

瞬态分子的红外二极管激光光谱学

J. E. Butler, C. Yamada, K. Kawaguchi

(X. Endo and E. Hirota)

(日本冈崎分子科学研究所)

近几年,由于工艺技术的发展,包括可获得高的灵敏度极限、时间分辨能力以及光谱分辨能力,故瞬态分子的研究得到了显著的加强。由于瞬态分子的寿命比较短,很多瞬态分子在澄清影响燃烧的运动学和动力学机构、在阐明大气、同温层的及星际的化学和物理学方面都起着重要作用。这些瞬态粒子的光谱可用来确定它们的结构,结构转过来又可为试验与发展反应运动学或动力学计算的理论模型提供基础,还可为在复杂环境中发现、鉴别及探测这些瞬态粒子提供所必需的资料。我们将在本文介绍在分子科学研究所制造的红外二极管激光分光计上获得的有关瞬态分子的一些结果,作为以光谱研究(微波、LMR、LIF等等)瞬态粒子的分子结构为方向的一个广泛的基础计划的一部分。我们将特别注意特种类型的瞬态分子,即具有未配对电子的瞬态分子(例如自由基)。我们还将把 ${}^2\Pi$,基态分子PO和BrO作为主要例子。

本实验所用的装置以前已经描述过。简单地讲,它由一台市场上可买到的致冷二极管激光器和由多个不同的半导体激光二极管装配而成的控制器组成,这些半导体激光二极管不完全复盖 500 cm^{-1} 到 2900 cm^{-1} 的光谱区域,典型的光谱分辨率为 10^{-4} cm^{-1} 左右。瞬态分子产生于一个White型多次反射室中($R=80\text{ cm}$,通过12~20次),其方法是将60 Hz放电的反应气体泵浦通过反射室,或微波放电中产生的反应粒子在进入反射室之前发生二次反应。激光频率调制和吸收频率的塞曼调制均被用来获得抗磁态和顺磁态的光谱。

观察了 ${}^2\Pi_{1/2}$ 和 ${}^2\Pi_{3/2}$ 基电子态的PO及BrO的 $v=1\leftarrow 0$ 振-转跃迁,并且在BrO的情况下,还部分地分辨了核的超精细相互作用。我们还将介绍使用Brown等人对 H_{rot} 和Carrington等人对 H_{hf} 导出的 ${}^2\Pi$ 矩阵元来分析这些光谱。尤其对于PO,我们确定了谱带基线 $\nu_0=1220.24901(42)$,以及 $v=1$,分子常数: $B=0.7250107(36)$ 、 $D=1.0253(60)\times 10^{-4}$ 、 $A_J=0.997(24)\times 10^{-4}$ 、 $P=0.006323(33)$ 和 $A_1-A_0=0.16354(78)$,全都以 cm^{-1} 为单位,在圆括号中给出了三个标准偏差。根据这些结果,确定PO的平衡核间距为 $r_e=1.476370(15)A$ 。