

偏振光谱法观察 $\text{Na}_2 A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 微扰能级的超精细结构

王荫德 王崇业 李明光 李 丽

(中国科学院青海盐湖研究所)

Observation HFS of $\text{Na}_2 A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ perturbation levels by polarization spectroscopy

Wang Yinde, Wang Chongye, Li Mingguang, Li Li

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining)

Abstract: The HFS high vibrational levels of $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ perturbation of Na_2 have been directly observed by high resolution polarization spectroscopy. Magnetic dipole hyperfine constants of some levels have been given.

在分子光谱和量子化学领域中, Na_2 分子的结构和光谱的重要性是众所周知的。对于 Na_2 单重态的激光光谱研究已经得到了大量的结果。相比之下, Na_2 三重态的研究则困难得多, 因为从其基态 ($X^1\Sigma_g^+$) 到三重态的跃迁是偶极禁戒的。尽管如此, 人们还是找到了直接研究三重态的途径, 这就是通过 $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 微扰能级观察三重态。

$A^1\Sigma_u^+$ 和 $b^3\Pi_u$ 态间的微扰来自电子自旋和轨道角动量的相互作用。

1982 年以来, Atkinson 等^[1]、Engelke 等^[2]、Shamizu 等^[3]用超音速分子束激光诱导荧光光谱观察了十余个 $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 微扰振动能级。Atkinson^[4]还首次研究了 $b^3\Pi_u$ 态的超精细结构。Li Li 等^[5, 6]把 $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 微扰能级作为中间能级, 采用光学-光学双共振激发光谱, 首次直接观察和研究了四个里德堡三重态。又通过分析由这些里德堡三重态到低位三重态跃迁的荧光光谱, 首次研究了 $a^3\Sigma_g^+$ 态^[7], 并观察到了 $b^3\Pi_u$ 态的 $v=0 \sim 13$ 诸能级从而确定了 $b^3\Pi_u$ 态的振动归属^[8]。Effantin 等^[9]用傅里叶变换光谱技术研究了碰撞布居的 $2^1\Sigma_g^+$ 态到 $A^1\Sigma_u^+ v=0 \sim 10$ 振动能级跃迁的荧光, 并结合文献^[1~3]和^[8]的结果, 给出了一套 $b^3\Pi_u$ 态的分子常数。

文献^[4]分析了 $\text{Na}_2 A^1\Sigma_u^+ v'=12 \sim b^3\Pi_u v'=17$ 微扰能级的超精细结构, 详细讨论了超精细分裂的来源。 Na_2 的 $X^3\Sigma_g^+$ 态和 $A^1\Sigma_u^+$ 态的超精细分裂极小, 完全可以忽略不计; $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 微扰能级的超

精细分裂主要来自 $b^3\Pi_u$ 态磁偶极相互作用项。

理论分析表明^[10], 在洪德情形(a)的耦合形式下, 同核双原子分子的 $^3\Pi_0$ 态不产生磁偶极超精细分裂, 即 $C=0$ 。实际上 Na_2 的 $b^3\Pi_u$ 态是从洪德情形(a)到(b)的过渡形式, 换言之, 每个能级均含有 $Q=0, 1, 2$ 的成份, 仅是比例不同而已。在此情况下, $b^3\Pi_{0u}$ 仍可产生超精细分裂。Atkinson 结果表明, 在分辨率为 15 MHz 时, $b^3\Pi_{1u}$ 的能级没有可分辨的超精细分裂; $b^3\Pi_{0u}$ 具有可分辨的超精细分裂且 $C>0$; $b^3\Pi_{2u}$ 也具有可分辨的分裂但 $C<0$ 。受到 $b^3\Pi_{0u}$ 和 $b^3\Pi_{2u}$ 微扰的 $A^1\Sigma_u^+$ 能级会从其微扰对象“借”到超精细分裂, 某些能级的超精细结构可以分辨。

本文报道我们采用高分辨率激光偏振光谱所观察到的一些 $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ 高振动微扰能级的超精细结构。

实 验

图 1 为实验装置示意图。钠蒸气由一不锈钢热管炉发生, 炉温约为 500°C 。用氩气作为缓冲气体, 压力为 1 Torr。一台 Spectra Physics 380 A 环形染料激光器作为激光光源, 激光线宽约 6 MHz。用分束器将激光分成两束, 强束(约占总输出功率的 90%)作为泵浦, 经四分之一波片和调制器后射入热管炉; 弱束(约 10%)作为探测束沿相反方向射入热管炉。两束在炉子中心相交, 交角约为几个毫弧度。两个相互正交的偏振器(格兰·汤姆逊棱镜, 消光比

约为 10^{-6}) 分别放置在热管炉前后的探测束光路中。偏振光谱信号由光电倍增管接收, 经锁定放大器放大后由记录仪记录。该记录仪还同时记录碘分子的激光激发光谱(频率绝对定标)和 2 GHz 频率标记。

上述实验方法一方面可以保证 Na_2 基电子态的高振动能级得到可观的集居数, 另一方面保证了所要求的高分辨率(残余多普勒线宽约 30 MHz, 实测谱线宽约为 35 MHz)。

结果与讨论

图 2 为 16739.5 cm^{-1} 附近的一段偏振光谱图。图中的 $b^3\Pi_{0u} v' = 25, J' = 16 \leftarrow X^1\Sigma_g^+ v'' = 2, J'' = 15$ 和 $b^3\Pi_{0u} v' = 25, J' = 13 \leftarrow X^1\Sigma_g^+ v'' = 2, J'' = 12$ 跃迁具有可分辨的超精细结构。表 1 列出了我们观察到的一些微扰能级的超精细分裂的情况。

在我们的偏振光谱图中, 不受微扰的 $A^1\Sigma_g^+$ 谱线

表 1 一些微扰能级的超精细结构^{e)}

能 级				项 值	$C^b)$	微扰对尽		
$A/b^a)$	Q'	v'	J'	cm^{-1}	MHz	$A/b^a)$	Q'	v'
b	0	25	13	17156.795	6.54(30)	A		22
b	0	25	14	17160.224	5.28(9)	A		22
b	0	25	15	17165.533	5.00	A		22
b	0	25	16	17169.369	6.53	A		22
b	0	25	17	17173.622	7.58	A		22
A		22	14	17162.169	谱线变宽 ^{c)}	b	0	25
b	0	26	49	17579.565	2.22	A		24
b	0	28	27	17614.621	有结构, 但未完全分开	A		26
A		26	27	17613.130	有结构, 但未完全分开	b	0	28
b	1	28	22	17590.851	~ 0	A		26
A		26	22	17589.779	~ 0	b	1	28
b	1	28	21	17584.696	~ 0	A		26
A		26	21	17585.897	~ 0	b	1	28
b	2	28	16	17567.317	有结构 ^{d)}	A		26
A		26	16	17567.503	变宽 ^{d)}	b	2	28
b	0	29	53	18005.873	3.01	A		28
A		28	53	18007.282	0.95	b	0	29
b	0	31	34	18042.293	有结构, 但未分开	A		30
b	0	34	40	18457.961	有结构, 但未分开	A		34
A		34	40	18458.771	有结构, 但未分开	b	0	34

a) b 指波函数中主要成份为 $b^3\Pi_u$, A 指波函数主要成份为 $A^1\Sigma_g^+$ 。

b) 括号内为 1σ 偏差。测量次数少的能级未给出偏差。还有些谱线虽有结构, 但超精细分量未完全分开, 无法给出 C 值。

c) $A^1\Sigma_g^+ v' = 22, J' = 14$ 能级的超精细结构常数已由 PFOODR 得出, 其值为 3.12 MHz^[13]。

d) 见文献[10]图 2。

e) 计算项值时, $\text{Na}_2 X^1\Sigma_g^+$ 的分子常数按文献[15]。

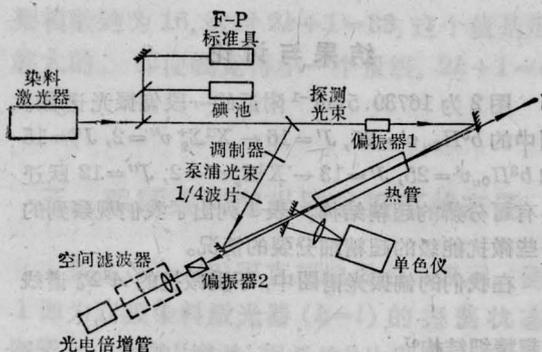


图1 实验装置简图

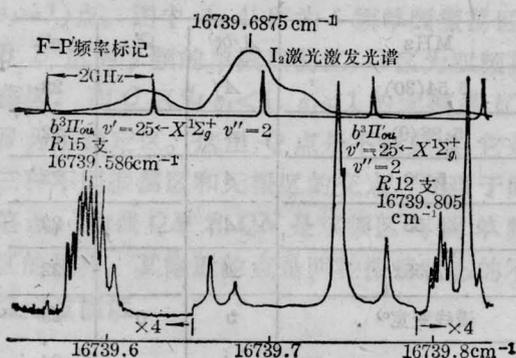


图2 16739.5cm⁻¹处Na₂的激光偏振光谱

的线宽为70 MHz左右(FWHM),无结构。相互微扰的 $A^1\Sigma_u^+$ 和 $b^3\Pi_{1u}$ 能级也看不出超精细结构,谱线宽度为35~50 MHz。相互微扰的 $A^1\Sigma_u^+$ 和 $b^3\Pi_{0u}$ 能级, $b^3\Pi_{0u}$ 有超精细结构, $A^1\Sigma_u^+$ 的谱线通常变宽,有些甚至产生可分辨的超精细结构(例如 $A^1\Sigma_u^+$ $v'=28, J'=53$,见表1)。我们仅观察到一个 $b^3\Pi_{2u}$ 能级: $b^3\Pi_{2u} v'=26, J'=16$ (见文献[10]之图2),具有可分辨的结构,但由于谱线的重迭,未能给出超精细结构常数。受其微扰的 $A^1\Sigma_u^+$ $v'=26, J'=$

16能级的谱线明显变宽。

利用我们测得的 $b^3\Pi_{0u} v=25, J=13, 14$ 能级的 C 值和光学-光学双共振研究的有关结果,已对Na₂的 $2^3\Pi_{2g} v=v^*-11, J=13, 14$ 的超精细结构常数作了计算^[12]。再者,基于 $b^3\Pi_{1u}$ 能级的 C 值约为0这一观察结果可知,在以 $b^3\Pi_{1u}$ 能级作为中间能级的光学-光学双共振光谱中,所观察到的超精细分裂直接反映了高位里德堡三重态的超精细结构^[13, 14]。

参 考 文 献

- 1 Atkinson J B, Becker J, Demtröder W. *Chem. Phys. Lett.*, 1982; **87**: 92
- 2 Engelke F, Hage H, Caldwell C D. *Chem. Phys.*, 1982; **64**: 221
- 3 Shimizu K, Shimizu F. *J. Chem. Phys.*, 1983; **78**: 1126
- 4 Atkinson J B, Becker J, Demtröder W. *Chem. Phys. Lett.*, 1982; **87**: 128
- 5 Li Li, Field R W. *J. Phys. Chem.*, 1983; **87**: 2020
- 6 Li Li, Field R W. *J. Mol. Spectrosc.*, 1986; **117**: 245
- 7 Li Li, Rice S F, Field R W. *J. Chem. Phys.*, 1985; **82**: 1178
- 8 Li Li, Rice S F, Field R W. *J. Mol. Spectrosc.*, 1984; **105**: 344
- 9 Effantin C, Babaky O, Hussein K *et al.* *J. Phys., B: At. Mol. Phys.*, 1985; **18**: 20
- 10 Broyer M, Vigue J, Lehmann J C. *J. Phys.*, 1978; **30**: 591
- 11 Li Mingguang, Wang Chongye, Wang Yinde *et al.* submitted to *J. Mol. Spectrosc.*
- 12 Li Li, Field R W. submitted to *J. Mol. Spectrosc.*
- 13 Li Li, Zhu Qingshi, Field R W. to be published
- 14 Li Li, Zhu Qingshi, Field R W. to be published

(收稿日期: 1986年11月21日)

会 议 征 稿

中国光学学会青年工作委员会定于1988年10月在天津举办第二届年会,征稿范围为35岁以下的青年光学工作者在光学、激光物理和激光化学等方面的最新研究成果。投稿要求:50字摘要和500字

摘要各两份,寄至天津南开大学现代光学所许欣同志收。截稿日期为1988年7月10日。欢迎全国各地从事有关方面研究的青年工作者投稿。