结构的简化, 以及从一个侧面辅助分子谱线的标识。

我们的实验结果如下:

(1) 采用外场调制技术的激光光谱方法可以获得较高的测量信噪比和无吸收本底的测量。它是利用对分子跃迁谱线的斯塔克或塞曼频移的调制来获得光谱线。在没有跃迁时, 这种调制是无效的, 因而对激光功率的波动不太敏感。另外, 由于场效应大的跃迁谱线才产生大的信号, 这样可以减少许多弱场效应的其它分子谱线的干扰, 甚至可以降低对样品纯度的要求。

国家自然科学基金和波谱与原子分子物理国家重点开放实验室资助课题。

本文于 1994 年 8 月 2 日收到。

(2) 由于引入了外场效应, 谱线强度增加了一项与转动量子数  $J$  成反比的因子, 因此用场调制吸收谱测量可以抑制一些高转动量子态的跃迁谱线, 从而简化了转动谱结构。例如在我們所获得的塞曼调制谱中, R 支谱线  $K=0$  的子带, 强度随量子数的分布, 其峰值处于  $J=2.5$  附近, 而零场吸收谱强度峰值处于  $J=13.5$  附近, 且复盖的量子数非常宽。由于抑制了高  $J$  态的跃迁, 使谱线重叠现象明显减少, 这对正确进行谱分析有非常重要的意义。

(3) 与零场吸收谱相比较, 场调制光谱提供了更多的与场效应相关的信息, 反映在谱线的线型、强度和相位等方面, 可以用来对谱线的标识作出确认。例如在斯塔克调制谱测量中, 对具有二次斯塔克效应的非简并能级, 所获得的调制谱信号为吸收线的一次微分线型; 而对具有一次斯塔克效应的偶然简并态, 调制谱信号为吸收线的二次微分线型, 因此可以从谱线线型了解跃迁态的简并特性。利用这些关系我们对  $\text{NO}_2$  谱线作了部分的标识, 并且从理论上推导了斯塔克和塞曼调制谱强度与分子参量的关系, 进而可以拟合出一些分子的常数。例如从斯塔克调制谱强度的拟合可以获得  $\text{NO}_2$  分子激发态的电偶极矩参量; 从塞曼调制谱强度可知各态  $g$  因子的变化情况, 进而了解分子量子态之间的微扰情况, 其结果与国际上一些研究组采用超声分子束方法所得的结果相符合。

我们利用外场调制技术对  $\text{NO}_2$  分子可见光谱作了初步的测量和分析工作, 其中可见光波段的塞曼调制谱尚未见有文献报道。采用传统的激光光谱方法对  $\text{NO}_2$  分子吸收谱的测量, 由于谱线过于复杂, 重叠过于严重, 难以正确的标识, 可靠程度较差。采用超声分子束方法对  $\text{NO}_2$  分子进行测量, 虽因超声致冷效应, 可大大简化转动谱结构, 但只能获得少量低  $J$  转动量子数的跃迁谱线, 从而丢失了转动谱的详细信息。我们采用场调制激光光谱方法可以介于二者之间, 既对转动谱结构作了一定程度的简化, 减少谱线重叠现象, 又充分保留转动结构的信息。我们希望通过零场吸收谱、电场调制谱和磁场调制谱三者的同时测量和综合分析, 对  $\text{NO}_2$  分子可见光波段的转动结构有更进一步的理解。此外, 斯塔克调制谱适合于极性分子 (polar molecules) 的测量, 塞曼调制谱适合于自由基分子 (free radicals) 和一些离子分子的测量, 且可扩展到对其它分子的测量中去, 并在许多领域得到应用。

## MOLECULAR SPECTROSCOPY USING STARK AND ZEEMAN MODULATION IN THE VISIBLE REGION

Chen Yangqin Cai Peipei Mao Wentao Lu Fang Chen Jinhai

(Physics Department, East China Normal University, Shanghai 200062)

**Key words**  $\text{NO}_2$  molecule, Stark modulation spectrum, Zeeman modulation spectrum, Visible absorption spectrum of  $\text{NO}_2$ , Spectral assignment