第 18 卷 第 6 期 化 学 物 理 学 报 Vol. 18, No. 6
2005 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Oct. 2005

1003-7713/2005/06-883-4

塞曼效应在 Cl_2^+ 及其同位素分子离子光谱标识中的应用*

吴 玲[a,b,c], 郑利娟[a], 郭迎春[a], 许春燕[a], 杨晓华[a], 刘煜炎[a], 陈扬骎[a**]

(a. 华东师范大学光谱学与波谱学教育部重点实验室物理系, 上海 200062;
b. 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071;
c. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 利用光外差磁旋转速度调制光谱技术获得了可见光波段(16820 ~ 17350 cm^{-1})Cl_2^+ 分子离子的 $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ 电子跃迁吸收光谱. 在标识 Cl_2^+ 及其同位素分子离子谱带的过程中,应用塞曼效应,准确指认了属于 $\Omega = 1/2$ 子带系的三个子带. 它们分别是 $^{35}Cl_2^+$ 和 $^{35}Cl^{37}Cl^+$ 的(3,7)带的 $\Omega = 1/2$ 子带以及 $^{35}Cl_2^+$ 的(2,7)带的 $\Omega = 1/2$ 子带. 其标识结果扩展了 Cl_2^+ 分子离子的基态和激发态能级的振动标识范围,使各谱带的转动分析得以顺利进行,并获得了新的 Cl_2^+ 分子常数.

关键词: 分子光谱; Cl_2^+ 分子离子; 塞曼效应

中图分类号: O561 **文献标识码:** A

Application of the Zeeman Effect to the Spectral Assignment of Cl_2^+ Including Its Isotopics*

Wu Ling[a,b,c], Zheng Lijuan[a], Guo Yingchun[a], Xu Chunyan[a], Yang Xiaohua[a], Liu Yuyan[a], Chen Yangqin[a**]

(*a. Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Ministry of Education, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai* 200062;
b. State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Science, Wuhan 430071;
c. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ electronic absorption spectrum of the Cl_2^+ molecular cation in the region between 16820 and 17350 cm^{-1} was observed by employing optical heterodyne magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy. Cl_2^+ is a paramagnetic molecule; however, the intensities of some spectral lines, belonging to three bands whose origins are near 17282, 17324 and 16913 cm^{-1}, respectively, remain unchanged with in the magnetic field. This indicates that both the upper and lower states have a weak Zeeman effect. The Zeeman contribution is nearly zero for the $^2\Pi_{1/2}$ state, while nonvanishing for the $^2\Pi_{3/2}$ state. Therefore, this

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10204007 and 10434060) and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (04DZ14009).

** Corresponding author, Fax: 021 - 62232056, Email: yqchen@phy.ecnu.edu.cn

Received 3 November 2004; in final form 26 April 2005.

behavior for the spectral assignment of Cl_2^+, including its isotopics was utilized and the identity of these bands was confirmed as members of the $\Omega = 1/2$ component of the electronic transition conveniently and unambiguously. The assigned bands are the (3, 7) band of the $\Omega = 1/2$ component of $^{35}Cl_2^+$ and $^{35}Cl^{37}Cl^+$ and the (2, 7) band of the $\Omega = 1/2$ component of $^{35}Cl_2^+$. It extends the range of vibrational assignments considerably in both the ground and the excited state, and leads to the successful rotational analysis. New molecular constants of Cl_2^+ were obtained from the observed line positions, band by band, using a weighted least-squares fitting procedure.

Keywords Molecular spectroscopy, Cl_2^+ molecular cation, Zeeman effect

1 引 言

Cl_2^+分子离子在640~340 nm有大量的向红端递减的$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$电子跃迁谱带,此带系分为强度大致相同的两部分:$\Omega = 1/2$子带系和$\Omega = 3/2$子带系.由于各同位素谱带的重叠、各振动谱带的重叠以及较高的转动温度,造成了分析的困难和不确定性.在最早的光谱分析中[1-4],大概有半个带系的标识都是不确定的.1966年,Huberman分析了30个属于$\Omega = 3/2$子带系的带[5],但是对$\Omega = 1/2$子带的标识却不尽理想,只报道了8个带,其中一个带的标识还有疑问[6].后来,Tuckett和Peyerimhoff采用冷分子束技术重新研究了该带系[6],补充了属于$\Omega = 1/2$子带系的更多振动带,但是仍依赖于Huberman的结果.直到1989年,Choi和Hardwick利用超声分子束,在喷射致冷的$A - X$发射谱中才第一次分辨出了Λ型双分裂[7],确认了属于$\Omega = 1/2$子带系的五个带,它们分别是(8,1)、(8,2)、(11,1)、(11,2)和(12,1)带,而在这之前对这五个带的标识尚不明确.

我们采用光外差磁旋转速度调制光谱技术(OH-MR-VMS)[8,9],测量了可见光波段16820~17350 cm^{-1}的Cl_2^+分子离子的吸收光谱,这个波段的谱带只有在文献[3]中有振动分析,而且结论不确定.我们应用塞曼效应,通过比较磁场强度与谱线强度的关系,确认了属于$\Omega = 1/2$子带系的三个带,而这三个带在文献[3]中被错误地标识成了属于$\Omega = 3/2$子带系的带.这在很大程度上扩展了$\Omega = 1/2$子带系中基态和激发态能级的振动标识范围.本文将详细描述标识过程中如何应用塞曼效应辅助光谱标识.

2 Cl_2^+光谱谱带结构分析

Cl_2^+光谱分析困难的原因,除了引言中提到的谱带重叠严重以外,还包括其他电子态的微扰导致激发态$A^2\Pi_u$的振动间隔不规则;基态$X^2\Pi_g$的自旋轨道耦合常数A与振动能级间隔相近导致难以确认子带的归属.Cl_2^+ $A - X$电子跃迁能级如图1所示.

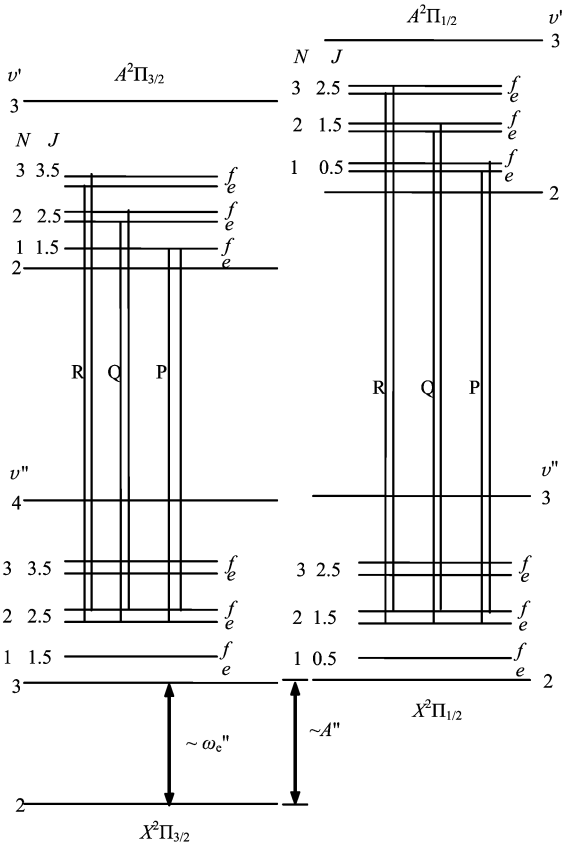

图1 Cl_2^+ $A - X$电子跃迁能级示意图

Fig. 1 Energy levels of $A - X$ electric transition of Cl_2^+

Cl_2^+分子离子$A^2\Pi_u$和$X^2\Pi_g$两个电子态可以近似认为属于Hund情形(a)的耦合,整个带系分成$\Omega = 1/2$子带系和$\Omega = 3/2$子带系,每个子带包括单一的P支和R支,还有一个很弱的Q支.$^{35}Cl^{35}Cl^+$、$^{35}Cl^{37}Cl^+$、$^{37}Cl^{37}Cl^+$的振动带在光谱中看起来像三重分裂,强度比预测为9:6:1[6].通常$^{37}Cl^{37}Cl^+$谱带太弱,光谱中只测量到类似双重分裂的$^{35}Cl^{35}Cl^+$和$^{35}Cl^{37}Cl^+$振动带.我们获得的Cl_2^+分子离子的光谱

范围中有三个子带，带源分别在 17282、17324 和 16913 cm^{-1}附近，每个子带包含一个 P 支和一个 R 支，没有 Q 支，没有 Λ 型双分裂，同一支中没有谱线强度的更迭，部分谱图如图 2 所示. 图中顺磁性分子离子 Cl_2^+ 的各支谱线相位相同，这与磁旋转光谱中顺磁性分子和具有顺磁性电子态的分子的谱带中的 P 支和 R 支谱线相位相反[10]相矛盾. 为此，我们仔细研究了 Cl_2^+ 分子离子跃迁的塞曼效应.

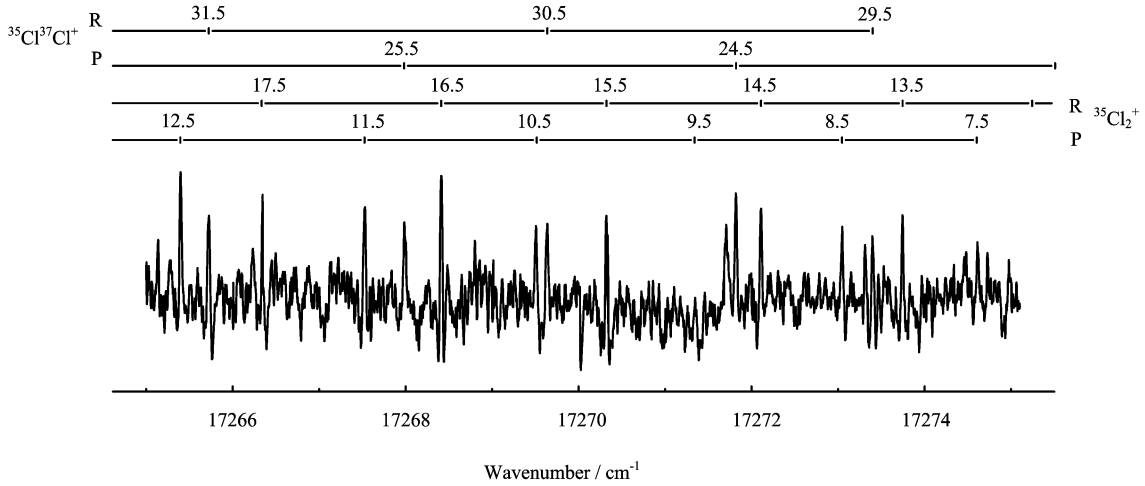

图 2　OH-MR-VMS 实验所测的 Cl_2^+ 分子离子 $A^2\Pi_{u1/2}-X^2\Pi_{g1/2}$ 子带系(3，7)带的部分谱图

Fig. 2　A portion of spectrum of the (3, 7) band in the $A^2\Pi_{u1/2}-X^2\Pi_{g1/2}$ system of Cl_2^+ using OH-MR-VMS

3　应用塞曼效应辅助标识

光外差磁旋转速度调制光谱技术(OH-MR-VMS)已被成功运用到多种自由基和分子离子的测量中[11]，该项技术的实验装置在文献[8]中有详细的介绍. 实验使用的光源是单模运行的 Coherent 899-29 环形染料激光器. 以 I_2分子吸收谱线作为绝对频率参考，同步记录 I_2分子谱线来校正染料激光波长，其相对精度优于 0.001 cm^{-1}，绝对准确度优于 0.005 cm^{-1}. Cl_2^+ 分子离子由氯气(22.6 Pa)和氦气(665 Pa)的混合气体在交流辉光放电中生成，放电频率为 37 kHz，峰值电流为 300 mA. 由于正柱区电场使 Cl_2^+ 分子离子产生周期性漂移速度，所以实验测量线宽为 0.06 cm^{-1}，比 Doppler 线宽大得多(在速度调制光谱中温度为 500 K 时，约为 0.03 cm^{-1}[12]). 因此，我们的激光光谱仪的分辨率为0.03 cm^{-1}(谱线的半线宽). 我们将样品池置于一个纵向螺线管磁场中，两端的格兰棱镜接近正交，实现磁旋转光谱的测量. 磁旋转光谱技术是利用顺磁性介质在纵向磁场中的 Faraday 效应增强探测灵敏度的光谱技术. 因为 Faraday 效应的微观机理来源于被测分子在磁场中的塞曼效应，在弱场近似下的磁旋转光谱信号随外加磁场线性增强[9]，所以可以对顺磁性和抗磁性的分子或电子态进行选择测量. 我们分别测量了 17100 ~ 17350 cm^{-1}有磁场和无磁场两种谱图. 对比这两张谱图，发现有些谱线是共有的且强度相同，说明这些谱线强度与磁场无关，谱线跃迁涉及的上下电子态的塞曼效应弱.

理论上的解释是，对于一个接近 Hund 情形(a)耦合的分子，如 Cl_2^+ ($A \approx -625$ cm^{-1}，$B \approx 0.2$ cm^{-1})，整个能级的塞曼效应贡献的一级项为：

$$E_{Zeeman} = g_J \mu_B B M_J \tag{1}$$

其中 g_J为转动能级 J 的 g 因子；μ_B为 Bohr 磁子；B 为磁通量密度；M_J为 J 的磁量子数. 对 Hund 情形(a)，g 因子写为：

$$g_J = \frac{(\Lambda + \Sigma)(g_l \Lambda + g_s \Sigma)}{J(J+1)} \tag{2}$$

其中 Λ 和 Σ 分别为轨道角动量 L 和自旋角动量 S 在核间轴上的投影；g_l和 g_s分别为电子轨道 g 因子和电子自旋 g 因子，理论近似计算值为 $g_l = 1$，$g_s = 2$. 对于 $^2\Pi_{1/2}$态，根据式(2)，g_J近似为零，而对于 $^2\Pi_{3/2}$态，g_J不为零，换句话说，$^2\Pi_{1/2}$实质上是抗磁性的. 因此，我们判断观测到的与磁场无关的跃迁谱线是来自上下态均为抗磁性电子态 $^2\Pi_{1/2}$的跃迁，带源在 17282、17324 和 16913 cm^{-1}附近的谱带分别是 $^{35}Cl_2^+$ 和 $^{35}Cl^{37}Cl^+$ 的(3,7)带的 Ω = 1/2 子带，以及 $^{35}Cl_2^+$ 的(2,7)带的 Ω = 1/2 子带.

我们没有观测到 $\Omega=1/2$ 子带的 Λ 型双分裂，因为上下态的分裂常数大小很接近，约为 0.02 cm^{-1}，小于我们的实验分辨率（0.03 cm^{-1}）. Cl 原子的核自旋为 3/2，由于核自旋的统计权重会引起同核双原子分子谱线强度的更迭，但 Λ 型双分裂未能分辨，因此我们观测到的每根线中都包含强弱两部分，没有出现谱线强度的更迭.

我们采用 Amiot 等人给出的有效哈密顿量矩阵元[13]进行最小二乘法拟合得到了分子常数. 因为没有测到 Λ 型双分裂，所以将 Λ 型分裂常数 p' 和 p'' 固定为 0.02 cm^{-1}. 又因为没有同时测量到同一个带的 $\Omega=1/2$ 子带和 $\Omega=3/2$ 子带，无法得到上下态自旋轨道耦合常数，所以在拟合分子常数的过程中，我们采取和文献[7]同样的方法将自旋轨道耦合常数固定为 -625 cm^{-1}. 另外，因为 $^{35}Cl^{35}Cl^{+}$ 的（2,7）带测量不完整，所以将其下态的分子常数固定在由 $^{35}Cl_2^{+}$ 的（3,7）带的 $\Omega=1/2$ 子带拟合得到的下态的分子常数上. 拟合得到各个带的分子常数见表1.

表1 $\Omega=1/2$ 子带系中的 $^{35}Cl_2^{+}$ 和 $^{35}Cl^{37}Cl^{+}$ 的（3,7）带以及 $^{35}Cl_2^{+}$（2,7）带的分子常数（cm^{-1}）

Table 1 Derived constants (in cm^{-1}) for the observed $\Omega=1/2$ component of the (3, 7) band of $^{35}Cl_2^{+}$, the (3, 7) band of $^{35}Cl^{37}Cl^{+}$ and the (2, 7) band of $^{35}Cl_2^{+}$ (cm^{-1})

	$^{35}Cl_2^{+}$		$^{35}Cl^{37}Cl^{+}$		$^{35}Cl_2^{+}$	
	$\upsilon''=7$	$\upsilon'=3$	$\upsilon''=7$	$\upsilon'=3$	$\upsilon''=7$	$\upsilon'=2$[a]
B	0.258854(23)[a]	0.189310(23)	0.252070(19)	0.184335(20)	0.258854	0.191313(59)
$D\times10^7$	1.771(82)	2.234(80)	1.812(67)	2.220(68)	1.771	2.20(25)
A	−625	−625	−625	−625	−625	−625
p	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ν_0	17281.9684(11)		17323.2867(10)		16913.649(33)	
σ[b]	0.0047		0.0041		0.0062	
Lines[c]	86		79		13	

a. Numbers in parentheses denote one standard deviation in units of the last two digit.

b. σ represents the standard deviation of the fitting. c. Spectral lines observed and inputted for fitting.

4 结 论

Cl_2^{+} 分子离子光谱重要而又复杂，相关的研究工作随着实验技术的不断发展逐渐深入. 光外差磁旋转速度调制光谱技术是高灵敏度的探测技术，可以进行选择测量，应用日益广泛. 我们采用该技术测量了 Cl_2^{+} 分子离子吸收光谱，应用塞曼效应，通过比较谱线强度和磁场大小的关系，确认了属于 $\Omega=1/2$ 子带系的三个子带，完成了谱带的振动标识和同位素标识，扩展了基态和激发态能级的振动标识范围，得到了新的能级的分子常数. 在光谱的标识分析过程中，塞曼效应的应用起了非常重要的作用.

致 谢：感谢丁良恩教授在激光器调节中给予的帮助.

参 考 文 献

[1] Elliot A, Cameron W H B. *Proc. Roy. Soc.* A, 1937, **158**: 681

[2] Elliot A, Cameron W H B. *Proc. Roy. Soc.* A, 1938, **164**: 531

[3] Haranath P B V, Rao P T. *India J. Phys.*, 1958, **32**: 401

[4] Rao V V, Rao P T. *Can. J. Phys.*, 1958, **36**: 1557

[5] Huberman F P. *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**: 29

[6] Tuckett R P, Peyerimhoff S D. *Chem. Phys.*, 1984, **83**: 203

[7] Choi J C, Hardwick J L. *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **137**: 138

[8] Wang R, Chen Y, Cai P, Lu J, Bi Z, Yang X, Ma L. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**: 339

[9] Yang Xiaohua, Chen Yangqin, Cai Peipei, Wang Hui, Chen Jinhai, Xia Changping. *Appl. Opt.*, 1998, **37**: 4806

[10] McCarthy M C, Bloch J C, Field R W. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**: 6331

[11] Wu S H（吴升海）, Liu Y Y（刘煜炎）, Wu L（吴玲）, Yang X H（杨晓华）, Guo Y C（郭迎春）, Tao S F（陶淑芬）, Chen Y Q（陈扬骎）. *Chin. J. Chem. Phys.*（化学物理学报）. 2002, **15**: 321

[12] Yang X H, Chen Y Q, Cai P, Wang R, Lu J. *Acta Physica Sinica* 2000, **20**: 421

[13] Amiot C, Maillard J P, Chauville J. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **87**: 196