

N_2^+ 分子离子的 $B^2 \Sigma_u^+$ 、 $A^2 \Pi_u$ 和 $X^2 \Sigma_g^+$ 电子态光谱研究*

吴升海, 刘煜炎, 吴玲, 许朝雄, 杨晓华, 郭迎春, 陶淑芬**, 陈扬骏***

(华东师范大学物理系光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘要: 采用光外差-磁旋转-速度调制吸收光谱技术, 在可见光波段范围 $1680017573 \text{ cm}^{-1}$, 对 N_2^+ 的 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(12, 6)(11, 5)(7, 2)$ 带和 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+(1, 5)$ 带进行了测量和分析, 推导了双原子分子振转能级在受到微扰作用时的有效哈密顿量形式, 并分析了 N_2^+ 的 $A^2 \Pi_u - B^2 \Sigma_u^+$ 之间存在的微扰相互作用, 通过与实验数据的拟合得到了精确的电子态微扰常数 ξ_e 、 η_e .

关键词: N_2^+ 分子离子; 光外差-磁旋转-速度调制; 电子态光谱

中图分类号: O561 文献标识码: A

1 引言

N_2^+ 是非常重要的分子离子, 它广泛地存在于地球大气的电离层、星际空间、等离子体放电过程中, 同时在化学反应动力学、生物化学反应过程中扮演着重要的角色. 早在 1924 年, Fasbender 在天文观测中观测到了 N_2^+ 谱线, 后来 Herzberg 将其标识为 N_2^+ 第一负带 ($B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$). 1950 年, Meinel 在极光中首次观测到了 N_2^+ 的 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+$ (Meinel 带系) 的发射谱. 由于当时仪器的分辨率非常低, 再加上 N_2^+ 谱线的复杂特性, 因此, 对自旋分裂能级标识非常含糊, 使得光谱学家们对这两个带系, 尤其是 Meinel 带系的振转分析精确度很差. 直到 1978 年, Dick 等人采用空心阴极摄谱仪才精确地测量了 N_2^+ 第一负带 ($B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$) 的各振动带的转动光谱, 之后他们又结合前人的谱线数据, 研究了 N_2^+ 第一负带的微扰, 系统地获得了态 $B^2 \Sigma_u^+$ 、 $A^2 \Pi_u$ 及基态 $X^2 \Sigma_g^+$ 的分子常数, 但 $A^2 \Pi_u$ 态的分子常数还是非常粗糙的. 1984 年, Miller 等人采用激光诱导荧光光谱技术测量了 Meinel 带系的 (4, 0) 带, 精度可达 $10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [1], 给出了 $A^2 \Pi_u$ 态 $v = 04$ 的五个振动态

的分子常数和 $A^2 \Pi_u$ 、 $X^2 \Sigma_g^+$ 两个电子态的平衡常数.

20 世纪 80 年代以前, 对 N_2^+ 的研究相当有限, 基本上没有可见光波段的光谱数据. 这主要是由于当时无法对分子离子进行选择性的测量, 本来生成浓度就比中性分子低 46 个数量级的分子离子, 它的谱线还会受到同波段的中性分子谱线的干扰. 因此, 对分子离子谱线的测量总是局限于较强的跃迁波段. 1983 年, Gudeman 等发展了对分子离子具有选择性测量的光谱技术—速度调制光谱技术 (Velocity Modulation Spectroscopy, 简称 VMS) [2], 使得 N_2^+ Meinel 带系的研究扩展到了可见和紫外波段.

尽管如此, 对 Meinel 带系在可见光波段的光谱测量还是相当困难, 这主要是由于以下几个因素: Meinel 带系与第一负带谱线在可见光波段有重叠, $B^2 \Sigma_u^+$ 、 $A^2 \Pi_u$ 两个电子态的振动能级之间还有微扰存在, 谱线的测量灵敏度还会受到放电辉光的相干背景噪声的影响. 在可见光波段对 N_2^+ 进行了测量的有 Cramb 的 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(6, 1)(13, 6)$ 带 [3], Lindgren 的 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(8, 3)$ [4], (11, 5) 带和 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+(1, 5)$ 带 [5], Al-Khalili 的 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(12, 6)$ [6], (15, 8) [7] 带. 尽管 N_2^+ Meinel 带系在可见

* 国家自然科学基金、波谱学和原子分子物理国家实验室资助项目以及上海市重点学科资助项目.

** 访问学者, 曲靖师范学院物理系讲师. *** 通讯联系人, 传真: 021-62232453, E-mail: yqchen@public1.sta.net.cn

收稿日期: 2001-11-19; 修回日期: 2002-06-10.

光波段的各个振动跃迁带都已基本观测到,可是由于信噪比不高使得谱线数据仍然不完善.如 Al-Khalili 在测量(15,8)带时,虽然观测到了(7,2)带的高 J 值($12.5 \leq J \leq 28.5$)谱线,但谱线数据太少而没能进行振转分析.(15,8)带只观测到了 4 个支 13 根谱线.(11,5)(12,6)带中的 P 支和 R_{21} 支的谱线数据也都偏少.

2001 年,吴升海和刘煜炎等人采用一种改进的速度调制光谱技术—光外差-磁旋转-速度调制光谱技术(Optical Heterodyne Magnetic Rotation enhanced Velocity Modulation Spectroscopy,简称 OH-MR-VMS)^[8,9],在可见光波段($1680017573 \text{ cm}^{-1}$)对 N_2^+ 激光吸收谱进行了详细的测量与分析,初步的结果以 Note 形式发表.本文将给出 N_2^+ 光谱分析过程中所采用的振转能级有效哈密顿量的具体形式,它包括了电子态微扰相互作用,并依据实验数据分析了 $A^2\Pi_u B^2\Sigma_u^+$ 之间所存在的微扰作用,给出电子态微扰常数.

2 实验

实验中所采用的光外差-磁旋转-速度调制光谱技术是光外差光谱技术、磁旋转光谱技术与速度调制光谱技术三者的结合,不仅保留了对离子分子的选择性测量和对中性分子光谱抑制的特点,而且有效地消除激光幅度涨落噪声和放电辉光对信号的干扰影响,进一步提高了对分子离子吸收谱的测量灵敏度.

详细的实验装置见文献[10].本实验的光源是采用单模运行的 Coherent 899-29 环行染料激光器,由 Verdi 10 型半导体激光泵浦的 Nd:YVO₄ 激光系统作为染料激光的泵浦源.染料激光的单模输出功率通常在 300 mW 以上,该激光系统具有大范围自动扫描、精确的波长测量和数据自动记录的功能.采用碘吸收池作为标准频率参考,同步记录碘分子吸收谱,用来校正染料激光的绝对波长,其相对精度优于 0.001 cm^{-1} ,绝对精确度优于 0.007 cm^{-1} [11].

N_2^+ 是由 N_2 (6 Pa)和 He (530 Pa)混合流动气体在样品池中放电生成,由抽速为 4 L/s 的机械泵连续抽运.为了实现速度调制,采用频率为 37 kHz 的交流放电,放电电流的峰值为 300 mA.样品池置于 40 mT 的纵向直流磁场中,两端的格兰棱镜偏振方向接近于正交,实现磁旋转光谱的测量.激光束先经过电光晶体调制器在 500 MHz 上进行频率调制,被调制

的激光束通过样品池聚焦于雪崩光电二极管探测器(APD)上,探测器内置 500 MHz 的选频前置放大器,可以对 500 MHz 拍频信号进行探测,同时对放电干扰噪声(37 kHz)进行抑制.放大器输出电信号由双平衡混频器(DBM)在 500 MHz 频率下进行解调来获得光外差信号.DBM 的输出再由锁相放大器在 37 kHz 的放电频率上进行检相,最后由计算机记录和处理信号.锁相放大器的时间常数为 300 ms,激光频率的自动扫描速度为 $0.05 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$,此时信噪比最优.整个实验装置的最小相对吸收度^[12]

$$\Delta\delta_{\min} \approx 2.9 \times 10^{-10} \text{ [10]} \quad (1)$$

3 理论推导

N_2^+ 是同核双原子分子离子, $X^2\Sigma_g^+$ 、 $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 是能级最低的三个电子态,存在的电子跃迁是 $A^2\Pi_u \leftrightarrow X^2\Sigma_g^+$ 和 $B^2\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^2\Sigma_g^+$ 所涉及到的能级如图 1 所示.自旋双分裂的两个能级分别用 F_1 和 F_2 标识,其中 F_1 对应于($J = N + \frac{1}{2}$), F_2 对应于($J = N - \frac{1}{2}$). $^2\Pi_u$ 态的电子自旋双分裂是由电子的自旋-轨道耦合产生的,且能级发生反转,即 $F_1(^2\Pi_{3/2})$ 的能量值在 $F_2(^2\Pi_{1/2})$ 之下.由于 Λ 双分裂, $^2\Pi_u$ 态的每一个 J 值又分裂为两个宇称相反的子能级.根据 Brown 的定义^[13],对于半整数 J 值,总宇称符合 $(-1)^{J-1/2}$ 的能级为 e 宇称, $-(-1)^{J-1/2}$ 为 f 宇称.为了保持一致, $^2\Sigma^+$ 态也采用了同样的宇称标识方法.这样一来 F_1 能级对应于 e 宇称, F_2 能级对应于 f 宇称.

$^2\Sigma^+$ 态属于洪德情形 b 耦合,这个电子态的有效哈密顿量包含除转动以外的电子振动能量项、核转动项、离心畸变修正项和自旋-转动相互作用项^[14]:

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

在洪德情形 b 的基矢 $|JNS\rangle$ 中对角化后得到的本征值如下:

$$F_1(N) = T_v + B_v N(N+1) - D_v [N(N+1)]^2 + \frac{1}{2} \gamma_v N \quad (3a)$$

$$F_2(N) = T_v + B_v N(N+1) - D_v [N(N+1)]^2 - \frac{1}{2} \gamma_v (N+1) \quad (3b)$$

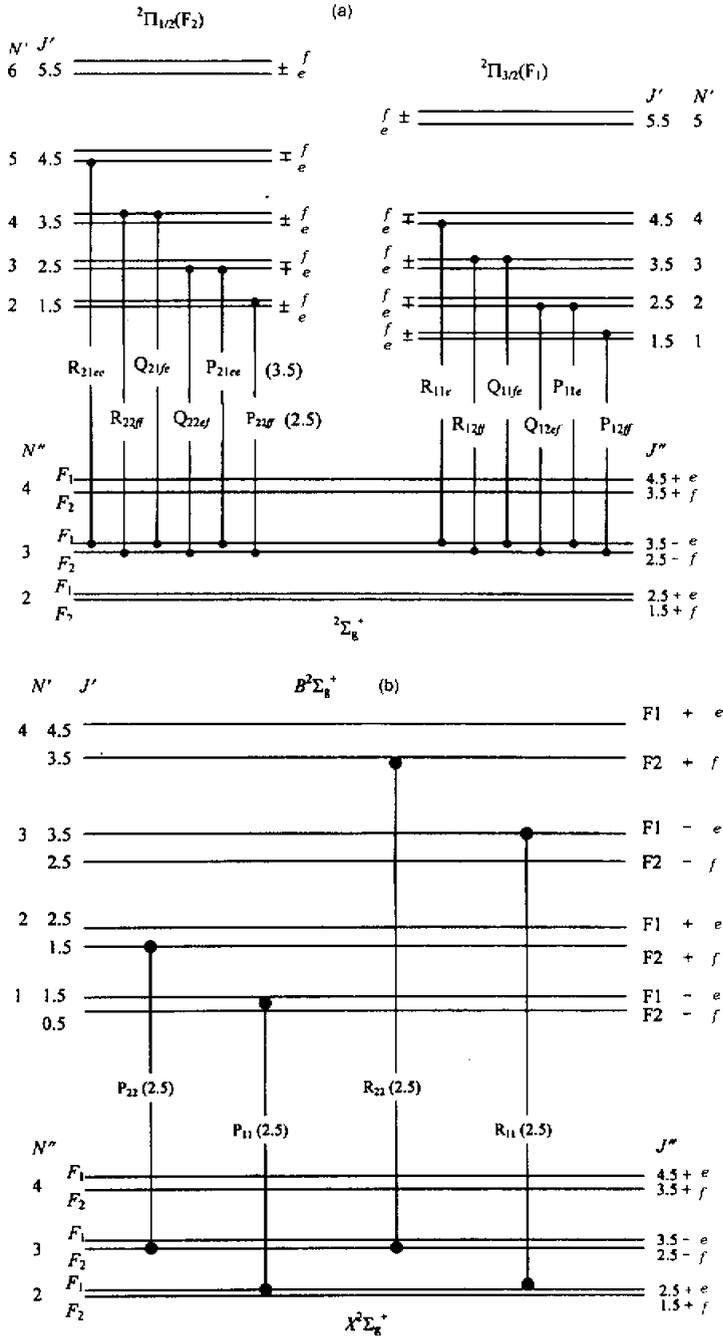


图 1 (a) N_2^+ Menel 带系($A \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma_g^+$)跃迁能级示意图

(b) N_2^+ 第一负带系($B \ ^2\Sigma_u^+ - X \ ^2\Sigma_g^+$)跃迁能级示意图

Fig.1 (a) Energy levels of Menel transition system($A \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma_g^+$) of N_2^+

(b) Energy levels of the first negative band($B \ ^2\Sigma_u^+ - X \ ^2\Sigma_g^+$) of N_2^+

在计算机程序中为了方便,通常根据 F_1 、 F_2 能级 N 与 J 的对应关系把 N 值换成 J 值. 因此可以得到下面的能量表达式:

$$E(^2\Sigma^+) = T_v + B_v x(x \mp 1) - D_v x^2(x \mp 1) \pm 0.5\gamma_v(x \mp 1) \quad (4)$$

式中, $x = J + 0.5$, 脚标 v 为属于第 v 个振动能级的常数, 上下符号分别对应于 e 、 f 能级.

$^2\Pi_u$ 态在 J 值比较小的情况下属于洪德情形(a)耦合, 它的有效哈密顿量包括除转动以外的电子振动能量项、核转动项、自旋-转动相互作用项、自旋-轨道相互作用项^[5]:

$$H(^2\Pi_u) = T(r) + B(r)\mathbf{R}^2 + \chi(r)\mathbf{N} \cdot \mathbf{S} + A(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (5)$$

用 $\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}$ 代替 \mathbf{R} 以及 $\mathbf{J} - \mathbf{S}$ 代替 \mathbf{N} 就可以得到:

$$H(^2\Pi_u) = T(r) + B(r)[\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \mathbf{S}^2 - S_z^2] + B(r)[J_+ S_- + J_- S_+ + J_+ L_- + J_- L_+ + L_+ S_- + L_- S_+] + \chi(r)[\mathbf{J} - \mathbf{S}] \cdot \mathbf{S} + A(r)[L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)] \quad (6)$$

式中含有 L_{\pm} 的项将对波矢 $|\Lambda\rangle$ 有升降作用, Λ 双分裂是由由此而来的, 它可以被认为是破坏了 Π 态分子轴对称性的结果. 为了研究这种微扰机制, 把算符中导致 Λ 双分裂的项独立成 Λ 双分裂项^[4]:

$$H_{\Lambda} = \frac{1}{2}[A(r) + 2B(r)][L_+ S_- + L_- S_+] - B(r)[J_+ L_- + J_- L_+] \quad (7)$$

上式在原基矢 $|J\Omega M_J\rangle |S\Sigma\rangle |nv\Lambda\rangle$ 下的非零矩阵元有:

$$J\Omega, S\Sigma \mp 1, n'v'\Lambda \pm 1 | H_{\Lambda} | J\Omega, S\Sigma, nv\Lambda = \sqrt{[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]} \times n'\Lambda \pm 1 | L_{\pm} B(r) \mp \frac{1}{2}A(r) | n\Lambda \quad (8a)$$

$$J\Omega \pm 1, S\Sigma, n'v'\Lambda \pm 1 | H_{\Lambda} | J\Omega, S\Sigma, nv\Lambda = -\sqrt{[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]} \times n'\Lambda \pm 1 | L_{\pm} B(r) | n\Lambda \quad (8b)$$

为了简化计算, 选择对称基矢取代原基矢, 新的基矢是原基矢的线性组合, 即:

$$|^2|\Lambda|^s, J, v, e/f = \frac{\sqrt{2}}{2} [|J\Omega S \Sigma nv\Lambda \pm | J - \Omega S - \Sigma nv - \Lambda |] \quad (9)$$

如果只考虑 $^2\Sigma^+$ 和 $^2\Pi_u$ 两个态, 即 Λ 取 0 和 1, 那么 H_{Λ} 在新基矢下的非零矩阵元可以写成:

$$^2\Pi_{1/2}, J, v', e/f | H_{\Lambda} | ^2\Sigma_{1/2}, J, v, e/f = \frac{1}{2} AL_+ + BL_+ \mp BL_+ x \quad (10a)$$

$$^2\Pi_{3/2}, J, v', e/f | H_{\Lambda} | ^2\Sigma_{1/2}, J, v, e/f = BL_+ \sqrt{x^2 - 1} \quad (10b)$$

$$^2\Pi_{1/2}, J, v', e/f | H_{\Lambda} | ^2\Pi_{1/2}, J, v, e/f = o_v^* + \frac{1}{2}(p_v^* + q_v^*) \mp \frac{1}{2}q_v^* x^2 \mp (q_v + \frac{1}{2}p_v)x \quad (11a)$$

$$^2\Pi_{3/2}, J, v', e/f | H_{\Lambda} | ^2\Pi_{3/2}, J, v, e/f = \frac{1}{2}q_v^*(x^2 - 1) \quad (11b)$$

$$^2\Pi_{3/2}, J, v', e/f | H_{\Lambda} | ^2\Pi_{1/2}, J, v, e/f = -\frac{1}{4}p_v^* - \frac{1}{2}q_v^* \mp \frac{1}{2}q_v x \sqrt{x^2 - 1} \quad (11c)$$

式中

$$AL_+ \equiv \Lambda = 1, v' | L_+ A(r) | \Lambda = 0, v = ^2\Pi, v' | L_+ A(r) | ^2\Sigma, v$$

$$BL_+ \equiv \Lambda = 1, v' | L_+ B(r) | \Lambda = 0, v = ^2\Pi, v' | L_+ B(r) | ^2\Sigma, v$$

$$o_v^* = -\frac{1}{4} \sum_{v, \Sigma_i} \frac{AL_+^2}{E_{\Sigma_i} - E_{\Pi}}$$

$$p_v^* = -2 \sum_{v, \Sigma_i} \frac{AL_+ BL_+}{E_{\Sigma_i} - E_{\Pi}}$$

$$q_v^* = -2 \sum_{v, \Sigma_i} \frac{BL_+^2}{E_{\Sigma_i} - E_{\Pi}}$$

$$p_v = -2 \sum_{v, \Sigma_i} \frac{(-1)^s AL_+ BL_+}{E_{\Sigma_i} - E_{\Pi}}$$

$$q_v = -2 \sum_{v, \Sigma_i} \frac{(-1)^s BL_+^2}{E_{\Sigma_i} - E_{\Pi}}$$

式(10)是描述 $^2\Sigma^+(v)$ 和 $^2\Pi_u(v')$ 态相互作用的微扰矩阵元, 式(11)则是描述 Λ 双分裂的矩阵元. 在(11)式 p_v 和 q_v 的定义式中, s 取 0 和 1 分别对应于 Σ^+ 和 Σ^- 态; p_v 和 q_v 则是 Λ 双分裂常数, 决定着 e 、 f 能级的分裂间距. 另外 o_v^* 、 p_v^* 和 q_v^* 这三个常数与核转动常数 B_v 、自旋-转动相互作用常数 A_v 、自旋-轨道相互作用常数 γ_v 的相关性较强^[1] 而无法具体确定, 因此, 在使用实验数据进行最小二乘法来拟合分子常数的时候, 通常把若干个强相关的分子常数线性组合成一个新的分子常数, 即使用有效分子常数进行拟合, 有效分子常数的物理意义有时会略有改变.

当 $^2\Sigma^+(v)$ 和 $^2\Pi_u(v')$ 两个态的能级比较接近的时候, 通过 Van Vleck 变换得到的微扰常数 p_v 、 q_v 就无法准确地反映出能级偏移, 此时就要扩展哈密顿量矩阵元的维数, 定义 AL_+ 和 BL_+ 为微扰常数. 即式(10)中所示的非对角矩阵元在这个时候

对整个矩阵的本征值有着不可忽略的影响,从而使光谱谱线的位置、强度出现反常,即微扰现象。

式(10)和式(11)只给出了 Λ 双分裂的项在对称基矢 $|^2 \Lambda|^S J, v, e/f$ ($\Lambda = 0, 1$) 中的矩阵元, 定义能量算符

$$H = \begin{cases} H^2(\Pi_u) & (\text{洪德情形 a}) \\ H^2(\Sigma^+) & (\text{洪德情形 b}) \end{cases} \quad (12)$$

并选择对称基矢 $|^2 \Lambda|^S J, v, e/f$ ($\Lambda = 0, 1$), 引入有效分子常数 T_v 、 A_v 、 B_v 、 D_v 、 $A_{D_v}^{[15]}$ 和 p_v 的高阶项 p_{vJ} , 则可得到双原子分子 Π 和 Σ 态振转能级的有效哈密顿矩阵元, 其中包含:

$$\begin{aligned} & \langle \Pi_{1/2}, J, v', e/f | H | \Pi_{1/2}, J, v, e/f \rangle \\ &= T_v^\Pi - \frac{1}{2} A_v^\Pi + D_v^\Pi + (B_v^\Pi - \frac{1}{2} A_{D_v}^\Pi - D_v^\Pi) x^2 \\ & - D_v^\Pi x^4 + \frac{1}{2} [p_v + p_{vJ}(x^2 - 1) + 2q_v] x \quad (13a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Pi_{3/2}, J, v', e/f | H | \Pi_{3/2}, J, v, e/f \rangle \\ &= T_v^\Pi + A_v^\Pi - 3D_v^\Pi + (B_v^\Pi + \frac{1}{2} A_{D_v}^\Pi + \\ & 3D_v^\Pi)(x^2 - 2) - D_v^\Pi x^4 \quad (13b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Sigma^+, J, v', e/f | H | \Sigma^+, J, v, e/f \rangle \\ &= T_v^\Sigma + B_v^\Sigma(x \mp 1) - \\ & D_v^\Sigma x^2(x \mp 1)^2 \pm \frac{1}{2} \gamma_v(x \mp 1) \quad (13c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Pi_{3/2}, J, v', e/f | H | \Pi_{1/2}, J, v, e/f \rangle \\ &= -[B_v^\Pi - 2D_v^\Pi(x^2 - 1) \mp \\ & \frac{1}{2} q_v x] \sqrt{x^2 - 1} \quad (13d) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Pi_{1/2}, J, v', e/f | H | \Sigma_{1/2}, J, v, e/f \rangle \\ &= \frac{1}{2} AL_+ + BL_+ \mp BL_+ x \quad (13e) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Pi_{3/2}, J, v', e/f | H | \Sigma_{1/2}, J, v, e/f \rangle \\ &= BL_+ \sqrt{x^2 - 1} \quad (13f) \end{aligned}$$

式中, 分子常数的上标表明其所属的电子态; 下标 v 、 J 则分别表明该分子常数与振动能级和转动能级相关。 AL_+ 和 BL_+ 是不同电子态中某两个振动能级间的微扰常数, 在有强微扰作用时对谱线数据进行拟合才使用它们。 p_{vJ} 是 p_v 的高阶项, 在有弱微扰作用的情况下引入它可以使计算结果更加准确。 式中虽然引入了有效分子常数, 但依然代表着原来的物理概念。 譬如 T_v 虽然在数值上等于振动能级的能量值加上高阶小项, 即 $T_v = T(r) + O(r)$, 此高阶小项包含了振动能级之间微扰的结果和振动能级与转动能级偶合作用的结果, 但由于 $O(r) \ll T(r)$,

因此, 高阶小项对 T_v 的物理意义影响不大, T_v 在物理意义上依然表示电子振动能级的能量值。

Kronig 给出了微扰选则^[16], 只有当两个比较接近的能级满足如下条件时才会产生微扰现象:

- (1) $\Delta J = 0$
- (2) $\Delta S = 0$
- (3) $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
- (4) $+\leftrightarrow+, -\leftrightarrow-$
- (5) 对于同核原子 $s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a$

此外, 不同电子态的两个振动态波函数的重叠积分越大则微扰作用越强, 类似于 Franck-Condon 原理。 也就是说, 发生微扰的另外一个条件就是两个态波函数的重叠积分不能为零。

在本文使用的计算机程序中, 是通过矩阵元(13)式进行对角化得到本征值和本征矢, 并根据本征矢确定本征值的归属, 从而得到各个态的能级值。 在强微扰作用可以忽略的情况下, 依然可以使用矩阵元(13)式计算能级, 只是此时应将微扰常数 AL_+ 和 BL_+ 置零, 并在数据拟合过程中将它们锁定。

4 谱带分析

在可见光波段 $16800 \sim 17573 \text{ cm}^{-1}$, 共观察到了 1061 条谱线, 分别归属于 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(12, 6)$ (11.5)(7.2) 和 (15.8) 带各 232、216、236 和 13 条谱线, 以及 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+(0.4)$ 和 (1.5) 带各 42 和 47 条谱线。 除了 (0.4) 带和 (15.8) 带以外, 我们对其他各带都进行了振转分析^[8,9]。(7.2) 带谱线位置的初步预测是根据 Al-Khalili 等的 $T_{v'v''}^{[17]}$ 以及 Collet 等的 (4.2) 带、(7.4) 带给出的上态 $v' = 7$ 和下态 $v'' = 2^{[17]}$ 的分子常数计算而得的, 最后经过反复拟合得到正确的标识和精确的分子常数。 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ 的 (0.4) 带^[18] 与 (7.2) 带在同一个波段, 其跃迁强度很弱, 多数谱线被淹没, 因此, 只给出了标识而没有进行振转分析。 $A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+$ 的 (15.8) 带也属于弱跃迁谱带, 多数与 (11.5) 的强线重叠, 其谱线中心频率的精确度不高, 目前还没有进行振转分析。(12, 6)(11.5) 带和 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ 的 (1.5) 带的谱线数据的信噪比很高, 图 2 给出了部分谱线。 标识出的 800 多条谱线中 J 值最高到 26.5, 这是由于磁旋转光谱技术对低 J 量子数的选择特性, 减少了谱线的重叠程度, 方便了谱线的标识。 本文对所有谱线按中心频率排序制成了谱表。 虽然其中有近 200 条谱线没能进行标识, 但可以肯定是 N_2^+ 的谱线。 谱表可直

接向本文作者索要.

分子常数都同时列出, 以便比较. 表 2 中的 $A_{Dv'}(v' = 7)^{241}$ 与另外两个数据有较大的差异, 是由于它的哈密顿矩阵元中 $A_{Dv'}(v' = 7)$ 前少常数 $1/2$.

表 13 总结了目前的文献中 $X^2\Sigma_g^+$ 、 $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 三个电子态较精确的分子常数. 大部分文献的

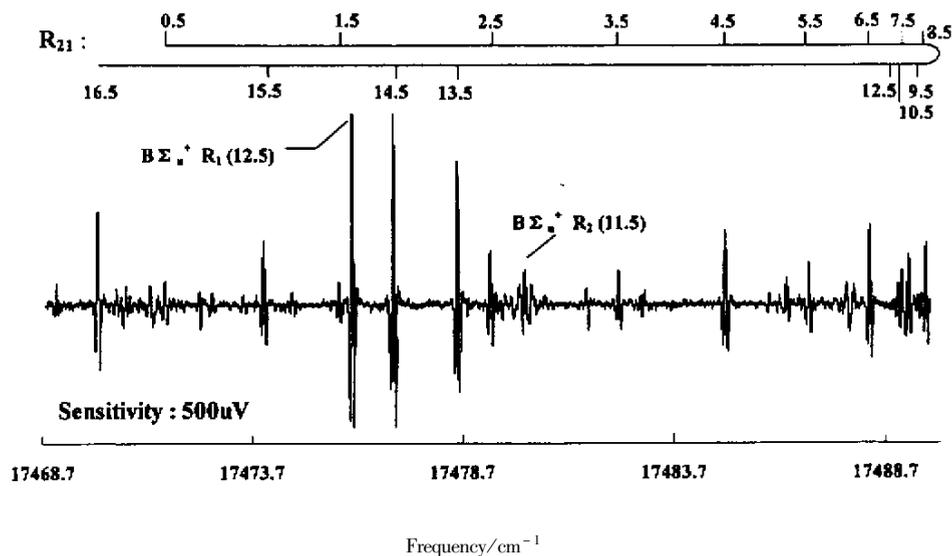


图 2 $N_2^+ A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+(11, 5)$ 带 R_{21} 支部分谱线, 带头 $17489.6597\text{ cm}^{-1}$

Fig. 2 Partial spectra of the (11, 5) band R_{21} branch of the $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ system of N_2^+ with band origin at $17489.6597\text{ cm}^{-1}$

表 1 $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 态各振动态分子常数 (cm^{-1})

Table 1 Molecular constants of $X^2\Sigma_g^+$ state of N_2^+ (cm^{-1})

| v'' | $B_{v''}$ | $D_{v''} \times 10^6$ | $\gamma_{v''} \times 10^3$ | Ref. | v'' | $B_{v''}$ | $D_{v''} \times 10^6$ | $\gamma_{v''} \times 10^3$ | Ref. |
|-------|-------------|-----------------------|----------------------------|------|-------|-------------|-----------------------|----------------------------|------|
| 0 | 1.922366 | 5.94 | 9.32 | [17] | 4 | 1.84560(37) | 6.16(47) | 9.98(11) | [17] |
| | 1.92231(9) | 5.91(1) | 9.18(11) | [22] | | 1.84552(10) | 6.08(2) | 9.04(13) | [22] |
| | 1.92232(33) | 5.89(96) | 9.10(56) | [1] | | 1.84547(43) | 5.92(82) | 9.24(79) | [15] |
| 1 | 1.90330(20) | 5.90(21) | 9.15(43) | [17] | | 1.84544(21) | 5.94(27) | 9.18(47) | [9] |
| | 1.90338(9) | 5.95(1) | 9.20(12) | [22] | 5 | 1.82585(32) | 6.11(42) | 9.12(61) | [17] |
| | 1.90335(29) | 5.90(48) | 8.6(22) | [1] | | 1.82585(2) | 6.12(5) | 8.99(16) | [22] |
| 2 | 1.88422(15) | 5.90(38) | 9.3(12) | [17] | | 1.82576(63) | 6.0(19) | 8.88(90) | [5] |
| | 1.88426(9) | 5.99(1) | 9.14(12) | [22] | | 1.82579(14) | 5.99(23) | 8.92(34) | [8] |
| | 1.88420(24) | 5.91(41) | 8.5(19) | [1] | 6 | 1.80586(99) | 6.0(37) | 8.9(13) | [6] |
| | 1.88423(22) | 5.90(35) | 9.46(59) | [9] | | 1.8055(10) | 6.7(25) | 7.45 | [25] |
| 3 | 1.86498(10) | 6.03(1) | 9.1(13) | [22] | | 1.80599(16) | 6.17(8) | 8.95(19) | [22] |
| | 1.86501(41) | 6.03(68) | 9.25(73) | [23] | | 1.80588(20) | 6.10(33) | 8.97(38) | [8] |
| | 1.86497(20) | 6.01(31) | 9.20(39) | [24] | 7 | 1.78588(32) | 6.20(20) | 9.15(27) | [22] |

表 2 N_2^+ $A^2\Pi_u$ 态各振动态分子常数 (cm^{-1})
Table 2 Molecular constants of $A^2\Pi_u$ state of N_2^+ (cm^{-1})

| v' | $B_{v'}$ | $D_{v'} \times 10^6$ | $A_{v'}$ | $A_{D_{v'}} \times 10^4$ | $p_{v'} \times 10^3$ | $p_j \times 10^6$ | $q_{v'} \times 10^4$ | Ref. |
|------|---------------|----------------------|---------------|--------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|------|
| 0 | 1.73476(4) | 5.72(6) | -74.631(7) | -1.3(4) | 4.8(5) | | 2.9(3) | [19] |
| | 1.73495(39) | 5.79(69) | -74.6284(67) | -0.81(30) | 4.00(59) | | -2.84(28) | [1] |
| 1 | 1.71604(4) | 5.87(7) | -74.628(7) | -1.4(5) | 3.8(7) | | 2.5(4) | [19] |
| | 1.71625(36) | 5.95(64) | -74.6268(68) | -1.25(36) | 3.24(64) | | -2.33(38) | [1] |
| 2 | 1.6973673(17) | 5.9319(14) | -74.6366(73) | -0.60(18) | 5.017(44) | | -3.33(13) | [17] |
| | 1.697305(19) | 5.83(31) | -74.6214(41) | -1.00(14) | 4.87(27) | | -3.08(11) | [1] |
| 3 | 1.678321(21) | 5.882(22) | -74.64533(88) | -0.704(34) | 5.487(57) | | -3.607(23) | [17] |
| | 1.678385(28) | 5.89(45) | -74.5895(58) | -1.71(20) | 5.31(39) | | -3.83(17) | [1] |
| 4 | 1.659380(31) | 5.947(83) | -74.61103(84) | -1.065(59) | 5.891(84) | | -3.969(79) | [1] |
| 5 | 1.63998(4) | 5.62(8) | -74.608(7) | | 3.4(6) | | 1.5(3) | [19] |
| | 1.640358(12) | 5.931(78) | -74.6068(22) | -0.991(21) | 6.39(23) | | -3.94(33) | [26] |
| 6 | 1.620900(23) | 5.579(65) | -74.6004(17) | 2.02 | 5.44(27) | | 3.94(29) | [25] |
| | 1.621161(20) | 6.004(29) | -74.58373(66) | -0.965(33) | 7.161(61) | | -4.457(31) | [24] |
| 7 | 1.60205(36) | 6.230(46) | -74.5602(13) | -1.191(59) | 8.210(99) | | -4.695(43) | [17] |
| | 1.601978(40) | 6.079(62) | -74.5641(13) | -0.5564(32) | 7.99(13) | | -4.772(77) | [23] |
| | 1.60186(20) | 5.940(25) | -74.55939(76) | -1.19(34) | 7.854(64) | | -4.771(31) | [9] |
| 8 | 1.582612(30) | 6.068(38) | -74.5371(11) | -1.204(46) | 9.30(10) | | -5.324(46) | [17] |
| | 1.582650(72) | 6.08(13) | -74.535(13) | -1.304(60) | 9.98(19) | -1.89(54) | -5.435(74) | [4] |
| 9 | 1.5631780(73) | 5.992(12) | -74.497(14) | -1.840(59) | 1.279(20) | -2.55(50) | -6.348(64) | [5] |
| 10 | 1.5430(2) | | -75.51(8) | | | | | [19] |
| 11 | 1.524119(16) | 6.035(33) | -74.4178(25) | -1.62(13) | 11.03(39) | -2.62(16) | -2.51(48) | [5] |
| | 1.524164(13) | 6.028(20) | -74.41781(60) | -1.193(28) | 12.448(97) | -0.62(33) | -6.490(38) | [8] |
| 12 | 1.50537(28) | 6.142(72) | -74.3462(34) | -2.70(20) | 21.55(58) | -11.1(21) | -8.88(27) | [6] |
| | 1.50529(19) | 6.209(28) | -74.34532(65) | -2.547(36) | 22.03(10) | -11.43(33) | -9.241(51) | [8] |
| 13 | 1.48323(5) | | 75.1(2) | | | | | [19] |
| | 1.484333(94) | 5.97(21) | -74.3443(21) | 0 | 10.39(27) | | -4.09(33) | [3] |
| 14 | 1.46454(7) | | -74.90(5) | | | | | [12] |
| 15 | 1.4440(19) | 6.69(57) | -74.7462(69) | -1 | 83.37(97) | | -1.35(81) | [7] |

5 微扰分析及电子态微扰常数的计算

Meinel 带系(12,6)带的上能级 $A^2\Pi_u$ $v=12$ 与 $B^2\Sigma_u^+$ 态能级 $v=1$ 在 $J=50$ 处有强微扰^[19],但在我们的实验中谱线数据的 J 值都小于 25,没有观察到明显的微扰现象,因此,在这个带的分子常数拟合中,将微扰常数 AL_+ 和 BL_+ 置零并锁定.最后的拟合结果和实验还是吻合的非常好,标准偏差为 0.0026 cm^{-1} .从表 2 可以看出这个带的 p_v 和 q_v 常数比其他带都大 1 倍以上,尤其是 p_v 的高阶项 p_{vj} 常数高

出近一个数量级,这说明弱微扰作用的存在.

$A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+(11,5)$ 带和 $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+(1,5)$ 带同属一个波段,具有共同的跃迁下态,且它们的上态又存在强微扰作用.两个振动能级 $A^2\Pi_u(v=11)$ 和 $B^2\Sigma_u^+(v=1)$ 的间隔只有 37 cm^{-1} ,它们的 e 和 f 能级分别在 J 等于 13.5 和 9.5 时发生强微扰.由于 $A^2\Pi_u(v=11)$ 的能级在 $B^2\Sigma_u^+(v=1)$ 的上面,有被其向上排斥的趋势,最明显的是 $J=13.5$ 的 e 能级.这点从谱图 2 上可以清楚看到, R_{21} 支的 $J=13.5$ 与 $J=12.5$ 的间距突然增大.在下态能级间隔正常的情

表 3 $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ 态各振动态分子常数(cm^{-1})
Table 3 Molecular constants of $B^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ (cm^{-1})

| v' | $B_{v'}$ | $D_{v'} \times 10^6$ | $H_{v'} \times 10^{11}$ | $\gamma_{v'} \times 10^3$ | $\gamma_{Jv'} \times 10^6$ | $\gamma_{JJv'} \times 10^{11}$ | Ref. |
|------|--------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|------|
| 0 | 2.074624(59) | 6.242(96) | | 23.87(86) | | | [18] |
| | 2.07456(1) | 6.27(1) | -0.57(4) | 24.0(2) | -1.58(5) | 5.4(4) | [22] |
| | 2.07461(2) | 6.33(2) | | 16.4(3) | 1.8(2) | | [19] |
| 1 | 2.05145(1) | 6.45(2) | -0.808(8) | 20.2(2) | -1.5(8) | 4.8(10) | [22] |
| | 2.05171(4) | 6.53(4) | | 19.7(5) | 5.2(3) | | [19] |
| | 2.051631(31) | 6.490(99) | | 26.65(23) | | | [5] |
| | 2.05164(18) | 6.463(41) | | 26.64(76) | | | [8] |
| 2 | 2.02661(1) | 6.675(5) | -0.84(12) | 9.7(2) | -1.34(6) | | [22] |
| | 2.02750(3) | 6.89(2) | | 26.6(9) | 6.9(7) | | [19] |
| 3 | 2.000647(27) | 7.28(2) | | 23.9(5) | -9.8(6) | | [27] |
| | 2.00083(5) | 7.12(6) | | 18.6(6) | -6.7(10) | | [19] |
| | 2.00001(1) | 7.016(6) | -0.9 | 3.0(2) | -3.5(4) | | [22] |
| 4 | 1.97124(4) | 7.47(4) | -1.7(2) | | -2.8(2) | | [22] |
| | 1.97220(3) | 7.79(2) | | 24.9(9) | 1.2(7) | | [19] |
| 5 | 1.9394(2) | 7.8(2) | | 8(2) | 9(3) | | [19] |
| 6 | 1.90398(11) | 9.4(4) | | 16(2) | 2.1(3) | | [19] |
| 7 | 1.862075(50) | 10.04(6) | | -3.4(6) | -11(1) | | [27] |
| | 1.86191(17) | 9.2(3) | | -2.8(5) | -6.2 | | [19] |

况下,只有上态能级向上排斥才有这种现象发生.能级系统中有强微扰存在的时候,不仅谱线的间距发生反常,其强度也会出现反常.同核分子的谱线强度在核自旋常数不为零时通常是受核自旋统计权重的影响随 J 值强弱交替变化,图 2 中大部分 R_{21} 支谱线的强度是在 J 取整后为偶数时强,但在 $J = 12.5$ 谱线却变得异常的弱.这种情况下要获得精确的分子常数,就必须考虑微扰作用了,引入微扰常数 AL_+ 和 BL_+ ,并结合另一个微扰能级的谱线数据同时进行拟合,因此, $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+(11.5)$ 带和 $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+(1.5)$ 带的共 305 个谱线数据共同进行拟合.所获得的微扰常数 AL_+ 和 BL_+ 分别为 $-7.265(59)$ 和 $0.2909(30) cm^{-1}$,与文献 [5] 基本一致,且精度提高了 3 倍多.但 AL_+ 比 Klynning 提供的数据 [19] 刚好大 1 倍,这是由于本文对这个参数的定义与 Klynning 差了 $1/2$.

$A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 的微扰与自旋-轨道和转动相互作用相当密切,可以把能级 $A^2\Pi_u(v=11)$ 和 $B^2\Sigma_u^+(v=1)$ 的微扰常数 AL_+ 和 BL_+ 分别分解成只与电子态有关的部分(ξ_e, η_e) 和与振转态有关的部分:

$$AL_+ \equiv 2 \left\langle \left[L_+ \frac{1}{2} A(r) \right] \right\rangle_{2\Sigma} \left\langle v_A \middle| v_B \right\rangle$$

$$\equiv 2\xi_e \left\langle v_A \middle| v_B \right\rangle \quad (14a)$$

$$BL_+ \equiv \left\langle \left[L_+ \right] \right\rangle_{2\Sigma} \left\langle v_A \middle| B(r) \right\rangle_{v_B} \\ \equiv \eta_e \left\langle v_A \middle| B(r) \right\rangle_{v_B} \quad (14b)$$

为了根据微扰常数计算出电子态微扰常数 ξ_e, η_e , 我们使用了 LeRoy 的程序 RKRI^[20] 和程序 Level^[21] 根据两个电子态的平衡常数计算出两个振动能级的重叠积分和对 $B(r)$ 的卷积:

$$v_A = 11 \left\langle v_B = 1 \right\rangle = \sqrt{1.13262 \times 10^{-2}} \quad (15a)$$

$$v_A=11 \left\langle B(r) \right\rangle_{v_B=1} = \frac{h}{8 \Pi^2 c \mu} \left\langle v_A \middle| \frac{1}{R^2} \middle| v_B \right\rangle \\ = 2.40796 \times 0.11010 cm^{-1} \quad (15b)$$

根据 (14) 式,可以得到:

$$\xi_e = \frac{AL_+}{2 \left\langle v_A \middle| v_B \right\rangle} \\ = -34.1350 (\pm 0.0059) cm^{-1} \quad (16a)$$

$$\eta_e = \frac{BL_+}{\left\langle v_A \middle| B(r) \right\rangle_{v_B}} \\ = 1.0975 (\pm 0.0003) \quad (16b)$$

电子态微扰常数 ξ_e, η_e 的误差分别取决于微扰常数 AL_+ 和 BL_+ . 这两个常数只与电子态有关系,不

随振转态而变化. 有了电子态微扰常数就可以推算各个振动能级间的微扰常数 AL_+ 和 BL_+ , 为是否存在强微扰作用提供判据.

6 结 论

采用光外差-磁旋转-速度调制光谱技术在可见光波段 $1680017573 \text{ cm}^{-1}$ 测量了 N_2^+ 谱线 1061 条, 分别归属于 $X \Sigma_g^+$ 、 $A \Pi_u$ 和 $B \Sigma_u^+$ 三个电子态之间的跃迁. $A \Pi_u(v=11)$ 和 $B \Sigma_u^+(v=1)$ 的 e 、 f 能级分别在 $J=13.5$ 、 9.5 有强相互作用. 由光谱测量和分析得到的 $A \Pi_u$ 和 $B \Sigma_u^+$ 电子态微扰常数 ξ_e 、 η_e 分别为 $-34.135(59) \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.0975(30)$.

致 谢: 作者感谢国家自然科学基金、波谱学与原子分子物理国家实验室, 以及加拿大滑铁卢大学的 R.J. LeRoy 教授在计算机程序上给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] Miller T A, Suzuki T, Hirota E. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 4671
- [2] Gudeman C S, Saykally R J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**: 387
- [3] Cramb D T, Adam A G, Steunenberg D M, Merer A J, Gerry M C L. *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **141**: 281
- [4] Lindgren B, Royen P, Zackrisson M. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **146**: 343
- [5] Lindgren B, Royen P, Zackrisson M. *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **156**: 319
- [6] Al-Khalili A, Ludwigs H, Royen P. *J. Mol. Spectrosc.*, 1997, **183**: 200
- [7] Al-Khalili A, Ludwigs H, Royen P. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **284**: 191
- [8] Shenghai Wu, Yangqin Chen, Hua Zhuang, Xiaohua Yang, Zhiyi Bi, Longsheng Ma, Yuyan Liu. *J. Mol. Spectro.*, 2001, **209**: 133
- [9] Yuyan Liu, Chuanxi Duan, Shenghai Wu, Hua Zhuang, Yangqin Chen. *J. Mol. Spectro.*, 2001, **208**: 144
- [10] Wang R, Chen Y, Cai P, Lu J, Bi Z, Yang X, Ma L. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**: 339
- [11] Wu Shenghai(吴升海), Zhuang Hua(庄华), Yang Xiaohua(杨晓华), Liu Yuyan(刘焯炎), Chen Yangqin(陈扬骥). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, **22**: 569
- [12] Luo M, Bi Z, Cai P, Zhuang H, Chen Y, Ma L. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **327**: 171
- [13] Brown J M, Hougen J T, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **55**: 500
- [14] Amiot C, Verges J. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **95**: 189
- [15] Saenger K L, Zare R N, Mathews C W. *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, **61**: 216
- [16] Kronig R de L. *Z. Physik*, 1928, **50**: 347
- [17] Collet D, Destombes J L, Bachir I H, Huet T R. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**: 311
- [18] Shi W, Royen P, Derkatch A M, Larsson M, Lidberg J, Mannervik S. *J. Mol. Spectrosc.*, 2000, **199**: 307
- [19] Klynning L, Pages P. *Phys. Scripta.*, 1982, **25**: 543
- [20] LeRoy R J. RKR1: A Computer Program Implementing the First-Order RKR Method for Determining Diatom Potential Energy Curves from Spectroscopic Constants, Chemical Physics Research Report No. CP-425, University of Waterloo, 1992
- [21] LeRoy R J. LEVEL 7.1: A Computer Program for Solving the Radial Schrodinger Equation for Bound and Quasibound Levels, Chemical Physics Research Report No. CP-642R, University of Waterloo, 2000.
- [22] Michaud F, Roux F, Davis S P, Nguyen A D, Laux C O. *J. Mol. Spectrosc.*, 2000, **203**: 1
- [23] Radunsky M B, Saykally R J. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**: 898
- [24] Bachir I H, Huet T R, Destombes J L. *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**: 601
- [25] Cramb D T, Adam A G, Steunenberg D M, Merer A J, Gerry M C L. *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **141**: 281
- [26] Kuo C H, Milkman I W, Steimle T C, Moseley J T. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**: 4269
- [27] Collet D, Huet T R. *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, **197**: 46

Study of the $B^2\Sigma_u^+$, $A^2\Pi_u$ and $X^2\Sigma_g^+$ Electronic States of N_2^+ *

Wu Shenghai, Liu Yuyan, Wu Ling, Xu Chaoxiong,
Yang Xiaohua, Guo Yingchun, Tao Sufen**, Chen Yangqin***
(Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy,
and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract The spectra of the (12,6), (11,5) and (7,2) bands of the $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ system and the (1,5) band of the $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ system of N_2^+ have been observed and analyzed in the visible region between 16800 – 17573 cm^{-1} using optical heterodyne magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy. This paper has derived the effective Hamiltonian matrixes including the perturbation terms for analysis of the rovibronic spectrum in a diatomic molecule, revealed and explained the mechanism of the perturbation between the $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ states of N_2^+ . The analysis shows that the vibronic levels $A^2\Pi_u(v=11)$ and $B^2\Sigma_u^+(v=1)$ have a strong interaction at $J=13.5$ (for e level) and 9.5 (for f level). As a result, the perturbation constants ξ_e and η_e for $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ states of N_2^+ are obtained with the values of $-34.1350(59)\text{ cm}^{-1}$ and $1.0975(30)$ respectively.

Key words Electronic states of N_2^+ , Modulation spectroscopy

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China, the Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics and Shanghai Priority Academic Discipline.

** Visitor, Lecturer of Physics Department, Qijing Normal College.

*** To whom correspondence should be addressed, Tel/Fax: 021-6223 2453, E-mail: yqchen@public1.sta.net.cn