

CO⁺ 彗尾带系 (A²Π-X²Σ⁺) (2, 3) 带 速度调制激光光谱研究*

杨晓华, 陈扬骏**, 蔡佩佩, 王荣军, 卢晶晶

(华东师范大学物理系, 国家教育部华东师范大学量子光学开放实验室, 上海, 200062)

摘 要: 利用差分速度调制分子离子激光光谱技术, 首次测量了 CO⁺ 彗尾带系 (A²Π-X²Σ⁺) (2, 3) 弱带转动吸收光谱, 通过对测量谱线的标识, 获得了两态的分子常数, 其中下态 v''=3 的常数未见有文献报导. 在锁相放大器 1s 积分时间下, 实验系统的吸收测量灵敏度实测为 1.56×10⁻⁶.

关键词: 速度调制; CO⁺; 分子常数

中图分类号: O561

文献标识码: A

1 引言

CO⁺ 分子是一个非常重要的星际分子, 广泛存在于星际云、彗星及其他星体中, 通过对它的研究, 可以了解星体演化、宇宙形成等一些天文学、天体物理学的重要信息. CO⁺ 分子还是一个重要的等离子体分子, 存在于等离子体放电、火焰燃烧、半导体刻蚀、工业废气等离子体无害化处理等过程中, 它的光谱研究也将推动等离子体物理学及相关应用技术的发展.

CO⁺ 分子的光谱首先在彗尾中被观测到, 属于由此而得名的彗尾带系 (Comet-tail system) A²Π-X²Σ⁺. 1923 年, Merton 等人发表了关于该带系的天文观测结果^[1]. 1932 年, Coster 等人对该带系进行了中等分辨率的发射谱测量^[2], 随后, Rao 对测量结果进行拟合^[3], 首次获得了

CO⁺ 分子 A 态和 X 态的一套较为精确的振动分子常数, 由于测量精度及分辨率的影响, 所获得的转动常数不甚可靠. 1982 年, Coxon 等人分析了彗尾带系 A 态的一些能级 (v' = 0, 5, 10) 与 X 态的一些能级 (v'' = 10, 14, 18) 间的相互微扰^[4], 并获得修正了的 X 态势能 (RKR) 曲线. 1984 年, Brown 等人首次采用离子束和激光诱导荧光激发光谱技术测量了彗尾带系 (0, 0) 带的高分辨光谱^[5], 获得了该带的精确分子常数. 1986 年, Kuo 等人采用激光诱导电荷转移 (laser induced charge transfer) 测量技术在选择离子飞行管 (selected ion flow tube) 中测量并分析了彗尾带系 (1, 0) 和 (2, 0) 带的多普勒受限转动谱^[6].

尽管 CO⁺ 分子彗尾带系的 (0, 0)、(1, 0)、(2, 0)、(1, 1)、(2, 1)、(3, 2) 和 (4, 2) 等带谱线都被测量和分析了, 但由于 CO⁺ 属于寿命很短、化学活性很强的开壳层离子分子, 实验室条件下的生成浓度极低, 关于它的直接吸收谱的测量还较少, 尤其是比 (2, 0) 带弱一个多数量级的

* 国家自然科学基金(批准号: 19974011)和波谱与原子分子物理国家重点实验室(批准号: 991516)资助课题.

** 通讯联系人, E-mail: yqchen@public1.sta.net.cn

收稿日期: 1999-11-09.

(2, 3) 带^[7]的高分辨转动吸收谱的测量未见有文献报道, 并且 X 态 $v''=3$ 的分子常数还是空白。

本文采用速度调制光谱技术^[8, 9](Velocity-Modulation Spectroscopy, 以下简称 VMS), 测量了 $16850 \sim 16950 \text{ cm}^{-1}$ 内 70 余条多普勒受限高分辨光谱, 所测谱线归属于 CO^+ 分子彗尾带系 ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ System) (2, 3) 带^[7], 通过拟合处理标识了所有测量谱线, 并给出了合理的分子常数。

2 实验

速度调制光谱技术是 Gudeman 等人于 1983 年提出的^[8], 它是对气态样品进行高压交流辉光放电产生被测离子, 该离子的漂移速度在交流电场作用下被周期性地调制, 因此其吸收谱线由于多普勒效应产生和放电频率一致的频率调制, 通过同步检测可以获得分子离子的光谱信号, VMS 光谱技术的最大特点是可以对分子离子进行选择性的测量, 避免中性分子的强光谱线的干扰。

差分速度调制分子离子激光光谱技术实验装置^[10]如图 1 所示。Ar⁺ 激光器泵浦的 Rd6G 单模染料激光器作为光源, 激光束(线宽约 1 MHz, 功率约 80 mW)经一半透半反分束片 BS₁ 分成强度相等的两束激光, 分别从两端反向穿过样品池。样品池($\phi 10 \times 1000 \text{ mm}$)内有一对圆柱形筒状不锈钢电极, 用于对 CO_2 (40 Pa) 与 He (930 Pa) 混合流动气体辉光放电产生 CO^+ 分子离子, 实验中采用两端进气、中间抽出的对称流动方式, 避免差分检测的不对称性。样品池带有水冷外套, 通水以降低放电引起的温升。辉光放电电源由函数发生器、功率放大器、升压变压器几部分构成, 在样品池中产生 30 kHz 高压辉光放电, 放电电流为 300 mA_{p-p} 。另外, 在放电回路中串联一个 1Ω 的电阻, 由示波器取样其压降以监测放电电流。反向穿过样品池的两束激光分别入射到两个相同的 PIN 探测器上, 获得的电信号经一差分放大器放大后, 送锁相放大器检相以获取 CO^+ 的光谱信号。为保证两光路的平衡, 在一光路中插入一连续可调衰减器, 精确调节二路光强平衡。由于采用差分检测技术, 可以很大程度上抑制激光源的幅度涨落噪声, 并且由于两探测器探测到的信号位相反, 使信号在差分放大器中得以加倍^[10]。实验测

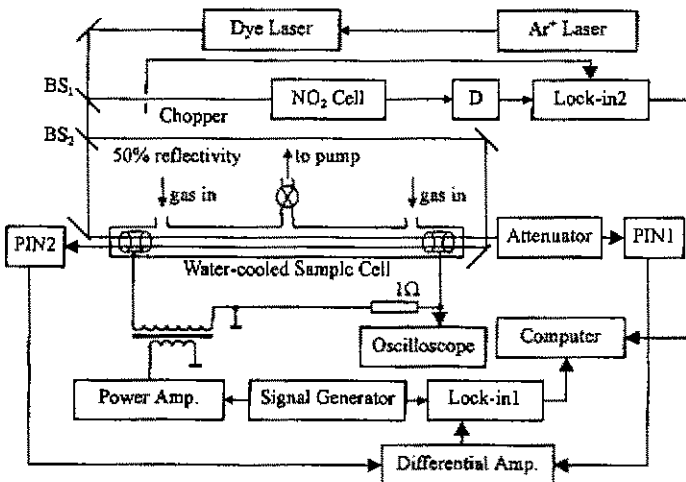


图 1 差分速度调制分子离子激光光谱技术实验方框图

得该差分 VMS 实验系统对分子离子的吸收测量灵敏度在 1s 锁相积分时间上为 1.56×10^{-6} 。整个实验系统由计算机控制并进行数据采集。

此外, BS₁ 分束器取 4% 的激光入射到一个 NO₂ 吸收池, 测得的 NO₂ 吸收谱线作为绝对波长标定, NO₂ 的波长由文献 [12] 给出, 本实验对激光波长的测量绝对精度可优于 0.005 cm^{-1} 。

3 理 论

CO⁺ 分子有一个不配对电子, 属于化学活性很强的开壳层分子离子, 其基态和第一激发态均为二重态 X²Σ⁺ 和 A²Π, 本文所涉及的 (2, 3) 振转带没有涉及微扰相互作用, 因此可以按照常规的处理去分析。

CO⁺ 分子基态 X²Σ⁺ 属于洪德情形 (b)^[10], 电子自旋与核间轴只存在很弱的耦合, 因此, 电子自旋角动量和核转动角动量直接耦合合成总角动量: $J=N+S$ 。由于 CO⁺ 分子有一个未配对电子, 所以它的自旋 $S=1/2$ 与核转动角动量耦合分别构成 $F_1(J=N+1/2)$ 、 $F_2(J=N-1/2)$ 两个子能级。采用 Brown 等人的定义^[14]: 具有 $P \times (-1)^{J+1/2} = +1$ 宇称性的能级称为 e 能级, 反之, 具有 $P \times (-1)^{J+1/2} = -1$ 宇称性的能级称为 f 能级, 其中 P 为能级的正负对称性。

根据我们的测量分辨率, ²Σ⁺ 态的哈密顿量只需包括核转动及其离心畸变、电子自旋与核转动相互作用等三项, 可以表示为^[15]:

$$H(\Sigma^+) = B(r)N^2 - D(r)N^4 + \gamma(r)S \cdot N \quad (1)$$

该算符在洪德情形 (b) 的基矢中是一个对角化的矩阵, 能量值可表示为^[10]:

$$F_1(J) = B_v(J-1/2)(J+1/2) - D_v[(J-1/2)(J+1/2)]^2 + 1/2\gamma_v(J-1/2) \quad (2)$$

$$F_2(J) = B_v(J+1/2)(J+3/2) - D_v[(J+1/2)(J+3/2)]^2 + 1/2\gamma_v(J+3/2) \quad (3)$$

这里, B_v 、 D_v 为转动常数、转动离心修正常数; γ_v 为有效自旋-转动常数。

A²Π 通常属于洪德情形 (a)、情形 (b) 的过渡情形, 在慢转动时, 它接近情形 (a); 在快转动时却逐渐过渡为情形 (b)^[6]。本实验中所测量的 J 值都比较小, 可以用洪德情形 (a)^[10] 描述上态 A²Π。因此, 轨道角动量 L 与电子自旋角动量 S 在核间轴上的投影 Λ 和 Σ 耦合合成电子角动量 Ω, 再与核转动角动量 R 耦合合成总角动量 J。

尽管 CO⁺ 的 A²Π 比较好地属于洪德情形 (a), 但它的哈密顿量仍然很复杂, 并且是非对角化的, 可以表示为^[17, 18]

$$H(\Pi) = B(r)R^2 - D(r)R^4 + A(r)L \cdot S + \gamma(r)N \cdot S \quad (4)$$

采用 Van Vleck 变换^[17], 即可得到非对角化的有效哈密顿量的矩阵元^[19], 其中, $J=R+L+S$
 $=N+S$ 。

$$\langle {}^2\Pi_{1/2}, J, v, \pm | H_{\text{eff}} | {}^2\Pi_{1/2}, J, v, \pm \rangle = T_v - \frac{1}{2} A_v + (B_v - A_{D_v} - D_v)x^2 - D_v x^4 \mp (q_v + \frac{1}{2} p_v)x + D_v \quad (5)$$

$$\langle {}^2\Pi_{3/2}, J, v, \pm | H_{\text{eff}} | {}^2\Pi_{3/2}, J, v, \pm \rangle = T_v + \frac{1}{2} A_v + (B_v + A_{D_v} + 3D_v)(x^2 - 2) - D_v x^4 - 3D_v \quad (6)$$

$$\langle {}^2\Pi_{3/2}, J, v, \pm | H_{\text{eff}} | {}^2\Pi_{1/2}, J, v, \pm \rangle = -[B_v - 2D_v(x^2 - 1) \mp \frac{1}{2} q_v x](x^2 - 1)^{1/2} \quad (7)$$

这里, T_v 为电子振动项的值; A_v 为自旋-轨道相互作用常数; A_{D_v} 为 A_v 的有效离心畸变修正^[17]; p_v 、 q_v 为 Λ 双分裂常数^[17]; $x=J+1/2$; 式 (5)、(7) 中, 右边 \mp 所给出的值分别对应于 e、f 两能级的能量值。解久期方程求得上矩阵的本征值, 即可得到激发态 A²Π 的 F_1 、 F_2 两子能级的值。

对于 ²Π(a) ← ²Σ⁺ 跃迁, 有如下选择定则^[20]:

- + ↔ -, 而 + ↔ +, - ↔ -;
- ΔJ=0, e ↔ f, 而 e ↔ e, f ↔ f;
- ΔJ=±1, e ↔ e, f ↔ f, 而 e ↔ f.

由能级图(见图2)和选择定则可知, 尽管 ²Π 态存在 Λ 双分裂, 并不形成光谱线的双线结构, 而仅仅产生并合亏损^[13]. 因此, 可观测到6个主支, 6个辅支, 共12个跃迁支带.

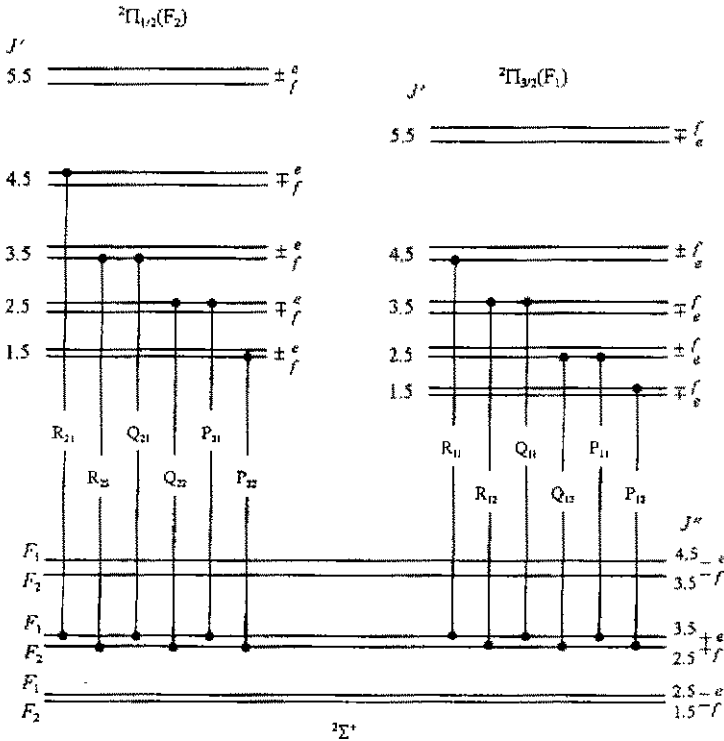


图2 所观察到的CO⁺ 彗尾带系跃迁能级示意图

Fig. 2 Energy level diagram depicting observed transitions in Comet-tail system of CO⁺

4 结果与讨论

本文采用差分速度调制分子离子激光光谱技术测量了16850 ~ 16950 cm⁻¹ 内70余条多普勒受限高分辨谱, 部分测量结果如图3所示. 由于部分支谱线的重叠, 给谱线频率位置的测量带来了较大的测量误差. 图4给出了Q₁₁(9.5)和R₁₁(8.5)重叠谱线的计算机模拟, 并获得谱线中心值的结果.

所测谱线隶属于CO⁺分子彗尾带系(2,3)振转带^[7], 除少数信噪比较差或严重重

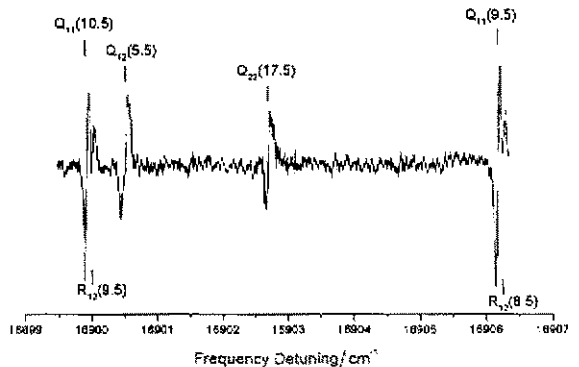


图3 所观察到的CO⁺ 彗尾带系(2,3)带部分转动谱线
Fig. 3 Partial observed rotational spectra of (2,3) band in Comet-tail system of CO⁺

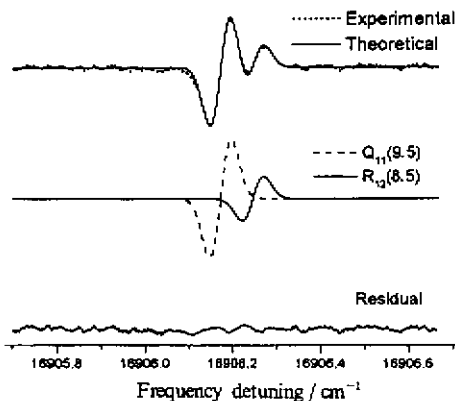


图 4 CO^+ 彗尾带系 (2, 3) 带 $Q_{11}(9,5)$ 和 $R_{12}(8,5)$ 重叠谱线分析示意图

Fig. 4 Simulation of $Q_{11}(9,5)$ and $R_{12}(8,5)$ overlapping rotational lines of (2, 3) band in Comet-tail system of CO^+

叠的谱线外(但其测量误差也优于 0.015 cm^{-1}), 其余谱线测量误差均优于 0.005 cm^{-1} 。本文对所有测量谱线进行了标识, 并在最小二乘意义上拟合得了实验所涉及到的两态分子常数, 总体拟合误差为 0.0078 cm^{-1} , 结果如表 1、表 2 所示。

表 1 拟合得的 CO^+ 基态 ($v''=3$) 分子常数 (cm^{-1})

Table 1 Obtained molecular constants (cm^{-1}) of the CO^+ ground state ($v''=3$)

$T_1' - T_1''$	B_v	$D_v \times 10^6$	$\gamma \times 10^3$
16989.9621(28)	1.910361(19)	6.650(71)	6.06(56)

表 2 拟合得的 CO^+ 第一激发态 ($v'=2$) 分子常数 (cm^{-1})

Table 2 Obtained molecular constants (cm^{-1}) of the CO^+ 1st excited state ($v'=2$)

	B_v	$D_v \times 10^6$	A_v	$A_{0v} \times 10^4$	$p_v \times 10^3$	$q_v \times 10^4$
This work	1.540623(19)	6.622(61)	-121.8989(21)	-1.51(19)	1.281(28)	-5.44(54)
Ref.[4]	1.539502(58)	5.976(71)	-121.7896(25)	-	1.217(18)	-2.44(12)
Ref.[6]	1.540619(28)	6.615(12)	-121.8993(20)	-1.52(19)	1.291(18)	-5.84(74)
Ref.[21]	1.540644(21)	6.645(22)	-121.8965(19)	-1.496(51)	1.195(13)	-2.332(64)

The figure in parentheses represent the standard errors of last two decimals.

CO^+ 基态 $v''=3$ 的常数未见有文献报道, 但依据文献 [4] 所给定的 $v''=0, 1, 2$ 各态的转动常数外推, 可知本文的拟合结果是合理的, 给出的带源(几乎即带头)位置也与早期的发射谱测量结果^[7]一致。表 2 还给出其它各文献有关第一激发态 $v'=2$ 的测量参数, 与本文的结果均比较接近, 说明本文的结果是可靠的。

5 结论

采用差分速度调制分子离子光谱技术, 利用 CO_2 与 He 混合气体交流辉光放电产生 CO^+ , 首次测量了 CO^+ 彗尾带系 (2, 3) 弱振动带 $16850 \sim 16950 \text{ cm}^{-1}$ 内的 70 余条多普勒受限转动谱, 通过能级计算, 标识了所有测量谱线, 并拟合了合理的分子常数, 其中下态 $v''=3$ 的分子常数未见有文献报导。

参 考 文 献

- [1] Merton T R, Johnson R C. *Proc. Roy. Soc.* , 1923, **103**: 343
- [2] Coster D, Brons H H, Bulthuis H. *Z. Phys.* , 1932, **79**: 787
- [3] Rao K N. *Astrophys. J.* , 1950, **111**: 306
- [4] Coxon J A, Foster S C. *J. Mol. Spectrosc.* , 1982, **93**: 117
- [5] Brown R D, Dittman R G, McGilvery D C. *J. Mol. Spectrosc.* , 1984, **104**: 337
- [6] Kuo C -H, Milkman I W, Steimle T C, Moseley J T. *J. Chem. Spectrosc.* , 1986, **85**: 4269
- [7] Pearse R W B, Gaydon A G. *The Identification of Molecular Spectra*, 4th ed. , Chapman and Hall, London, 1976
- [8] Gudeman C S, Begmann M H, Pfaff J, Sakally R J. *Phys. Rev. Lett.* , 1983, **50**: 727
- [9] Nesbitt D J, Petek H, Gudeman C S, Moore C B, Sakally R J. *J. Chem. Phys.* , 1984, **81**: 5281
- [10] Yang Xiaohua (杨晓华), Chen Yangqin (陈扬骏), *et al.* . *Act. Phys. Sinica* (物理学报), 1999, **48**: 834
- [11] Bawendi M G, Rehfuss B D, Oka T. *J. Chem. Phys.* , 1990, **93**: 6200
- [12] Uehara K, Sarada H. *High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559-597nm*, Spring Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984
- [13] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950
- [14] Brown J M, Hougen J T, *et al.* . *J. Mol. Spectrosc.* , 1975, **55**: 500
- [15] Miller T A, Suzuki T, Hirota E. *J. Chem. Phys.* , 1984, **80**: 4671
- [16] Brown R D, Dittman R G, McGilvery D C, Godfrey P D. *J. Mol. Spectrosc.* , 1983, **101**: 61
- [17] Zare R N, Schmeltekopf A L, Harrop W J, Albritton D L. *J. Mol. Spectrosc.* , 1973, **46**: 37
- [18] Saenger K L, Zare R N, Mathews C W. *J. Mol. Spectrosc.* , 1976, **61**: 216
- [19] Radursky M B, Saykally R J. *J. Chem. Phys.* , 1987, **87**: 898
- [20] Gong Tianlin (龚天林), Chen Yangqin (陈扬骏), *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 153
- [21] Bembenek Z, Domin U, Kepa R, *et al.* . *J. Mol. Spectrosc.* , 1994, **165**: 205

Study on the Rotational Spectra of the Weak Band (2, 3) in the Comet-tail System ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$) of CO^+ Using Velocity-Modulation Laser Spectroscopy*

Yang Xiaohua, Chen Yangqin**, Cai Peipei, Wang Rongjun, Lu Jingjing

(Department of Physics, East China Normal University, Laboratory for
Quantum Optics, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract Using differential velocity-modulation spectroscopic technique, the Doppler-limited rotational absorption spectra of the weak band (2, 3) in the Comet-tail system ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$) of CO^+ were measured. The assignment was made for all the observed spectra. Furthermore the effective molecular constants of the states involved in the transition were obtained, and the constants of the lower state $v''=3$ were reported for first time as to our knowledge. The absorption sensitivity of the experimental system was measured to be 1.56×10^{-6} under the 1 s lock-in amplifier integration time.

Key words Velocity-modulation, CO^+ , Molecular constant

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19974011) and the National Key Laboratory of MRAMP(No. 991516).

** To whom correspondence should be addressed. E-mail: yqchen@public1.sta.net.cn