

## 氢分子电子基态的精密光谱

陶雷刚, 刘安雯, 孙羽 and 胡水明

Citation: 中国科学: 化学; doi: 10.1360/N032017-00177

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00177>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

---

### Articles you may be interested in

[自旋极化氢原子的实验研究](#)

科学通报 **37**, 699 (1992);

[相对论势CI从头算——XeH的基态与低激发态](#)

科学通报 **39**, 323 (1994);

[氢分子的基态能量](#)

科学通报 **19**, 28 (1974);

[类杂芪分子一阶超极化率与Gibbs自由能、基态重组能之间的非线性相关特性](#)

科学通报 **45**, 2146 (2000);

[共振和非共振超快pump-probe偏振光谱理论研究](#)

中国科学B辑: 化学 **27**, 246 (1997);

---



# 氢分子电子基态的精密光谱

陶雷刚, 刘安雯, 孙羽, 胡水明\*

合肥微尺度物质科学国家实验室, 能源材料化学协同创新中心, 中国科学技术大学, 合肥 230026

\*通讯作者, E-mail: smhu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2017-10-19; 接受日期: 2017-12-16; 网络发表日期: 2018-01-09

中国科学院先导B项目(编号: XDB21020100)和国家自然科学基金(编号: 21688102, 91436209, 21427804)资助项目

**摘要** 氢分子是宇宙中含量最高的中性分子, 也是目前唯一的可以仅从量子电动力学和基本物理常数出发、而不需要任何有效参数就能够实现高精密计算的分子体系, 其精密光谱在天文观测、检验基本物理规律方面具有重要的意义. 本文回顾了氢分子电子基态精密谱的理论计算和实验研究工作, 并给出了对氢同位素HD分子  $I=2-0$  谱带R(1)谱线频率的精密测定结果, 其相对精度达  $5 \times 10^{-10}$ , 是目前最精确的氢分子振转跃迁. 通过与理论计算结果的对比, 展望了氢分子精密光谱在测定质子-电子质量比等基本物理常数方面的前景.

**关键词** 氢分子, 振转光谱, 精密测量

## 1 引言

氢分子是最简单的中性分子, 其结构对于理解化学键的形成具有代表性的意义. 1927年, Heitler和London通过求解氢分子的薛定谔方程, 计算得到了氢分子电子基态的解离能. 尽管计算值与随后实验测量的结果相差30%, 但该工作成功地基于量子力学揭示了分子键的本质, 成为现代量子化学的开端. 几十年来, 氢分子一直是量子化学计算的标志性模型体系, 其计算精度也不断提高. 现代理论学家可以仅依据量子电动力学(QED)和4个基本物理常数(里德堡常数 $R_y$ 、精细结构常数 $\alpha$ 、质子电子质量比 $m_p/m_e$ 和质子半径 $r_p$ ), 通过逐级修正的方式, 高精度地全量子计算氢分子(及其同位素)的能级结构. 因此, 理论与实验结果的对比, 也成为一个十分重要的检验量子电动力学<sup>[1]</sup>和基本物理

常数<sup>[2,3]</sup>的平台, 甚至寻找标准模型以外的新物理<sup>[4,5]</sup>. 同时, 氢分子也是宇宙中含量最丰富的中性分子. 实验室测量的氢分子光谱数据(跃迁频率、强度、温度/压力依赖参数等), 是分析天文望远镜得到的光谱数据的基础. 正是基于这些光谱分析才发现, 氢气是木星、土星等行星大气的主要成分<sup>[6,7]</sup>. 相应的光谱研究也是目前能够了解和构建相关行星大气模型的基础. 而对遥远类星体发射的氢光谱(Lyman带和Werner带)的研究, 也是我们认识宇宙深处, 甚至寻找亿万年以来基本物理常数是否发生了变化<sup>[8,9]</sup>的重要手段.

本文将介绍氢分子光谱, 尤其是相关电子基态高精密光谱研究的现状和最新进展. 下文首先简介氢分子电子基态相关理论计算工作, 并回顾氢分子光谱实验研究的历史, 而后给出我们最近关于HD分子高精密光谱测量的进展, 最后通过与理论结果的对比, 对氢分

引用格式: 陶雷刚, 刘安雯, 孙羽, 胡水明. 氢分子电子基态的精密光谱. 中国科学: 化学, 2018, 48

Tao L G, Liu A W, Sun Y R, Hu S M. Precision spectroscopy of the electronic ground state of the hydrogen molecule. *Sci Sin Chim*, 2018, 48, doi: 10.1360/N032017-00177

子高精光谱研究进行展望.

## 2 氢分子振转能级计算

继Heitler和London<sup>[10,11]</sup>的标志性工作之后, James和Coolidge通过双电子波函数计算H<sub>2</sub>电子基态的势能曲线, 给出了氢分子基态解离能 $D_0=4.454(13)$  eV, 该结果与当时的实验结果4.46(4)eV符合得很好, 并且超越了实验精度. 随着计算机的出现和数值计算能力的发展, 氢分子能级的理论计算精度迅速提高. 对于分子激发态, 其光谱及动力学的理论与实验研究一直存在着很大的挑战. 但对于其电子基态, 从20世纪60年代开始, Kołos和Wolniewicz<sup>[12]</sup>扩展了James和Coolidge的工作, 他们考虑了电子运动和核运动的耦合, 并加入了相对论效应, 使氢分子的能级计算精度达到了 $8\times 10^{-5}$ . 随后, Kołos将氢分子的能级计算精度提高到了 $3\times 10^{-7}$ . 到了80年代, Wolniewicz<sup>[13]</sup>在之前工作的基础上, 计算了H<sub>2</sub>、HD、D<sub>2</sub>转动能级的非绝热修正. 由于该计算中采用了核间距上限 $R<3.7$  Bohr, 为了减小由此可能带来的偏差, 90年代Wolniewicz<sup>[14]</sup>提高了所考虑的核间距范围( $R<12$  Bohr), 并加入相对论效应修正, 重新计算了氢分子的电子基态振转能级, 得到的计算精度为 $3\times 10^{-8}$ .

近年来, Pachucki和Komasa<sup>[15]</sup>采取了非绝热微扰方法计算氢分子的束缚态. 该方法是在核运动的绝热势函数中增加非绝热、相对论和QED修正, 把分子束缚态能级能量依精细结构常数展开:

$$E = E^{(0)} + \alpha^2 E^{(2)} + \alpha^3 E^{(3)} + \alpha^4 E^{(4)} + \dots \quad (1)$$

其中 $E^{(0)}$ 是不考虑相对论效应的能量,  $\alpha^2 E^{(2)}$ 是相对论修正项, 其他比例于 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ 的各项为各阶QED修正项, 其中还包括相应的 $\ln\alpha$ 项. 基于该方法, Pachucki等先后计算了氢分子的玻恩-奥本海默近似解离能、绝热修正和非绝热修正项<sup>[16]</sup>, 以及相对论和QED修正项(对于 $\alpha^4 E^{(4)}$ 部分只考虑了其中首要项)<sup>[17]</sup>, 得到H<sub>2</sub>解离能为 $36118.0695(10)$  cm<sup>-1</sup>, 与当时的实验结果 $36118.0696(4)$  cm<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>吻合得非常好. 而后他们给出了氢分子电子基态在解离限下所有振转能级的能量<sup>[15,19,20]</sup>, 精度约为0.001 cm<sup>-1</sup>. 目前HITRAN数据库<sup>[21]</sup>中所收录的H<sub>2</sub>和HD的光谱数据也主要基于这些计算结果. 图1给出了氢分子(H<sub>2</sub>、HD和D<sub>2</sub>)在23000 cm<sup>-1</sup>以

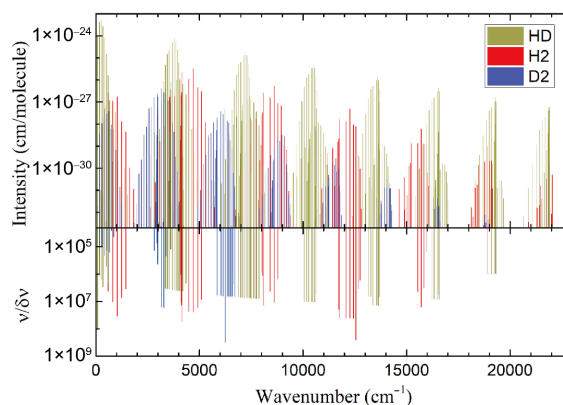


图1 H<sub>2</sub>、HD和D<sub>2</sub>分子的振转跃迁. 上方为理论计算<sup>[15,19,20]</sup>的跃迁频率和强度(296 K), 下方显示为实验测得的谱线和相应的频率精度( $v/\delta v$ ) (网络版彩图)

内振转跃迁的谱线位置和常温(296 K)下的跃迁强度计算结果.

## 3 氢分子振转光谱实验

H<sub>2</sub>和D<sub>2</sub>是同核双原子分子, 其电子基态没有电偶极矩跃迁(E1), 只有十分微弱的电四极矩跃迁(E2). 因此, 尽管赫兹堡(G. Herzberg)早在1938年就预见到H<sub>2</sub>在0.8 μm波段的泛频吸收光谱对于天文观测, 尤其是那些富含氢气的行星大气的研究十分重要, 但一直到1949年才由他本人实现了H<sub>2</sub>电四极矩跃迁振转光谱的第一次测量<sup>[22]</sup>. 由于相应光谱跃迁强度非常弱, 他在实验中使用了长22 m的样品吸收池, 氢气压力高达10 atm (1 atm=1.013×10<sup>5</sup> Pa), 利用多次光学反射实现长程吸收, 第一次测量得到了H<sub>2</sub>分子 $V=2-0$ 和 $3-0$ 振动带的8条振转跃迁谱线, 跃迁频率相对精度为 $1\times 10^{-6}$ . 自从Herzberg开创性的工作后, 随着光谱技术的发展, 特别是傅里叶变换光谱(Fourier-transform spectroscopy, FTS)结合多次反射长程吸收池技术的应用, 使得光谱测量的准确度和灵敏度都有了很大提高. 在20世纪80年代, Bragg等<sup>[23]</sup>测量了从振动基态到 $V=1\sim 4$  4个振动带共22条振转谱线的跃迁频率、强度和压力位移. 此外, Jennings和Brault<sup>[24]</sup>利用FTS方法测量了H<sub>2</sub>的纯转动光谱. Ferguson等<sup>[25]</sup>利用环形腔染料激光光源和怀特池, 测量了 $V=5-0$ 振动带 $S_5(1)$ 跃迁谱线, 得到了其跃迁频率和强度, 这是迄今H<sub>2</sub>分子已被实验测得的最高振动态.

由于D<sub>2</sub>分子的跃迁强度比H<sub>2</sub>弱很多(图1),使得D<sub>2</sub>的吸收光谱研究受到很大的限制. 目前已有的D<sub>2</sub>振转光谱数据很少,大部分来自于拉曼光谱和电场诱导光谱. 1978年,McKellar和Oka<sup>[26]</sup>利用长程吸收池(~80 m)结合调频光谱技术,测量了D<sub>2</sub>分子V=1-0带的11条谱线,所获得跃迁频率精度为0.004 cm<sup>-1</sup>,并由此计算了V=0, 1振动能级的转动常数.

在HD分子中,由于质子和氘核的质量不同,使得HD分子存在着微弱的电偶极矩. Herzberg<sup>[27]</sup>在1950年首次测量到了HD的电偶极振转光谱,得到了V=3-0和4-0振动带一共13条振转谱线,跃迁频率精度为7×10<sup>-8</sup>. Durie和Herzberg<sup>[28]</sup>利用光栅光谱技术,测量了从振动基态到V=1~4 4个振动带的一共23条振转谱线的跃迁频率和强度,并利用得到的跃迁频率计算了V=0~4各个振动态的振转参数. 而后McKellar课题组<sup>[29]</sup>利用傅里叶变换光谱方法测量了V=0, 1, 3~6 6个振动带共39条振转谱线的跃迁频率和强度,其中V=6-0谱带是迄今测得的最高振动态HD分子光谱. 值得一提的是,近期Drouin等<sup>[30]</sup>利用太赫兹光谱技术,测量了HD分子纯转动跃迁R(0)谱线,相对频率精度达到10<sup>-8</sup>. Ubachs和Merkt研究组<sup>[18,31,32]</sup>对H<sub>2</sub>及其同位素的电子态跃迁也进行了大量研究. 他们利用紫外脉冲激光测量了氢分子电子基态X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>至电子激发态EF<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>的双光子跃迁,得到无多普勒展宽的光谱,并进而测定了H<sub>2</sub>、HD、D<sub>2</sub>的解离能. 利用该方法,他们还分别测量了电子基态V=0和V=1至电子激发态V=0的跃迁,通过这两个跃迁频率的差值,得到H<sub>2</sub>、HD和D<sub>2</sub>电子基态的纯振动频率<sup>[33]</sup>,精度为2×10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>.

高灵敏的光腔衰荡光谱(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)技术的出现,极大地推进了对分子弱吸收光谱的研究. O'Keefe和Deacon<sup>[34]</sup>首先在1988年提出这一技术:激光被注入由两面高反射率的反射镜所组成的谐振腔,当光切断后,腔内光强将呈指数衰减,通过测量光腔输出光强的衰减速率,即可得到腔内气体样品的吸收系数:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2)$$

其中c为光速,τ和τ<sub>0</sub>分别是腔内有样品和没有样品的光衰荡时间. 最早该方法是基于脉冲光源实现的,而后Romanini等<sup>[35]</sup>示范出也可以使用连续波(continuous

wave, cw)激光光源. 由于连续激光的线宽更窄,使得基于连续激光的cw-CRDS技术兼具高灵敏和高频率精度的优点,利用该技术,可以在相对较低的样品压力下,得到高信噪比的光谱.

近年来,法国Grenoble大学的Campargue研究组和本研究组基于cw-CRDS方法先后开展了对氢分子振转光谱的系列研究,很大程度上刷新了相关测量的精度. Campargue等<sup>[20]</sup>以半导体激光器为光源,在10~700 Torr气体样品压力、探测灵敏度(最小可探测吸收系数)5×10<sup>-11</sup> cm<sup>-1</sup>下,测量了H<sub>2</sub>分子V=2-0振动带5条振转谱线. 本研究组<sup>[36,37]</sup>以钛宝石连续激光为光源,先后测量了H<sub>2</sub>分子V=3-0振动带内8条谱线的跃迁频率和强度. 值得一提的是,其中S<sub>3</sub>(5)跃迁(V=3-0, J=7-5)的强度仅为9.2×10<sup>-31</sup> cm/molecule,是目前基于吸收光谱方法测得的最弱的分子跃迁之一. 对于其中较强的S<sub>3</sub>(1)等谱线,跃迁强度不确定度约1%,与理论计算结果<sup>[20]</sup>很好符合,而原先美国国家标准局Robie和Hodges测量的跃迁强度值<sup>[38]</sup>则存在约20%的偏差. 对于HD分子, Campargue研究组利用CRDS方法,先后测量了其V=2-0振动带<sup>[39]</sup>和V=1-0振动带<sup>[40]</sup>的电偶极跃迁和电四极跃迁光谱. 以上这些工作中,光谱测量的频率精度主要取决于激光频率标定精度. 受限于所使用的波长计精度,最后所得到氢分子跃迁的频率精度约0.001 cm<sup>-1</sup>.

利用已知的原子谱线或飞秒光频梳等频率标准作为参考,可提高激光频率标定精度. 此时测量的精度将主要受限于光谱的信噪比,大致可用跃迁的线宽除以信噪比来估计. 由于常温下氢分子近红外跃迁谱线的多普勒加宽约在1 GHz水平,当光谱测量信噪比超过1000时,则有望将谱线中心测定到1 MHz左右. 我们利用铷原子跃迁作频率参考,结合高稳定标准具,成功地将0.8 μm附近频率标定精度提高到1 MHz以内<sup>[41]</sup>,并将V=3-0振动带S<sub>3</sub>(3)跃迁频率测定至1.6 MHz精度(相对精度4×10<sup>-9</sup>)<sup>[42]</sup>. 利用光学频率梳校准激光频率, Maddaloni等<sup>[43]</sup>与Mondelain等<sup>[44]</sup>分别测得了D<sub>2</sub>分子V=1-0谱带和V=2-0谱带的几条谱线. 其中S<sub>2</sub>(2)谱线中心频率被测定为187104299.51(50) MHz,相对精度达到2.7×10<sup>-9</sup>,是迄今氢分子振转光谱测量精度最高的结果. 表1~3分别给出了实验测得的H<sub>2</sub>、HD、D<sub>2</sub>分子所有振转跃迁. 受篇幅所限,本文只列出了到目前为止精度最好的结果,精度较差的早期结果没有一一列出.

表 1 实验测得的H<sub>2</sub>分子的振转跃迁频率

Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method	Reference	Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method <sup>a)</sup>	Reference
0-0, S(0)	354.37350(40)	FTS	[24]	2-0, Q(2)	8051.991(7)	FTS	[23]
0-0, S(1)	587.03211(17)	FTS	[24]	2-0, Q(1)	8075.3114(6)	FTS	[23]
0-0, S(2)	814.42473(8)	FTS	[24]	2-0, S(0)	8406.365(2)	FTS	[23]
0-0, S(3)	1034.67024(3)	FTS	[24]	2-0, S(1)	8604.2189(8)	FTS	[23]
0-0, S(4)	1246.09811(17)	FTS	[24]	2-0, S(2)	8785.529(6)	FTS	[23]
0-0, S(5)	1447.27882(41)	FTS	[24]	3-0, Q(3)	11678.64(3)	CRDS	[38]
1-0, Q(4)	4102.582(4)	FTS	[23]	3-0, Q(2)	11730.3235(6)	CRDS	[37]
1-0, Q(3)	4125.8739(4)	FTS	[23]	3-0, Q(1)	11765.0008(3)	CRDS	[37]
1-0, Q(2)	4143.4660(3)	FTS	[23]	3-0, S(0)	12084.6965(3)	CRDS	[37]
1-0, Q(1)	4155.25469(8)	FTS	[23]	3-0, S(1)	12265.5950(4)	CRDS	[37]
1-0, S(0)	4497.8391(2)	FTS	[23]	3-0, S(2)	12424.4429(3)	CRDS	[37]
1-0, S(1)	4712.9054(2)	FTS	[23]	3-0, S(3)	12559.74919(5)	CRDS	[42]
1-0, S(2)	4917.0069(3)	FTS	[23]	3-0, S(4)	12670.3198(38)	CRDS	[37]
1-0, S(3)	5108.4040(6)	FTS	[23]	3-0, S(5)	12755.2614(77)	CRDS	[37]
2-0, O(5)	6982.5105(10)	CRDS	[20]	4-0, S(0)	15535.7441(36)	LAS	[25]
2-0, O(4)	7237.5594(10)	CRDS	[20]	4-0, S(1)	15699.8077(10)	LAS	[25]
2-0, O(3)	7488.2753(10)	CRDS	[20]	4-0, S(2)	15836.324(5)	FTS	[23]
2-0, O(2)	7732.6297(10)	CRDS	[20]	4-0, S(3)	15943.95(11)	FTS	[23]
2-0, Q(5)	7914.0040(10)	CRDS	[20]	5-0, S(1)	18907.516(20)	LAS	[25]
2-0, Q(3)	8017.19(1)	FTS	[23]				

a) LAS, 激光吸收光谱 (laser absorption spectroscopy).

#### 4 HD分子1.3 $\mu\text{m}$ 跃迁

HD分子的电偶极跃迁强度远超过电四极矩跃迁, 因此最有可能获得高信噪比的光谱, 实现高精度测量. 其 $V=2-0$ 第一泛频谱带跃迁的强度虽然比其基频和纯转动对应跃迁弱1~2个量级, 但由于其所在的1.3  $\mu\text{m}$ 波段的激光技术较为成熟, 商用连续波窄线宽激光器性能更为优越, 易于实现对激光频率的高精度标定, 因此是氢分子精密光谱测量较为理想的目标谱线. Durie和Herzberg<sup>[28]</sup>最早利用光栅光谱方法测量了这个谱带中的P(1)-P(3)和R(0)-R(3)一共七条谱线; McKellar<sup>[52]</sup>测量了P(1)、R(0)和R(1)跃迁; 台湾清华大学的施宙聪研究组<sup>[49]</sup>测量了较为微弱的P(5)谱线频率; Campargue研究组<sup>[39]</sup>利用CRDS方法测量了P(1)、P(2)、Q(1)、Q(2)、R(0)-R(8)以及S(0)-S(4)一共18条谱线, 频率精度为0.001 cm<sup>-1</sup>.

本研究组<sup>[53]</sup>利用激光锁频的光腔衰荡光谱方法重

新测量了该谱带中最强的R(1)谱线. 该谱线位于7241.85 cm<sup>-1</sup>, 强度 $3.6 \times 10^{-25}$  cm/molecule (296 K). 在实验中使用了外腔式半导体激光(ECDL), 激光频率锁定在衰荡光腔上, 其绝对频率通过与一个光纤式光频梳进行拍频来标定. 光频梳本身则锁定到由GPS校正的高精度频率源上, 频率相对精度达 $2 \times 10^{-12}$ . 图2是HD气体压力分别是75、155和255 Pa下, 测得的HD分子该跃迁的光谱. 实验测得的谱线线宽(半高全宽)为1542 MHz, 与室温条件下HD分子的多普勒展宽一致. 利用高斯线形, 我们对谱线进行拟合得到谱线的中心, 其结果也显示在图2内. 不同压力下光谱拟合得到的谱线中心基本一致, 其统计平均值为217105181.1(1) MHz, 统计不确定度达到 $5 \times 10^{-10}$ .

然而, 对于这种依赖提高光谱测量信噪比、通过光谱线形拟合来提高谱线频率测量精度的方法, 实际上只有在能够准确描述谱线线形的条件下才是成立的. 一方面, 由于测得的线宽比较大, 获得的谱线线形

表 2 实验测得的HD分子的振转跃迁频率

Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method <sup>a)</sup>	Reference	Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method <sup>a)</sup>	Reference
0-0, R(0)	89.22793400(83)	THz	[30]	2-0, R(6)	7469.3298(10)	CRDS	[39]
0-0, R(1)	177.84172(16)	FTS	[45]	2-0, R(7)	7484.7654(10)	CRDS	[39]
0-0, R(2)	265.24116(17)	GS	[29]	2-0, R(8)	7489.8463(10)	CRDS	[39]
0-0, R(3)	350.85295(12)	GS	[29]	2-0, S(0)	7331.0778(10)	CRDS	[39]
0-0, R(5)	514.656(1)	DLS	[46]	2-0, S(1)	7484.3246(10)	CRDS	[39]
0-0, R(6)	591.9327(3)	DLS	[46]	2-0, S(2)	7627.1438(10)	CRDS	[39]
1-0, P(3)	3355.361(1)	FTS	[47]	2-0, S(3)	7758.5657(10)	CRDS	[39]
1-0, P(2)	3450.463(1)	FTS	[47]	2-0, S(4)	7877.7462(10)	CRDS	[39]
1-0, P(1)	3542.932(1)	FTS	[47]	3-0, P(3)	10068.365(10)	GS	[29]
1-0, Q(4)	3593.910(30)	EFIS	[48]	3-0, P(2)	10178.413(10)	GS	[29]
1-0, Q(3)	3609.093(30)	EFIS	[48]	3-0, P(1)	10278.378(10)	GS	[29]
1-0, Q(2)	3620.616(30)	EFIS	[48]	3-0, R(0)	10445.490(10)	GS	[29]
1-0, Q(1)	3628.278(30)	EFIS	[48]	3-0, R(1)	10511.443(10)	GS	[29]
1-0, Q(0)	3632.165(30)	EFIS	[48]	3-0, R(2)	10564.986(10)	GS	[29]
1-0, R(0)	3717.532(1)	FTS	[47]	3-0, R(3)	10605.680(10)	GS	[29]
1-0, R(1)	3798.455(1)	FTS	[47]	3-0, R(4)	10633.213(20)	GS	[29]
1-0, R(2)	3874.357(1)	FTS	[47]	4-0, P(3)	13166.588(20)	GS	[29]
1-0, R(3)	3944.720(1)	FTS	[47]	4-0, P(2)	13283.993(20)	GS	[29]
1-0, R(4)	4009.088(1)	FTS	[47]	4-0, P(1)	13387.646(10)	GS	[29]
1-0, R(5)	4067.066(1)	FTS	[47]	4-0, R(0)	13551.065(10)	GS	[29]
1-0, S(0)	3887.683(1)	FTS	[47]	4-0, R(1)	13609.664(10)	GS	[29]
1-0, S(1)	4052.196(1)	FTS	[47]	4-0, R(2)	13652.215(10)	GS	[29]
1-0, S(2)	4209.963(1)	FTS	[47]	4-0, R(3)	13678.322(20)	GS	[29]
1-0, S(3)	4359.9402(20)	CRDS	[40]	4-0, R(4)	13687.715(20)	GS	[29]
2-0, P(5)	6576.896(8)	MDS	[49]	5-0, P(2)	16219.473(20)	GS	[29]
2-0, P(2)	6901.4014(10)	CRDS	[39]	5-0, P(1)	16326.791(20)	GS	[29]
2-0, P(1)	6997.6494(10)	CRDS	[39]	5-0, R(0)	16486.537(20)	GS	[29]
2-0, Q(1)	7079.2422(10)	CRDS	[39]	5-0, R(1)	16537.8368(30)	PAS	[50]
2-0, Q(2)	7064.0077(10)	CRDS	[39]	5-0, R(2)	16569.404(20)	GS	[29]
2-0, R(0)	7168.4697(10)	CRDS	[39]	5-0, R(3)	16581.008(20)	GS	[29]
2-0, R(1)	7241.8497(10)	CRDS	[39]	6-0, P(1)	19095.994(20)	GS	[29]
2-0, R(2)	7306.4839(10)	CRDS	[39]	6-0, R(0)	19252.044(20)	GS	[29]
2-0, R(3)	7361.9037(10)	CRDS	[39]	6-0, R(1)	19295.961(20)	GS	[29]
2-0, R(4)	7407.7134(10)	CRDS	[39]	6-0, R(2)	19316.541(20)	GS	[29]
2-0, R(5)	7443.5983(10)	CRDS	[39]	6-0, R(3)	19313.507(20)	GS	[29]

a) THz, 太赫兹光谱(Tera-Hertz spectroscopy); GS, 光栅光谱(Grating spectrograph); DLS, 二极管激光吸收光谱(diode laser absorption spectroscopy); EFIS, 电场诱导光谱(electric field induced spectroscopy); MDS, 调制差分光谱(modified difference spectroscopy); PAS, 光声光谱(photo-acoustic spectroscopy).

更容易受到实验光路中存在的标准具效应的影响, 谱线附近存在的一些其他分子的吸收(如水分子)也会导致测得的谱线中心发生偏移; 另一方面, 气体分子间的

碰撞不但会导致光谱的加宽, 还会改变分子的速度分布, 从而引起谱线中心的偏移<sup>[54]</sup>. 精密光谱测量需要能够给出分子在理想“自由”状态下的跃迁频率. 但实

表3 实验测得的D<sub>2</sub>分子的振转跃迁频率

Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method	Reference	Transition	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Method	Reference
0-0, S(0)	179.068(2)	FTS	[51]	1-0, S(0)	3166.3620(2)	CRDS	[43]
0-0, S(1)	297.538(3)	FTS	[51]	1-0, S(1)	3278.5220(2)	CRDS	[43]
0-0, S(2)	414.648(2)	FTS	[51]	1-0, S(2)	3387.246(15)	FTS	[51]
0-0, S(3)	529.900(4)	FTS	[51]	2-0, Q(2)	5855.583(1)	CRDS	[19]
0-0, S(4)	642.806(4)	FTS	[51]	2-0, Q(1)	5863.938(1)	CRDS	[19]
0-0, S(5)	752.923(20)	FTS	[51]	2-0, S(0)	6034.650(1)	CRDS	[19]
0-0, S(6)	859.845(20)	FTS	[51]	2-0, S(1)	6140.620(1)	CRDS	[19]
1-0, O(2)	2814.539(20)	FTS	[51]	2-0, S(2)	6241.12764(2)	CRDS	[44]
1-0, Q(6)	2949.685(40)	FTS	[51]	2-0, S(3)	6335.718(1)	CRDS	[19]
1-0, Q(5)	2962.176(40)	FTS	[51]	2-0, S(4)	6423.968 (1)	CRDS	[19]
1-0, Q(4)	2972.651(30)	FTS	[51]	2-0, S(5)	6505.502(1)	CRDS	[19]
1-0, Q(3)	2980.996(20)	FTS	[51]	2-0, S(6)	6580.002(1)	CRDS	[19]
1-0, Q(2)	2987.289(7)	FTS	[51]	2-0, S(7)	6647.186(3)	CRDS	[19]
1-0, Q(1)	2991.498(10)	FTS	[51]	2-0, S(8)	6706.841(1)	CRDS	[19]
1-0, Q(0)	2993.617(20)	FTS	[51]				

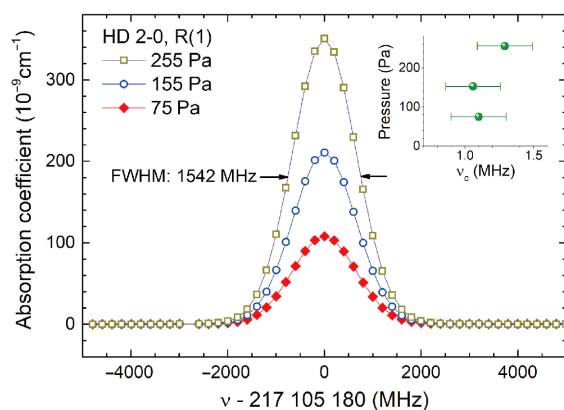


图2 HD分子2-0振动带R(1)跃迁的光腔衰荡光谱. 利用高斯线形拟合得到的谱线的线宽(半高全宽)为1542 MHz. 插图为3个不同气压下光谱拟合得到的谱线中心(相对217105180 MHz) (网络版彩图)

验中样品气体的压力不可能为零, 而气相分子间的碰撞会导致谱线加宽和位移, 通常做法是在不同的气体压力下测量分子的光谱, 然后将所获得的频率线性外推至零压力处. 对于气体压力较高( $10^3 \sim 10^5$  Pa)的情况, 目前已有的实验测量表明谱线中心的偏移对压力呈线性. 但是在压力较低、压力线移远小于多普勒展宽的条件下, 由于实验精度不足, 在线宽的0.1%水平上, 还

没有任何一个线形模型得到实验的验证. 因此, 这种线性外推的可靠性还存在疑问. Wcislo等<sup>[55]</sup>基于各种线形模型的分析表明, 从多普勒展宽的光谱进行拟合得到的谱线中心对于线形模型存在依赖关系. 从不同线形模型出发, 基于同样的光谱数据(我们测得的S<sub>3</sub>(3)跃迁光谱)所得到的谱线中心会有几个MHz的偏差. 基于以上原因, 由于气体碰撞导致的光谱线形变化, 实验中光学标准具效应, 以及附近水分子吸收线( $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $7241.84 \text{ cm}^{-1}$ , 强度 $7.7 \times 10^{-25} \text{ cm/molecule}$ )的干扰, 由以上多普勒加宽光谱得到的HD分子 $V=2-0$ 振动带R(1)谱线中心可能会包含约2 MHz左右的系统偏差.

为降低谱线线形不确定度所可能带来的偏差, 最好的方法是减小谱线的展宽, 尤其是多普勒加宽. 吸收光谱测量中消除多普勒展宽最常用的手段是饱和和吸收光谱方法. 然而当被测分子跃迁较弱时, 需要很强的激光才可能对跃迁实现饱和. 例如, 对于所研究的HD分子 $V=2-0$ 振动带R(1)谱线, 其饱和功率高达 $30 \text{ MW/cm}^2$ . 最近, 本课题组<sup>[56]</sup>发展了光频梳锁定的光腔衰荡光谱技术(CL-CRDS), 利用光腔自身对于输入光强的增强效应, 可实现对被测跃迁的饱和, 同时利用衰荡光谱的方法进行测量. 我们示范性地实现了对CO、H<sub>2</sub>O高泛频振转跃迁的饱和吸收光谱测量<sup>[53]</sup>.

使用总功率为10 mW的连续半导体激光和精细度为 $1.2 \times 10^5$ 的谐振光腔, 使得腔内激光功率达到200 W, 实现了对HD分子该跃迁的饱和吸收光谱测量, 饱和参数( $I/I_s$ )约为0.001. 得益于CRDS的高灵敏度, 经过300次连续扫描, 平均得到如图3所示的饱和吸收谱, 兰姆凹陷深度仅为 $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ , 半高全宽为0.9 MHz, 测得谱线中心为217105182.8(1) MHz ( $7241.849386(4) \text{ cm}^{-1}$ ), 相对精度 $5 \times 10^{-10}$ . 据我们所知, 这也是饱和吸收光谱方法测得的最弱的分子跃迁之一.

表4给出了目前几条测量精度最好的氢分子跃迁频率和理论计算结果的对比. 可以看出, 理论和实验结果的偏差在 $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 水平. 注意 $\text{H}_2$ 分子 $\text{S}_3(3)$ 和 $\text{D}_2$ 分子 $\text{S}_2(2)$ 频率都是基于多普勒展宽谱线测量的结果, 其中并未考虑低压下线形可能导致的影响, 因而其系统偏差可能被低估. 理论计算方面, Puchalski等<sup>[3]</sup>最新的计算对以前工作中<sup>[57]</sup>的相对论修正项进行了修订, 同时大幅提高了对 $\text{H}_2$ 和 $\text{D}_2$ 分子振转能级的计算精度. 他们关于HD分子的计算还在进行中, 结果还未发表, 预期其精度也将大幅提高. 可以预见, 对于HD分子 $7241 \text{ cm}^{-1}$ 谱线的实验和理论结果间的高精度对比, 将成为对相关精密测量和理论计算的一个严格检验.

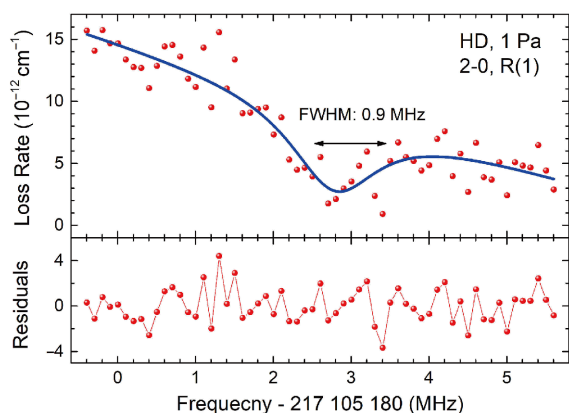


图3 HD 2-0带R(1)跃迁饱和吸收光谱(网络版彩图)

表4 氢分子几条不同振转跃迁频率的测量结果和计算结果的对比(单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\text{H}_2$ , 3-0, S(3)	$\text{D}_2$ , 2-0, S(2)	HD, 2-0, R(1)
实验	12559.74952(5) <sup>[42]</sup>	6241.12764(2) <sup>[44]</sup>	7241.849386(4)
理论	12559.74898(8) <sup>[3]</sup>	6241.12755(30) <sup>[3]</sup>	7241.8495(10) <sup>[15]</sup>
偏差	0.00054(9)	0.00009(30)	-0.000114(1000)

## 5 总结和展望

理论学家们基于量子电动力学和基本物理常数, 通过微扰逐级修正的方式可以实现对氢分子能级结构的高精密全量子计算. 历经80多年的发展, 氢分子尤其是其电子基态的理论和实验测量精度不断提高(图4). 其结果和精密光谱实验间的比对可以检验基本物理定律和基本物理常数. 目前在实验方面, 氢分子光谱测量的主要困难是 $\text{H}_2$ 电子基态没有电偶极跃迁, 只有微弱的电四极跃迁. 受限于多普勒展宽的红外激光光谱虽然已经能够实现统计不确定度达 $10^{-9}$ 的测量精度, 但由于存在着分子碰撞引起谱线移动, 其精度的提高将依赖于分子碰撞线形理论的发展. 而基于饱和吸收光谱方法的测量, 受窄线宽激光功率的限制, 目前还只对于HD分子的部分相对较强的电偶极跃迁才可能实现. 本文还给出了HD分子第一泛频的R(1)谱线的饱和吸收光谱, 并利用光频梳标定将其频率测定为 $7241.849386(4) \text{ cm}^{-1}$ , 相对精度为 $5 \times 10^{-10}$ , 是迄今为止最精确的氢分子振转跃迁(图4). 目前该精度主要受限于谱线的渡越加宽以及较低的饱和参数导致的信噪比不足. 通过将分子冷却至更低的温度(氢气三相点温度约14 K), 使用更高功率的连续激光光源, 应该可以将测量精度再提高1~2个量级, 目前这方面工作正在进行中.

一直以来, 理论学家认为氢分子的能级结构计算还很难达到氢原子(包括各种类氢原子)的精度水平, 因此还不能被用于检验基本常数如里德堡常数 $R_y$ 和质子电荷半径. 其中的主要困难来自于 $a^4 R_y$ 量级的高

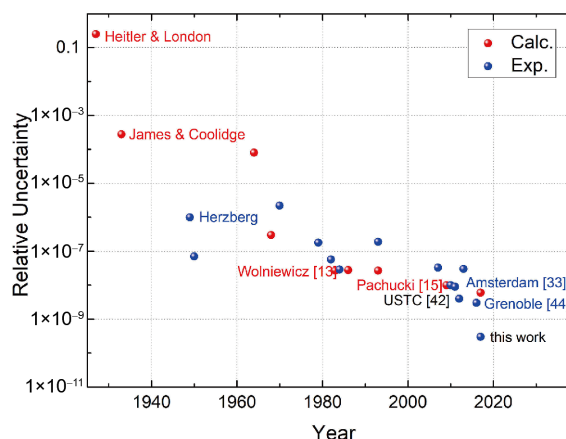


图4 氢分子电子基态振转跃迁的理论和实验精度(网络版彩图)



阶QED修正项的计算以及对于氢分子非相对论薛定谔方程的精确求解。然而, 近期Pachucki研究组<sup>[2,58]</sup>的工作表明这两个问题都已经取得了很大的进展, 目前已经有有望将氢分子电子基态振转能级计算到 $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 量级。在此精度上, 氢分子的振转能级将可以被用来独立地确定质子/电子质量比。目前该常数的精度主要受限于质子的原子量测定精度, CODATA2014<sup>[59]</sup>所推荐值 $m_p/m_e=1836.15267389(17)$ , 相对精度为 $9.5 \times 10^{-11}$ 。然而, 最近的质子原子量测定结果<sup>[60]</sup>给出 $m_p/m_e$ 值为

$1836.152673346(81)$ , 与CODATA2014推荐值相对偏差达到 $3 \times 10^{-10}$ 之多, 表明需要更多独立的、特别是来自不同方法的检验。氢分子的精密谱是解决这一问题的很合适的选择。进一步地, 如果更高阶的 $\alpha^5 \text{ Ry}$ 级QED修正被确定, 氢分子能级的结构计算精度将达到与氢原子一样的水平<sup>[2]</sup>, 这样就将可以被用来确定里德堡常数和质子半径, 对解决目前困惑物理学家多年的“proton charge radius puzzle”(质子电荷半径之谜)问题<sup>[61]</sup>提供新的途径。

## 参考文献

- 1 Salumbides EJ, Dickenson GD, Ivanov TI, Ubachs W. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 043005
- 2 Puchalski M, Komasa J, Czachorowski P, Pachucki K. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 263002
- 3 Puchalski M, Komasa J, Pachucki K. *Phys Rev A*, 2017, 95: 052506
- 4 Ubachs W, Koelemeij J CJ, Eikema KSE, Salumbides EJ. *J Mol Spectrosc*, 2016, 320: 1–12
- 5 Salumbides EJ, Koelemeij J CJ, Komasa J, Pachucki K, Eikema KSE, Ubachs W. *Phys Rev D*, 2013, 87: 112008
- 6 Owen T. *Science*, 1970, 167: 1675–1681
- 7 Margolis JS, Hunt GE. *Icarus*, 1973, 18: 593–598
- 8 Reinhold E, Buning R, Hollenstein U, Ivanchik A, Petitjean P, Ubachs W. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 151101
- 9 Ivanov TI, Roudjane M, Vieitez MO, de Lange CA, Tchchang-Brillet WUL, Ubachs W. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 093007
- 10 James HM, Coolidge AS. *J Chem Phys*, 1933, 1: 825–835
- 11 James HM, Coolidge AS. *J Chem Phys*, 1935, 3: 129–130
- 12 Kollos W, Wolniewicz L. *J Chem Phys*, 1964, 41: 3663–3673
- 13 Wolniewicz L. *J Chem Phys*, 1983, 78: 6173–6181
- 14 Wolniewicz L. *J Chem Phys*, 1993, 99: 1851–1868
- 15 Pachucki K, Komasa J. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 9188–9196
- 16 Pachucki K, Komasa J. *J Chem Phys*, 2009, 130: 164113–164113
- 17 Piszczatowski K, Łach G, Przybytek M, Komasa J, Pachucki K, Jeziorski B. *J Chem Theor Comput*, 2009, 5: 3039–3048
- 18 Liu J, Salumbides EJ, Hollenstein U, Koelemeij J CJ, Eikema KSE, Ubachs W, Merkt F. *J Chem Phys*, 2009, 130: 174306–174306
- 19 Kassi S, Campargue A, Pachucki K, Komasa J. *J Chem Phys*, 2012, 136: 184309–184309
- 20 Campargue A, Kassi S, Pachucki K, Komasa J. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 802–815
- 21 Gordon IE, Rothman LS, Hill C, Kochanov RV, Tan Y, Bernath PF, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance KV, Drouin BJ, Flaud JM, Gamache RR, Hodges JT, Jacquemart D, Perevalov VI, Perrin A, Shine KP, Smith MAH, Tennyson J, Toon GC, Tran H, Tyuterev VG, Barbe A, Császár AG, Devi VM, Furtenbacher T, Harrison JJ, Hartmann JM, Jolly A, Johnson TJ, Karman T, Kleiner I, Kyuberis AA, Loos J, Lyulin OM, Massie ST, Mikhailenko SN, Moazzen-Ahmadi N, Müller HSP, Naumenko OV, Nikitin AV, Polyansky OL, Rey M, Rotger M, Sharpe SW, Sung K, Starikova E, Tashkun SA, Auwera JV, Wagner G, Wilzewski J, Wcislo P, Yu S, Zak EJ. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2017, 203: 3–69
- 22 Herzberg G. *Nature*, 1949, 163: 170–170
- 23 Bragg SL, Smith WH, Brault JW. *Astrophys J*, 1982, 263: 999–1004
- 24 Jennings DE, Brault JW. *J Mol Spectrosc*, 1983, 102: 265–272
- 25 Ferguson DW, Rao KN, Mickelson ME, Larson LE. *J Mol Spectrosc*, 1993, 160: 315–325
- 26 McKellar ARW, Oka T. *Can J Phys*, 1978, 56: 1315–1320
- 27 Herzberg G. *Nature*, 1950, 166: 563–563
- 28 Durie RA, Herzberg G. *Can J Phys*, 1960, 38: 806–818

- 29 McKellar ARW, Goetz W, Ramsay DA. *Astrophys J*, 1976, 207: 663–670
- 30 Drouin BJ, Yu S, Pearson JC, Gupta H. *J Mol Spectrosc*, 2011, 1006: 2–12
- 31 Sprecher D, Liu J, Jungen C, Ubachs W, Merkt F. *J Chem Phys*, 2010, 133: 111102–111102
- 32 Liu J, Sprecher D, Jungen C, Ubachs W, Merkt F. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154301–154301
- 33 Dickenson GD, Niu ML, Salumbides EJ, Komasa J, Eikema KSE, Pachucki K, Ubachs W. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 193601
- 34 O’Keefe A, Deacon DAG. *Rev Sci Instrum*, 1988, 59: 2544–2551
- 35 Romanini D, Gambogi J, Lehmann KK. Cavity ring-down spectroscopy with CW diode laser excitation. In: Proceedings of 50th International Symposium on Molecular Spectroscopy. Columbus OH, 1995
- 36 Hu SM, Pan H, Cheng CF, Sun YR, Li XF, Wang J, Campargue A, Liu AW. *Astrophys J*, 2012, 749: 76
- 37 Tan Y, Wang J, Cheng CF, Zhao XQ, Liu AW, Hu SM. *J Mol Spectrosc*, 2014, 300: 60–64
- 38 Robie DC, Hodges JT. *J Chem Phys*, 2006, 124: 024307
- 39 Kassi S, Campargue A. *J Mol Spectrosc*, 2011, 267: 36–42
- 40 Vasilchenko S, Mondelain D, Kassi S, Čermák P, Chomet B, Garnache A, Denet S, Lecocq V, Campargue A. *J Mol Spectrosc*, 2016, 326: 9–16
- 41 Cheng CF, Sun YR, Pan H, Lu Y, Li XF, Wang J, Liu AW, Hu SM. *Opt Express*, 2012, 20: 9956–9963
- 42 Cheng CF, Sun YR, Pan H, Wang J, Liu AW, Campargue A, Hu SM. *Phys Rev A*, 2012, 85: 024501
- 43 Maddaloni P, Malara P, De Tommasi E, De Rosa M, Ricciardi I, Gagliardi G, Tamassia F, Di Lonardo G, De Natale P. *J Chem Phys*, 2010, 133: 154317
- 44 Mondelain D, Kassi S, Sala T, Romanini D, Gatti D, Campargue A. *J Mol Spectrosc*, 2016, 326: 5–8
- 45 Ulivi L, de Natale P, Inguscio M. *Astrophys J*, 1991, 378: L29–L31
- 46 Essenwanger P, Gush HP. *Can J Phys*, 1984, 62: 1680–1685
- 47 Rich NH, Johns JWC, McKellar ARW. *J Mol Spectrosc*, 1982, 95: 432–438
- 48 Brannon PJ, Church CH, Peters CW. *J Mol Spectrosc*, 1968, 27: 44–54
- 49 Lin T, Chou CC, Lwo DJ, Shy JT. *Phys Rev A*, 2000, 61: 064502
- 50 Dalby FW, Vigué J. *Phys Rev Lett*, 1979, 43: 1310–1314
- 51 Jennings DE, Weber A, Brault JW. *Appl Opt*, 1986, 25: 284–290
- 52 McKellar ARW. *Can J Phys*, 1974, 52: 1144–1151
- 53 Wang J, Sun YR, Tao LG, Liu AW, Hu SM. *J Chem Phys*, 2017, 147: 091103
- 54 Tran H, Ngo NH, Hartmann JM. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2013, 129: 199–203
- 55 Weislo P, Gordon IE, Cheng CF, Hu SM, Ciurylo R. *Phys Rev A*, 2016, 93: 022501
- 56 Wang J, Sun YR, Tao LG, Liu AW, Hua TP, Meng F, Hu SM. *Rev Sci Instrum*, 2017, 88: 043108
- 57 Komasa J, Piszczatowski K, Łach G, Przybytek M, Jeziorski B, Pachucki K. *J Chem Theor Comput*, 2011, 7: 3105–3115
- 58 Pachucki K, Komasa J. *J Chem Phys*, 2016, 144: 164306
- 59 Mohr PJ, Newell DB, Taylor BN. *Rev Mod Phys*, 2016, 88: 035009
- 60 Heiße F, Köhler-Langes F, Rau S, Hou J, Junck S, Kracke A, Mooser A, Quint W, Ulmer S, Werth G, Blaum K, Sturm S. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 033001
- 61 Vassen W. *Science*, 2017, 358: 39–40

## Precision spectroscopy of the electronic ground state of the hydrogen molecule

Lei-Gang Tao, An-Wen Liu, Yu R. Sun, Shui-Ming Hu\*

*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, iChem Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

*\*Corresponding author (email: [smhu@ustc.edu.cn](mailto:smhu@ustc.edu.cn))*

**Abstract:**  $H_2$  is the most abundant molecule in the universe. It is also the only neutral molecule whose energy levels can be precisely calculated based on quantum electrodynamics and fundamental physical constants without using any adjustable parameters. Precision spectroscopy of the hydrogen molecule is of great importance in astrophysical observation and in testing fundamental physics as well. Here we review the theoretical and experimental spectroscopy studies of the electronic ground state of the hydrogen molecule. The frequency of the R(1) transition in the  $V=2-0$  band of HD is also determined with an accuracy of  $5 \times 10^{-10}$ , which is the most precisely measured ro-vibrational transition of the hydrogen molecule to date. By comparing the calculated and experimental results, we present perspectives of the precision spectroscopy of the hydrogen molecule in the determination of fundamental physical constants such as the proton-electron mass ratio.

**Keywords:** hydrogen molecule, ro-vibrational spectroscopy, precision measurement

**doi:** [10.1360/N032017-00177](https://doi.org/10.1360/N032017-00177)