

NO 分子 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i(4, 0)$ 带的吸收光谱*邓伦华^{1)†} 李传亮²⁾ 朱圆月¹⁾ 何文艳¹⁾ 陈扬骏¹⁾

1) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

2) (太原科技大学, 应用科学与技术学院, 物理系, 太原 030024)

(2012 年 2 月 21 日收到; 2012 年 3 月 23 日收到修改稿)

通过对 NO 与 He 流动混合气体放电, 产生了激发态的 NO ($a^4\Pi_i$) 分子. 利用光外差 - 浓度调制吸收光谱技术测量了 NO 分子在 12530—12850 cm^{-1} 波段内的吸收光谱, 并标识出 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i(4, 0)$ 带在该波段内的 324 条跃迁谱线. 采用标准 $^4\Sigma^- - ^4\Pi_i$ 哈密顿量模型, 通过非线性最小二乘法拟合其中 267 条谱线, 拟合残差 (0.0071 cm^{-1}) 接近实验系统测量误差 (0.007 cm^{-1}). 获得的主要分子常数与文献提供的常数符合, 并且拟合得到了精细结构分子常数.

关键词: 一氧化氮, 吸收光谱, 分子常数

PACS: 42.62.Fi, 33.20.-t, 95.30.Ky

1 引言

NO 分子在生命科学、大气科学、环境科学等领域有重要的作用^[1,2]. 利用光谱学技术, 人们一直持续开展对各种条件下该分子浓度、同位素丰度等的研究^[3-5]. 有关 NO 分子电子态的理论实验研究也得到了广泛的关注. 涉及 NO 分子电子态间的光谱研究也已经覆盖了所有光谱区域.

大气中, 稳定的 NO 分子含量很低. 在用 NO_2 , NO 以及 N_2 同 O_2 混合气体放电中, 可以获得处于激发电子态的 NO 分子. NO 分子的基态是 $X^2\Pi$ 态, 该分子的基频跃迁以及二重态 $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$ 之间的跃迁常用于探测痕量 NO 分子的浓度^[6-8]. NO 的最低激发电子态是 $a^4\Pi_i$ 态, 该电子态与激发电子态 $b^4\Sigma^-$ 间的跃迁主要位于近红外区域. 相对于二重态之间的跃迁来说, 四重态 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 间跃迁的光谱与应用研究相对较少. Huber 利用 Ar 气与 NO 的流动气体放电, 获得了 NO 分子四重带 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 的高分辨率光谱^[9], 实验中产生的 NO 分子的转动温度较高, 因而观测到的谱

线线宽较宽, 导致谱线重叠难以获得很好的标识. Radloff 等基于氧气与氮气的辉光放电光谱, 研究了位于 790 nm 与 850 nm 的多带头的带状结构. 他们结合 Huber 的发射光谱数据^[9], 对位于 790 nm 处 $\Delta\nu = 4$ 系列的 (4, 0), (5, 1) 带跃迁进行了振 - 转分析^[10]. 随后, 他们进一步分析了位于 850 nm 处 $\Delta\nu = 3$ (3, 0), (4, 1), (5, 2) 系列跃迁, 得到了相关振动态常数^[11]. 为了克服振动谱线密集, 光谱重叠严重的缺陷, Huber 等在 1984 年利用超声分子束技术获得了转动温度接近 30 K 的 NO 分子光谱, 并重新对观测到的光谱进行了振转标识与拟合^[12]. 此后, 他们把超声分子束与傅里叶变换光谱技术结合^[13], 得到了覆盖整个红外波段的低转动温度的发射光谱, 分析了 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 系统在 13000—4000 cm^{-1} 区域的 14 个振转带光谱, 获得了上下态相关振转能级的分子常数^[14].

一直以来, NO 分子四重态 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 间的光谱研究都是基于发射光谱进行的. 发射光谱的分辨率相对较低, 所获得的光谱频率的准确度比较差, 最终会导致分子常数的偏差. 例如, 文献 [11] 与 [14] 所提供的 (4, 0) 带带源相差超过 1 cm^{-1} . 此

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004062) 资助的课题.

† E-mail: lhdeng@phy.ecnu.edu.cn

外, $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 态之间的光谱可能受到 $C^2\Pi$ 态对 $a^4\Pi_i$ 态的预解离影响, 这种预解离光谱通常在发射光谱中很难观测到.

本文利用光外差 - 浓度调制光谱技术, 从吸收光谱的角度来研究 NO 分子 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 之间的光谱跃迁. 基于大量高分辨率光谱的准确跃迁频率, 完善 (4, 0) 带光谱的标识, 获得更精确的分子常数.

2 实验介绍

实验装置^[15,16]如图1所示. 该套装置可以对瞬态分子光谱与分子离子的光谱进行选择测量, 分别称之为浓度调制与速度调制技术, 实验原理可以参考文献[15]. 本文采用的光外差 - 浓度调制 -

吸收光谱技术来测量 NO 分子吸收光谱, 该技术适用于测量瞬态分子 (特别是双原子分子) 的电子跃迁光谱 (例如 $\text{CO}^{[16]}$). 光外差技术又称频率调制技术, 它是一种无吸收背景的光谱测量技术. 当调制频率大于 1 MHz 时, 激光的幅度涨落噪声可以降低到散粒噪声的极限. 实验中采用的调制频率为 480 MHz, 所获得光谱有很高的信噪比. 实验中用高压交流放电生成激发态的 NO 分子. 高纯 NO 气体和 He 气混合流入样品池放电, 放电电流为 80 mA, 频率为 23 kHz. 激发态 NO 分子的生成浓度受到交流放电频率的调制. 生成浓度大小与放电电压的绝对值有关, 因此生成浓度的调制频率是放电频率的两倍. 当解调频率采用调制频率的两倍时, 可测量到激发态 NO 分子的浓度调制光谱.

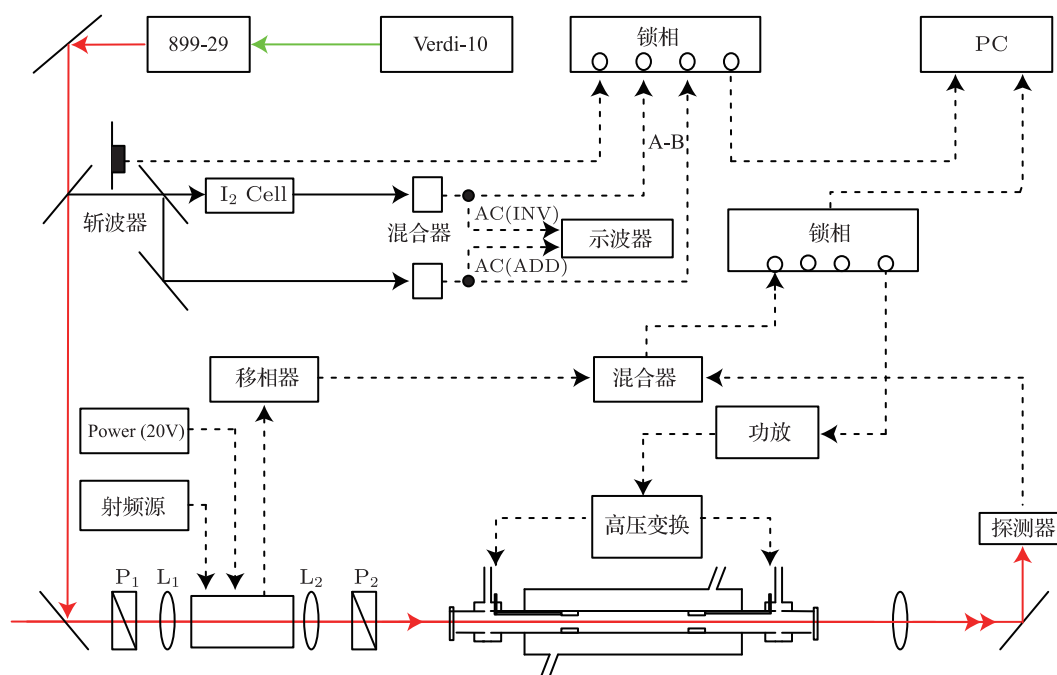


图1 实验仪器方框图 (EOM 为电光调制器)

实验采用单模可调谐环形钛宝石激光器 (Coherent 899-29) 作为光源. 光源连同波长计、控制箱、制冷系统和计算机接口部分, 构成了整个激光系统. 钛宝石激光器的输出功率约为 600 mW. 其输出光经过分束片分为两束, 一束光用于测量 I_2 分子光谱, 作为绝对波长定标^[17], 准确度为 0.007 cm^{-1} , 另一束光经过电光晶体 (EOM) 调制实现 480 MHz 的频率调制后, 通过样品池经探测器搜集, 用于获取吸收光谱. 从探测器出来的信号经放大后, 由双平衡混频器 (DBM) 同相解调后再送锁相放大器对

放电频率进行解调, 最后输入计算机进行数据采集.

3 光谱与分析

获得的部分光谱如图2所示. 从图中可以看出, 谱线非常密集, 部分谱线产生严重重叠. 重叠的原因来源于三个方面: 首先是因为 NO 分子的四重带 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 跃迁本身有 48 个支带, 所以谱线密集. 其次, $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 系统 $\Delta\nu = 4$ 系列的 (4, 0), (5, 1) 带在所研究波段有光谱重叠. 此外, NO 分

子与 He 气的放电, 产生了大量氮气分子激发态之间较强的跃迁谱线, 对 NO 的谱线测量有一定干扰.

本文主要分析 (4, 0) 带的光谱跃迁.(4, 0) 带与 (5, 1) 带属于 $\Delta\nu = 4$ 顺序带, 这两个带的光谱有很大的重叠部分, 如图 2 所示. 在标识完 (4, 0) 带之后, 还有光谱剩余. 对转动谱线的标识参考了文献 [10, 11] 与文献 [14] 的分子常数与谱表. 特别是文献 [14] 的超声分子束光谱, 给出了谱带的结构特征, 对我们完成高分辨率光谱的标识有很大帮助. 通过读谱与分析不断地尝试拟合, 我们标识了 (4, 0) 带的 324 根谱线, 标识结果如表 1 所示. 我们标识的谱线覆盖了 48 个支带中的 38 个, 转动量子数标识最高标识到 18.5.

我们利用 PGOPHER 程序 [18] 提供的 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 标准的哈密顿量矩阵元和非线性最小二乘拟合程序拟合了 NO 分子的光谱常数. 上态 $b^4\Sigma^-$ 是四重态, 符合 Hund 规则 (b), 转动能级近似可以表示成 $BN(N+1)$, 在常数拟合过程中, 我们增加了高阶项常数, 即拟合了转动常数 B 与 D . 其中, 转动量子数 J 与量子数 N 的关系为 $J = N - 3/2$,

$J = N - 1/2, J = N + 1/2$ 和 $J = N + 3/2$. 此外, 还拟合了 $b^4\Sigma^-$ 态的自旋 - 自旋相互作用常数 λ 和自旋 - 转动常数 γ . 下态 $a^4\Pi_i$ 符合 Hund 规则 (a), 四个子带依据 $(A + \Sigma)$ 关系得到的 Ω 值为 $-1/2, 1/2, 3/2$ 和 $5/2$, 各个子带的分裂近似用自旋 - 轨道耦合常数 A 表示, 拟合时增加了高阶项 A_{DV} . 另外, 还拟合了 $a^4\Pi_i$ 态的转动常数 B 与 D 、自旋 - 自旋相互作用常数 λ 、以及 Π 态的 A 分裂常数 o, p, q .

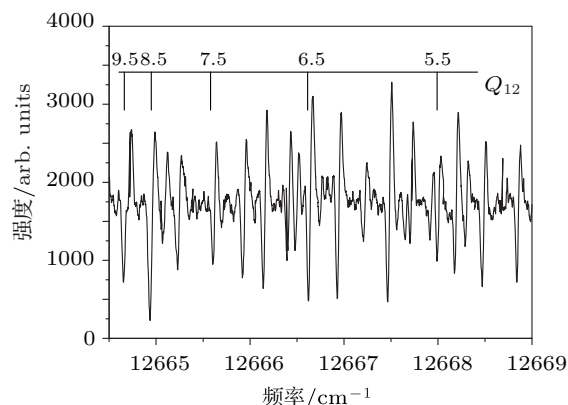


图 2 实验测量的部分光谱图 (图中的部分谱线被标识到 NO 分子 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 系统 (4, 0) 带的 Q_{12} 支带)

表 1 (NO 分子 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 系统 (4, 0) 带的转动谱线标识 (单位为 cm^{-1})

J	P_{13}	Q_{14}	P_{12}	P_{11}	Q_{34}	R_{13}	Q_{11}	Q_{44}	R_{12}	P_{14}	P_{24}	P_{23}
0.5						12636.541*						
1.5		12591.804			12599.398	12635.678			12679.736			
2.5		12588.307	12671.833	12718.269	12601.037	12635.081	12720.745	12610.945		12585.780*	12588.494	12630.128
3.5	12622.100	12584.990	12666.791	12713.562	12602.795	12634.787*	12718.584		12679.450	12579.863	12585.150	12627.242
4.5		12581.812	12662.140	12709.330	12604.703	12634.698	12716.907	12619.615*	12679.879	12574.127	12581.973*	12624.631
5.5	12612.125	12578.789	12657.866	12705.562	12606.737	12634.909	12715.691	12624.164*	12680.662	12568.547	12578.922*	12622.293
6.5	12607.541	12575.924	12653.964	12702.271	12608.925	12635.381	12714.921	12628.858	12681.819	12563.143	12576.078	12620.235
7.5	12603.227		12650.430	12699.428	12611.287	12636.142	12714.623*		12683.344	12557.903	12573.391	
8.5	12599.205	12570.719	12647.263	12697.015	12613.823		12714.732		12685.235	12552.825*	12570.865	
9.5	12595.437	12568.378	12644.451	12695.055			12715.283	12644.031*	12687.447*	12547.966	12568.521	
10.5	12591.951		12642.011	12693.514		12640.017	12716.291	12649.418	12690.067		12566.378	12614.694
11.5	12588.722	12564.296	12639.893	12692.439*	12622.552	12641.849	12717.727	12655.022	12693.038*		12564.437	12614.002
12.5	12585.785	12562.577	12638.141	12691.742	12625.839*	12643.951	12719.558	12660.835	12696.280*			
13.5	^a 12583.163*	12561.063	12636.773*	12691.465	12629.354	12646.352	12721.83*	12666.874	12699.946			
14.5			12635.677	12691.599*		12649.017	12724.42*					
15.5			12634.978	12692.085*								
16.5			12634.565*	12693.039								
17.5				12694.371								
18.5				12696.078								
J	P_{34}	Q_{13}	Q_{24}	R_{14}	P_{22}	P_{33}	P_{44}	Q_{12}	Q_{23}	R_{24}	P_{21}	P_{32}
0.5				12595.363						12598.067		
1.5		12633.132	12594.432	12594.247				12677.225	12635.845	12599.531		
2.5	12593.332	12629.962	12593.481	12593.305				12674.341	12635.247	12601.137	12720.939	12679.429
3.5	12592.573	12627.070	12592.665	12592.505	12672.005		12602.611*	12671.848	12634.908	12602.867	12718.742*	12679.513
4.5	12591.936	12624.445*	12592.003	12591.848	12669.901	12634.794	12604.471*	12669.735	12634.852	12604.764	12717.082	12679.921*

表 1 续

J	P_{34}	Q_{13}	Q_{24}	R_{14}	P_{22}	P_{33}	P_{44}	Q_{12}	Q_{23}	R_{24}	P_{21}	P_{32}
5.5	12591.415	12622.138	12591.496	12591.344	12668.157	12634.981*		12667.995	12635.063	12606.800	12715.846	
6.5	12591.095	12620.069	12591.157	12590.967*	12666.758			12666.624	12635.531	12608.975	12715.078	12681.948*
7.5	12590.886*	12616.769	12590.955	12590.823		12636.768*		12665.625	12636.279	12611.328	12714.737*	
8.5	12590.886	12616.769	12590.955	12590.823	12665.110	12637.224*		12664.963			12714.865*	
9.5	12591.084	12615.515	12591.157*	12591.096*	12664.828			12664.685		12616.577	12715.445	
10.5		12614.559	12591.515						12640.130*	12619.496	12716.441	
11.5	12592.046	12613.871		12591.956				12641.981			12717.839*	
12.5		12613.462		12592.742				12644.061*				

J	P_{43}	Q_{22}	Q_{33}	R_{23}	R_{34}	P_{31}	P_{42}	Q_{21}	Q_{32}	Q_{43}	R_{11}	R_{22}
0.5					12602.952							
1.5					12606.995						12648.200	
2.5	12642.495				12611.112	12725.859	12686.878				12652.699	
3.5	12644.696			12644.934	12615.393	12726.261	12689.467	12726.351	12689.623*	12657.435		
4.5	12647.156			12647.398	12619.79	12727.129		12727.199	12692.617	12662.439		
5.5	12649.878			12650.115	12624.361*	12728.431	12695.759	12728.498	12695.939	12667.719		
6.5	12652.876			12653.131	12629.054	12730.201	12699.429	12730.258	12699.662*	12673.260		
7.5	12656.138			12656.412*	12633.920		12703.523*	12732.473	12703.671			
8.5	12659.676			12659.929	12638.987*	12735.061	12707.861	12735.126	12708.068	12685.107		
9.5				12663.712*	12644.201	12738.174	12712.636					
10.5	12667.567				12649.623							

J	R_{33}	R_{44}	P_{41}	Q_{31}	Q_{42}	R_{21}	R_{32}	R_{43}	Q_{41}	R_{31}	R_{42}	R_{41}
1.5					12692.266							
2.5				12733.483	12697.021					12743.621	12709.662	
3.5		12630.454		12736.403				12672.524*		12749.058	12717.329	
4.5		12637.417		12739.793	12707.631*			12680.067		12755.026*	12725.331	
5.5		12644.482		12743.623				12687.816*		12761.386*	12733.692	
6.5		12651.730		12747.924				12695.848*		12768.161	12742.414*	
7.5								12704.192		12775.394*	12751.569*	
8.5										12783.185*		

注: 有星号 (*) 标志的谱线没有用于分子常数拟合.

在剔除表 1 中受干扰严重的谱线 (在表中用 * 标注) 之后, 我们拟合了其中的 267 根谱线, 得到拟合残差为 0.0071 cm^{-1} 接近实验测量误差 (0.007 cm^{-1}), 保证了我们对光谱指认的准确性. 拟合得到的分子常数如表 2 所示, 同时引用了文献 [10, 11] 与文献 [14] 中的分子常数作为比较. 文献 [10] 的拟合残差 (0.130 cm^{-1}) 较大, 所以部分分子常数没有拟合而是固定某些常数上, 这些固定的常数是依据 O_2^+ 分子的常数计算得到的. 文献 [14] 虽然得到了较小的拟合残差, 但仅拟合了 98 根谱线, 并且谱线的转动量子数较小, 所以拟合中固定了上下态

的 D 常数、 $a^4\Pi_i$ 态的 A 分裂常数以及 $b^4\Sigma^-$ 态的自旋 - 转动常数 γ .

与先前的文献相比, 我们获得的光谱有较高的光谱分辨率和光谱测量精度, 参与拟合的谱线数目比较多, 谱线的转动量子数相对比较大, 所以可以获得更准确的分子常数. 我们拟合得到的 (4, 0) 带的带源为 $12661.94656 \text{ cm}^{-1}$ 与 Huber 等 [14] 的结果 ($12661.9311 \text{ cm}^{-1}$) 非常符合, 其他分子常数基本在文献给出常数的 3σ 偏差范围内. 此外我们首次拟合获得了 $a^4\Pi_i$ 态的 A 分裂常数、自旋转动相互作用常数 γ 以及上下态的高阶转动常数 D .

表2 NO 分子的分子常数

$a^4\Pi_v(\nu)$	B	$10^6 \times D$	A	$10^4 \times A_D$	λ	$10^2 \times o$	$10^3 \times p$	$10^5 \times q$
本工作	1.110131(49)	6.10(16)	-41.53531(59)	-2.884(77)	0.41699(28)	6.470(67)	-1.05(19)	-3.2(29)
文献 [1011]	1.10970(47) ^{a)}	5.09 ^{b)}	-41.539(11)	4.65	0.3960(66)		3.96	-1.70
文献 [14]	1.109351(17)	5.4	-41.5345(11)	-4.20(47)	0.41733(46)			
	$b^4\Sigma^-(\nu)$	B	$10^6 \times D$	$10^2 \times \lambda$	$10^3 \times \gamma$			
本工作	1.266081(55)	6.73(24)	8.674(48)	2.961(90)				
文献 [1011]	1.26456(48)	6.07	5.85(90)	-0.433				
文献 [14]	1.265240(87)	6.30	8.508(83)	2.00				
	$T_{(4-0)}$	Lines	σ					
本工作	12661.94656(82)	267	0.0071					
文献 [1011]	12660.920(14)	230	0.130					
文献 [14]	12661.9311(12)	98	0.0069					

注: a) 括号中的数字是分子常数的标准偏差. b) 引用的分子常数, 没有标准偏差的表示在拟合中为固定值.

4 结论

基于光外差 - 浓度调制技术, 测量了 NO 分子的吸收光谱, 标识了 $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ 系统 (4, 0) 带的 38 个支带的 324 根谱线, 其中 12 个支带被首次指认. 采用标准哈密顿量矩阵元, 通过非线性最小二乘拟合方法拟合了其中 267 根谱线得到主要分子常数与文献提供的常数符合, 拟合残差接近实验系统测量误差, 并首次拟合获得了 $a^4\Pi_i$ 态的 A 分

裂常数、自转动相互作用常数 γ 以及上下态的高阶转动常数 D . 本文采用的吸收光谱技术具有较高的分辨率与灵敏度, 并因此而获得了大量的光谱跃迁谱线. 然而, 在光谱指认过程中若没有此前发射光谱的结果作参考, 本文的指认工作是很难完成的. 鉴于分子的电子态跃迁具有复杂的机理与光谱结构, 本文的技术不可能完全适用于测量其他分子电子态的吸收光谱, 即使这些电子态间具有存在吸收光谱的可能性.

- [1] Sun Q C, Wang G Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4667
- [2] Piver W T 1991 *Environ. Health Perspect.* **96** 131
- [3] Hou Y C, Janczuk A, Wang P G 1999 *Curr. Pharm. Design* **5** 417
- [4] Ganser H, Horstjann M, Suschek C V, Hering P, Murtz M 2004 *Appl. Phys. B* **78** 513
- [5] Tang Y Y, Liu W Q, Kan R F, Zhang Y J, Liu J G, Xu Z Y, Shu X W, Zhang S, He Y, Geng H, Cui Y B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2364 (in Chinese) [汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰, 张玉钧, 刘建国, 许振宇, 束小文, 张帅, 何莹, 耿辉, 崔益本 2010 物理学报 **59** 2364]
- [6] Fritsch H, Horstjann M, Halmer D, Sabana, Hering P, Murtz M 2008 *Appl. Phys. B* **93** 713
- [7] Shao J, Lathdavong L, Thavixay P, Axner O 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 2294
- [8] Shao J, Lathdavong L, Westberg J, Kluczynski P, Lundqvist S, Axner O 2010 *Appl. Opt.* **49** 5614
- [9] Huber M, 1964 *Helv. Phys. Acta* **37** 329
- [10] Radloff P L, Freedman P A 1979 *Mol. Phys.* **37** 1633
- [11] Radloff P L, Freedman P A 1981 *J. Mol. Spectrosc.* **88** 225
- [12] Huber K P, Sears T J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **113** 129
- [13] Huber K P, Vervloet M, Jungen C H, Roche A L 1987 *Mol. Phys.* **61** 501
- [14] Huber K P, Vervloet M 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **129** 1
- [15] Chen G L, Yang X H, Ying X P, Liu G, Huang Y X, Chen Y Q 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 2278
- [16] Xu C Y, Yang X H, Guo Y C, Wu L, Li, Chen Y Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 1954
- [17] Gerstenkorn S, Chevillard J. ORSAY Laboratoire Aimé Cotton CNRSII. <http://www.lac.u-psud.fr/-Atlas-de-l-iode-et-du-tellure->.
- [18] PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, Western C M, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>

The absorption spectrum study of the (4, 0) band in the $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ system of NO*

Deng Lun-Hua^{1)†} Li Chuan-Liang²⁾ Zhu Yuan-Yue¹⁾ He Wen-Yan¹⁾
Chen Yang-Qin¹⁾

1) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

2) (Taiyuan University of Science and Technology, Applied Science and Technology, Department of Physics, TaiYuan 030024, China)

(Received 21 February 2012; revised manuscript received 23 March 2012)

Abstract

The absorption spectrum of NO is analyzed in a range of 12530—12850 cm^{-1} using optical heterodyne concentration modulation spectroscopy in an AC glow discharge of He/NO mixture. Among all the spectral lines, 324 lines are assigned to the (4, 0) band and 267 ones are fitted to the Hamiltonians of the $b^4\Sigma^- - a^4\Pi_i$ system by a non-linear least-square fitting procedure. A residual (0.0071 cm^{-1}) comparable to system error (0.0071 cm^{-1}) is obtained. The main molecular constants are consistent with those reported in the literature and the fine structure constants are fitted.

Keywords: NO molecule, absorption spectroscopy, molecular constants

PACS: 42.62.Fi, 33.20.-t, 95.30.Ky

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004062).

† E-mail: lhdeng@phy.ecnu.edu.cn