

钠分子的共振喇曼散射*

曹洪如 陈永茶 胡雪金 车明瑜
(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文用 80 mW 6328.2 Å 的 He-Ne 激光激发钠蒸气, 用一种新颖的棱镜反射光路, 从后向首次观察到了 5600~8200 Å 钠分子的共振喇曼谱。
关键词: 共振喇曼散射, 喇曼光谱, 钠蒸气。

一、引 言

探索高强度、宽调谐范围的新激光光源一直是激光物理和激光技术的一项重要研究课题, 也是激光光谱学、激光化学、激光生物学等学科发展的迫切需要。光泵浦二聚物激光器以其丰富的激光谱线, 高转换效率以及连续可调谐等特点近年来越来越受到人们的关注, 得到了极迅速的发展^[1]。

自从 1970 年 Johnson 等人^[2]首次用 He-Ne 激光器的 6328.17 Å 和 6401.07 Å 谱线泵浦钠蒸气时观察到了 5900 Å~8500 Å 范围内的荧光之后, 已有许多作者发表了利用激光激发钠蒸气产生荧光的论文^[3]。这种对碱金属二聚物光谱及动力学的研究是正为了寻找和发展新的光泵浦激光器。

本文用输出 80 mW 的 6328.2 Å He-Ne 激光激发钠蒸气, 并用一种新颖的棱镜反射光路, 从后向首次观察到了 5600 Å~8200 Å 钠分子的共振喇曼(RR)谱。同通常的 Na₂ 分子 A'¹Σ_g⁺-X'¹Σ_g⁺ 荧光谱相比具有明显的区别。通过对谱线的强度分布和线形结构的分析表明是典型的 RR 谱。与相应的荧光谱比较其中数条是在激光荧光实验中从来没有观察到新谱线, 从而对 Na₂X'¹Σ_g⁺ 态的振转能级结构有了更进一步的了解。这将成为研究金属蒸汽双原子分子的能级结构和光谱学的一种新方法。

二、实验装置

实验装置及光路示于图 1。6328.2 Å 激光通过透镜 L₁ 把光点打在棱镜 P 的上边缘的临界部位, 经过直角棱镜 P 的反射将激光聚焦在钠管的中心部位。后向的 RR 散射通过无阻挡的棱镜 P 的上部, 经透镜 L₂ 聚焦在 44W 单色仪的狭缝上。散射光信号经 R456 光电倍增管接收后由 XWT-164 台式自动平衡记录仪记录。通过平板石英片分光至能量计监测激光能量。

收稿日期: 1987年3月6日; 收到修改稿日期: 1987年11月11日

* 中国科学院科学基金资助的课题。

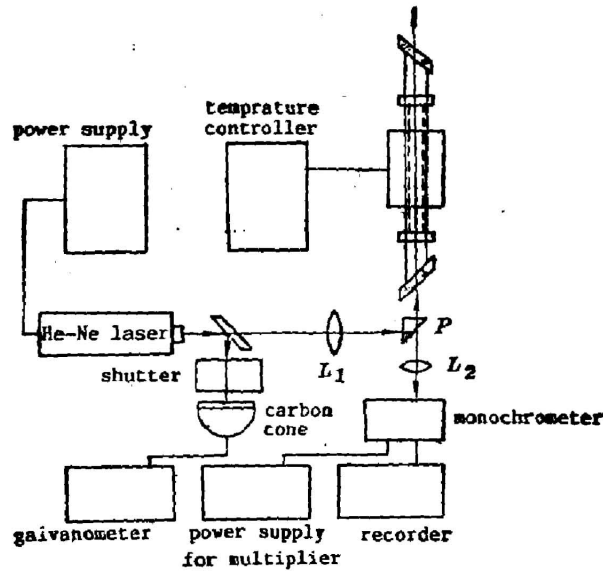


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus and optical path

三、实验结果及其分析

实验记录到的 Na_2 分子 $5600 \text{ \AA} \sim 8200 \text{ \AA}$ 的 RR 谱如图 2 所示。显然，所观察到的谱线的强度分布具有明显的规律性。除了 6328.2 \AA 的泵浦线，由于包含有较强的本底散射光显示出很高的强度之外，峰值输出约在 6206 \AA 处。随着波长增加至 8200 \AA 约有 30 个主峰包络，而且主峰强度有规则地下降。

对于双原子分子的电子振动发射光谱中的荧光谱带强度

$$I^{v'v''} = \frac{64}{3} \pi^4 c N_{v'} \nu^4 R_e^2 \left[\int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau \right]^2, \quad (1)$$

式中 c 为光速， $N_{v'}$ 为上振动能级的粒子数， ν 为 v' 至 v'' 的跃迁频率， R_e 为平均电子跃迁矩，而 $\left[\int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau \right]^2$ 是所谓的 Frank-Condon 因子 $q_{v',v''}$ 。由此可见荧光的相对强度值直接由 Frank-Condon 因子决定。文献 [4] 对 $A-X$ 带的有关能级的 q 值进行了理论计算，并

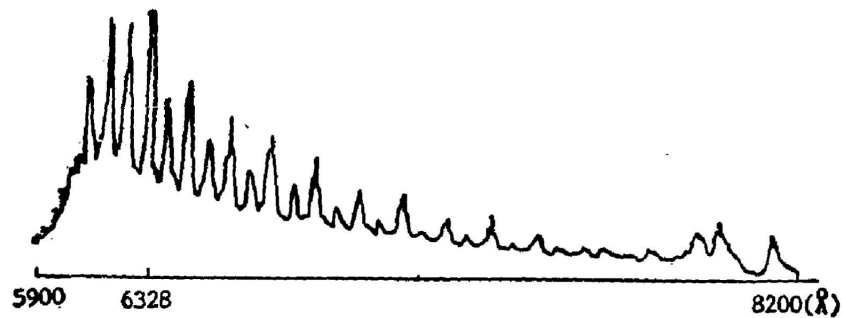


Fig. 2 Total resonance Raman spectrum of Na_2 molecule

与其所获得的荧光强度分布进行了比较,二者符合较好。 q 值的分布是毫无规则的,这同本文获得的有规则的强度分布是不符合的(见图 3)。

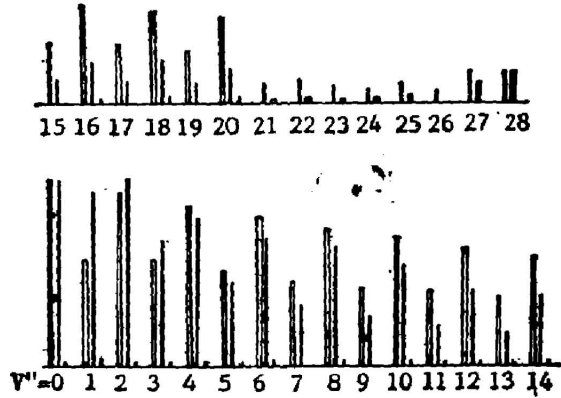


Fig. 3 The theoretical calculated value of fluorescence intensity distribution and RR spectrum intensity distribution compared with RR spectrum experimental value for $\text{Na}_2(v'=14, v'')$. \square RR theoretical calculated value \blacksquare RR experimental value ▨ fluorescence theoretical calculated value

由一个随几定向分子从初态 m 至终态 n 在 4π 立体角内喇曼带散射总强度之间的关系表示为^[5]

$$I_{mn} = \frac{2^7 \sigma^5}{3^2 \sigma^4} I_1 (v_0 \pm \nu_i)^4 \times \sum_j |\alpha_{ij}|^2, \quad (2)$$

式中 I_0 为入射光强度, ν_i 为 i 基喇曼位移, α_{ij} 为第 ij 个散射张量元, 而 $i, j = x, y, z$ 为空间固定坐标轴。

第 ij 个散射张量元由对分子所有的振动态求和得:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \sum_e \left[\frac{(M_j)_{me} (M_i)_{en}}{E_e - E_m - E_0 + i\Gamma_e} + \frac{(M_i)_{me} (M_j)_{en}}{E_e - E_n + E_0 + i\Gamma_e} \right], \quad (3)$$

式中 m 和 n 为分子的初态和终态, e 是中间态, $E_0 (= h\nu_0)$ 为激发辐射的能量, Γ_e 为阻尼常数, 在共振时它阻止分母为零。它代表中间态有限的寿命和“锐度”。量 $(M_j)_{me}$ 和 $(M_i)_{en}$ 为沿着 j 和 i 方向从 m 到 e 和从 e 到 n 电偶极矩跃迁矩。

用绝热近似(电子和振动波函数的可分离性)而且利用 Herzberg-Teller 公式以核位移的 Taylor 级数展开电子波函数, Albrecht 业已证明了由于共振加强的振动造成了两个相关电子态的混和^[6,7]。基于应用三级时间微扰理论于散射过程的进一步努力, 得到下面简单的表达式:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{h} \sum_{ef} \left[\frac{(M_j)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_i)_{fg}}{(\nu_e - \nu_0)(\nu_f - \nu_i)} + \frac{(M_i)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_j)_{fg}}{(\nu_e + \nu_0)(\nu_f + \nu_0)} \right], \quad (4)$$

式中的求和对所有的激发电子态 e 和 f 成对进行, g 是电子基态, ν_0 和 ν_i 分别为入射和散射光子的频率, $h_{ef}^{\Delta\nu}$ 项为振动耦合矩阵元, 由 $\Delta\nu$ 作振动标识而与 e 和 f 态有关。方程忽略了阻尼项而得简化。

对于只考虑单一的有效中间态(即 $e=f$)时, 可以得到一个更加简单的关系式^[7]:

$$I_{\nu}(\nu_0 - \nu_i)^4 \left[\frac{(\nu_e^2 + \nu_0^2)}{(\nu_e^2 - \nu_0^2)^2} \right]^2. \quad (5)$$

式中 ν_0 为入射光子频率, ν_e 为本征频率, ν_i 为喇曼位移。对于 6328.2 \AA 的 He-Ne 激光激发 Na_2 分子产生 RR 散射而言, 基电子态为 $X'\Sigma_g^+$, 而中间态则为 $A'\Sigma_u^+$ 。 $\text{Na}_2(A'\Sigma_u^+ - X'\Sigma_g^+)$ 的有关跃迁以及与激发波之差 ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_e$) 如表 1 所示, 表中有关数据取自文献 [3]。

用 $v'=14, J'=45(A'\Sigma_u^+)$ 作为中间态理论计算了 RR 散射的相对强度分布和实验测得的强度分布以及荧光强度的论理计算值均示于图 3。

Table 1

$v', J' \leftarrow v'', J''$	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_0(\text{cm}^{-1})$
14, 45 ← 2, 46	15797.99	4.29
16, 17 ← 4, 18	15798.01	4.27
22, 86 ← 6, 85	15797.91	4.37
25, 87 ← 8, 86	15797.78	4.50

图 3 所示的强弱相间的强度分布, 可以认为是 Na_2 分子核自旋的影响。由于 Na 的核自旋为 $3/2$, 核自旋简并度为 4, 遵从费密统计, 所以喇曼线的相对强度之比为 5:3。

图 3 中的 RR 谱强度的计算值是用核自旋对谱线强度的影响进行了修正, 使其与强弱相间的实验值更加符合。对于 RR 谱理论强度是以前峰值处 (6206.08 \AA) 与实验值归一化, 而对荧光的理论强度, 同样以前峰值处 (8068.81 \AA) 与实验值归一化。显而易见, 谱线的强度分布与 RR 散射的理论计算很符合, 而与荧光强度分布的理论值则完全不符合。

中间态为 $v'=14, J'=45 (\Delta' \Sigma_u^+)$ 的振动、转动 RR 散射, 可以用图 4 所示的简化能级图说明。处于能级 $v''=2, J''=46$ 的粒子吸收一个 6328.2 \AA 的光子进入十分接近 $v'=14, J'=45$ 的虚能级 E , 而后向 $X' \Sigma_g^+$ 的有关振转能级跃迁, 从而得到一系列 RR 谱。

由图 4 可得 RR 谱项公式:

$$\nu_{\text{RR}} = \nu_0 + T_{v'} + T_{J'} - T_{v''} - T_{J''}, \quad (6)$$

式中 ν_0 为激发光频率, v_0, J_0 为初态振动量子数和转动量子数, v'', J'' 为终态振动和转动量子数, $T_{v'}, T_{J'}, T_{v''}, T_{J''}$ 分别为初态和终态的振动项和转动项。

$$T_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (7)$$

$$T_J = B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1), \quad (8)$$

式中 $\omega_e, \omega_e x_e$ 为振动常数, B_e, α_e 为转动常数。 $X' \Sigma_g^+$ 的振动、转动常数取自文献[8]。在单色仪慢扫描速度, 记录仪慢走低速度的情况下记录了全谱, 然后对主要谱线定出中心位置并进行测量。表 2 列出了主要谱线的实验测量值和理论计算值, 并对谱线进行了标识。

本文还将表 2 中的谱线同文献[3]中报道的相应的荧光谱进行比较, 发现在荧光谱中不能出现的相应谱, 在 RR 谱中出现了。而且在荧光谱中通常只有 P 支和 R 支以双线出现, 在相应的 RR 散射中 Q 支最强, 还出现了 O 支和 S 支(见图 2), 这一点从表 2 中也能看到。

谱线强度随缓冲气压及温度的变化关系示于图 5。可见缓冲气压升高, 谱线强度明显下降, 而且谱线的转动结构趋于平坦、模糊。可以认为共振喇曼过程和荧光过程之间存在着

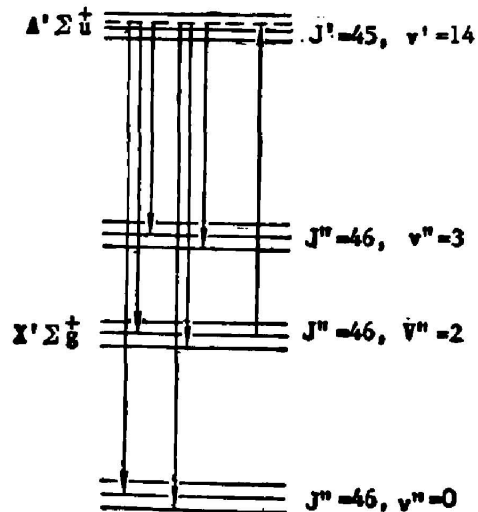


Fig. 4 Simple energy level diagram for explanation of resonance Raman scattering

Table 2 Experimental data and theoretical data for main spectral lines

$\nu_0, J_0'' - \nu', J''$	experimental data $\nu_m(\text{\AA})$	calculated data $\nu_0(\text{\AA})$	deviation $\nu_m - \nu_0$
2, 46-0, 46	6206.1	6206.4	-0.3
2, 46-1, 44	6256.2	6256.0	0.2
2, 46-1, 46	6265.7	6267.0	-1.3
2, 46-2, 46	6328.5	6328.2	0.3
2, 46-3, 44	6378.9	6378.8	0.1
2, 46-3, 46	6389.4	6390.0	-0.6
2, 46-3, 48	6400.2	6401.8	-1.6
2, 46-4, 46	6452.4	6452.5	-0.1
2, 46-4, 48	6464.5	6464.5	0.0
2, 46-5, 44	6503.6	6504.0	-0.4
2, 46-5, 46	6516.0	6515.6	0.4
2, 46-6, 44	6567.4	6567.6	-0.2
2, 46-6, 46	6579.4	6579.3	0.1
2, 46-7, 44	6631.3	6631.8	-0.5
2, 46-7, 46	6643.8	6643.6	0.2
4, 18-10, 16	6700.7	6700.5	0.2
4, 18-10, 18	6705.8	6705.1	0.7
4, 18-10, 20	6711.8	6710.2	1.6
4, 18-11, 18	6770.4	6770.0	0.4
4, 18-12, 16	6831.3	6830.9	0.4
4, 18-12, 18	6835.1	6835.6	-0.5
4, 18-12, 20	6840.7	6840.3	-0.1
4, 18-13, 16	6896.9	6896.9	0.0
4, 18-13, 18	6901.3	6901.7	-0.4
4, 18-13, 20	6907.6	6907.0	0.6
4, 18-14, 18	6969.6	6968.4	1.2
4, 18-14, 20	6973.6	6973.3	-0.2
4, 18-14, 22	6978.0	6979.7	-1.7
4, 18-15, 16	7031.0	7030.8	0.2
4, 18-15, 18	7035.1	7035.7	-0.6
4, 18-15, 20	7041.1	7041.2	-0.1
4, 18-16, 18	7102.9	7103.6	-0.7
4, 18-18, 16	7237.6	7236.1	1.5
4, 18-20, 16	7376.8	7375.8	1.0
4, 18-22, 16	7517.6	7517.8	-0.2
2, 46-26, 48	7938.2	7938.3	-0.1
2, 46-28, 46	8133.9	8135.2	-1.3

竞争效应。缓冲气压的升高将有利于中间态粒子数的布居，这导致了共振喇曼散射强度的下降。由于高缓冲气压对中间态粒子数的猝灭效应，荧光强度也没有明显增大。总的来说缓冲气压的升高导致了谱线强度的下降。

在不同缓冲气压下，谱线强度与热管温度的关系中存在一个最佳温度(约 480°C 左右)。我们认为一方面随着温度的升高， Na_2 分子的浓度随之提高，这将有利于 RR 散射，另一方面由于上面提到的这种竞争效应，钠蒸汽压的升高将不利于 RR 散射，而且钠蒸汽的自吸收现象也变得越来越严重，最终导致了在高温区谱线强度的下降。

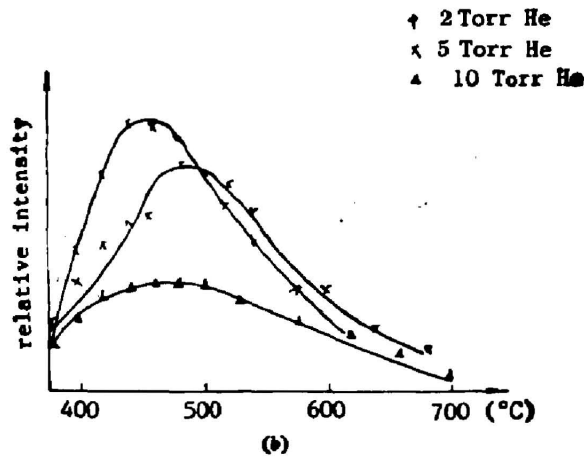
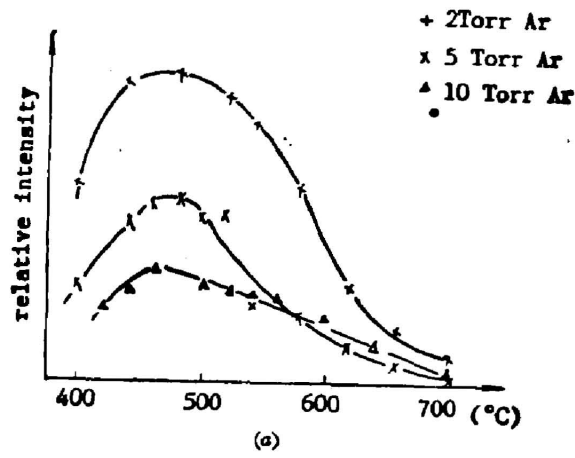


Fig. 5 RR spectrum intensity versus buffer gas pressure and vapor temperature
(a) buffer gas Ar; (b) buffer gas He

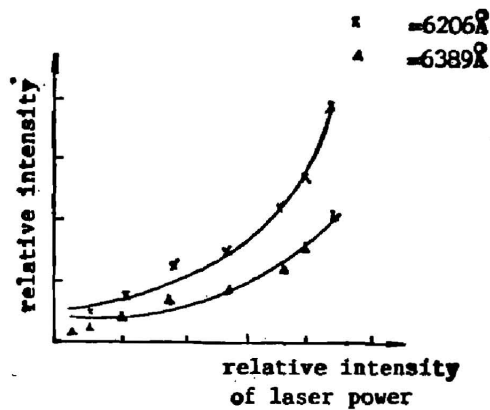


Fig. 6 RR spectrum intensity versus laser pumping power

散射光强度与 He-Ne 激光泵浦功率的关系示于图 6。在较低泵浦功率时, 强度的变化幅度不大 而在较高泵浦功率时, 强度的变化率明显增大。这种非线性的关系有别于普通的荧光与泵浦功率之间的线性关系。

李昭临、赵震声、沈德立、殷宝龙等同志参加了部分工作。

参 考 文 献

- [1] B. Welleghausen; *IEEE J. Quant. Electn.*, 1979, **QE-15**, No. 10 (Oct), 1108~1130.
- [2] S. E. Johnson; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, No. 12 (Jun), 6441~6445.
- [3] K. K. Verma *et al.*; *J. Mol. Spectn.*, 1981, **85**, No. 1 (Jan), 131~149.
- [4] W. T. Zemke *et al.*; *J. Mol. Spectn.*, 1981, **85**, No. 1 (Jan), 150~176.
- [5] J. Tang *et al.*; *Raman Spectroscopy*, Vol. 2 (Szymanski, H. A., Ed., Plenum Press, New York, 1970), 33.
- [6] A. C. Albrecht; *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, No. 5 (May), 1476~1484.
- [7] A. C. Albrecht *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, No. 9 (Nov), 4438~4443.
- [8] P. Kusch *et al.*; *J. Chem Phys.*, 1978, **68**, No. 6 (Mar), 2591~2606.
- [9] R. J. H. Clark; «*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*», Vol. 1, (B. J. H. Clark and R. E. Hester, Ed., Heyden & Son Ltd., London. New York. Rheine, 1975), 143~172.
- [10] W. Kiefer *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1972, **43**, No. 3 (Sep), 366~381.
- [11] B. J. Gillespie *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1969, **30**, No. 2 (May), 178~183.

Resonance Raman scattering of sodium molecule*

CAO HONGRU, CHEN YONGRONG, HU XUEJIN, AND CHE MINGYU

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 6 March 1987; revised 11 November 1987)

Abstract

We observed 5600~8200 Å resonance Raman scattering spectrum of sodium molecule backward for the first time from sodium vapor pumped by a 80 mW He-Ne 6328.2 Å laser using a novel prism reflect optical path.

Key words: resonance Raman scattering; Raman spectroscopy; sodium vapor

* Projects supported by the Science Foundation of the Chinese Academy of Science.