

Cl₂⁺ 离子 R 支跃迁光谱的理论研究*

李会东¹⁾ 孙卫国^{1)2)†} 樊群超²⁾ 冯灏²⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

(2011 年 7 月 27 日收到; 2011 年 9 月 5 日收到修改稿)

从双原子分子能级的物理表达式出发进行多次微分, 建立了预测双原子分子体系 R 支高振转跃迁谱线的新解析公式. 使用新解析公式预测双原子体系 R 支高阶跃迁谱线的数据时, 最多只需 15 条精确的实验跃迁谱线和该跃迁带中对应的上下振动态的转动光谱常数 B'_v 和 B''_v . 将该解析公式用于预测 Cl₂⁺ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 跃迁系 (3,7) 带和 (4,8) 带的跃迁谱线, 不仅精确的重复了实验给出的较低阶的跃迁光谱数据值, 而且正确预言了所研究体系中缺失的振转跃迁谱线, 尤其是高阶的跃迁谱线数据.

关键词: 双原子离子, 跃迁谱线, R 线系, Cl₂⁺

PACS: 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

1 引言

精确的光谱数据在天体物理, 等离子物理, 化学反应和激光技术等领域具有重要意义^[1-16]. 实验上对双原子体系的光谱已有大量的研究, 但由于某些离子光谱与其对应的分子光谱重叠, 使得研究离子光谱更加困难^[15]. 精确的离子光谱常数, 在模拟气体辉光、计算加热气体辐射以及分析气体放电、研究晚霞等自然现象方面具有重要的意义^[2]; 正离子与中性粒子的反应只包含简单的电荷传输, 但在物质的化学及物理性质的模拟中却处于重要的地位^[9]; 星际空间大气成分中包含多种双原子分子离子, 如 CO⁺, O₂⁺, N₂⁺ 和一些含有重金属元素的双原子离子 T_iCl⁺, T_iF⁺ 和 L_aF⁺ 等, 这些双原子离子光谱已成为天文学、天文物理学等的重要研究内容, 在可见光谱区和紫外光谱区已经观察到了某些星际物质中的大量的双原子自由基和双原子离子的发射光谱, 对这些光谱的进一步研究有助于确定这些星际物质的成分^[1-13].

卤素双原子分子可以作为激光光源, 在惰性气

体卤化物激光器中具有重要的应用价值^[14]; 而卤素双原子离子在准分子激光系统以及表面等离子体刻蚀等方面具有重要的应用价值^[15-16]. 实验上, 已经使用交叉分子束/电子束技术、磁转动增强的速度调制光谱技术以及激光诱导技术对 Cl₂⁺ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 跃迁光谱进行了研究^[13,14]. Cl₂⁺ 离子的 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 带系分为 $^2\Pi_{1/2}-^2\Pi_{1/2}$ 和 $^2\Pi_{3/2}-^2\Pi_{3/2}$ 两部分, 由于同位素谱带的重叠以及高端转动温度影响而引起的振动聚集, 使得过去实验上对此带系的分析较为模糊. 同时, 较低的转动激发以及较小的 F-C 因子使得实验上只能观测到转动量子数较低的跃迁谱线, 而具有重要意义的高阶光谱数据却不能观测到^[1-4,17,18]. 理论上, 虽然可以应用量子力学的方法来处理双原子体系, 但其中引入的很多近似却限制了计算结果的精度, 尤其是难以获得高量子态的光谱数据^[19-21].

本文为孙卫国等建立的预测双原子分子振转跃迁谱线的数理方法系列工作的一部分. 与前期关于建立预测双原子体系 P 支跃迁谱线的过程类似^[5,22], 本文基于微分思想, 从 Herzberg 的传统能

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074204), 教育部博士点基金 (批准号: 20100181110085), 西华大学科研计划重点项目 (批准号: z0913304) 和原子与分子物理重点学科和高性能科学计算四川省高校重点实验室基金资助的课题.

† E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn

级表达式出发,从理论上推导了精确预测双原子分子 R 支振转跃迁谱线代数表达式,并将新解析表达式应用于预测 Cl_2^+ 离 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 带系的振转跃迁谱线的研究.结果表明:采用新的表达式预测的能级,不仅能够重复实验上给出的量子数较低的跃迁谱线,还能够预测到实验上未能观测到的、正确延续了实验谱线发展趋势的高阶跃迁谱线的数据.

2 理论与方法

双核电子态体系 R 支 ($\Delta J = +1$) 跃迁谱线的物理规律为 [5,17]

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + F'(J+1) - F''(J) \\ &= \nu_0 + B'_v(J+1)(J+2) \\ &\quad - D'_v(J+1)^2(J+2)^2 \\ &\quad + H'_v(J+1)^3(J+2)^3 + \dots \\ &\quad - [B''_v J(J+1) - D''_v J^2(J+1)^2 \\ &\quad + H''_v J^3(J+1)^3 + \dots]. \end{aligned} \quad (1)$$

忽略转动常数 H_v (其数量级为 10^{-10} cm^{-1}) 及以上的高阶小项后可得

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + (J+1)[B'_v(J+2) - B''_v J] \\ &\quad - (J+1)^2 [D'_v(J+2)^2 - D''_v J^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

同样采用多次谱线差分方法,得到 D''_v 作为转动量子数 J_1, J_2, J_3, J_4 的表达式为

$$\begin{aligned} D''_v &= \frac{(\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1})}{a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R} \\ &\quad - B'_v \frac{a_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_R}{a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R} \\ &\quad + B''_v \frac{a_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_R}{a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R} \\ &\quad + D'_v \frac{a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R}{a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} a_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_R &= (J_4 + 1)(J_4 + 2) \\ &\quad - (J_3 + 1)(J_3 + 2) \\ &\quad - (J_2 + 1)(J_2 + 2) \\ &\quad + (J_1 + 1)(J_1 + 2), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} a_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_R &= J_4(J_4 + 1) - J_3(J_3 + 1) \\ &\quad - J_2(J_2 + 1) \\ &\quad + J_1(J_1 + 1), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R &= (J_4 + 1)^2(J_4 + 2)^2 \\ &\quad - (J_3 + 1)^2(J_3 + 2)^2 \\ &\quad - (J_2 + 1)^2(J_2 + 2)^2 \\ &\quad + (J_1 + 1)^2(J_1 + 2)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R &= J_4^2(J_4 + 1)^2 - J_3^2(J_3 + 1)^2 \\ &\quad - J_2^2(J_2 + 1)^2 \\ &\quad + J_1^2(J_1 + 1)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

对某一特定的跃迁, (3) 式对于 J_5, J_6, J_7, J_8 也成立, 即

$$\begin{aligned} D''_v &= \frac{(\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5})}{a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R} \\ &\quad - B'_v \frac{a_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R} \\ &\quad + B''_v \frac{a_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R} \\ &\quad + D'_v \frac{a_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}. \end{aligned} \quad (8)$$

对于特定跃迁带, 由 (3) 与 (8) 两式应相等得到

$$\begin{aligned} D'_v &= (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) S_1 \\ &\quad - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) S_2 \\ &\quad + B'_v S_3 - B''_v S_4, \end{aligned} \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R}{a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}, \\ S_2 &= \frac{a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}, \\ S_3 &= \frac{a_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}, \\ S_4 &= \frac{a_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}{a_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_R - a_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_R a_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_R}. \end{aligned}$$

同样对某一特定的跃迁, (9) 式对 $J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}, J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}$ 也成立, 即

$$D'_v = (\nu_{J_{16}} - \nu_{J_{15}} - \nu_{J_{14}} + \nu_{J_{13}}) S_5 \quad \text{其中}$$

$$- (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) S_6 + B'_v S_7 - B''_v S_8, \quad (10)$$

$$S_5 = \frac{a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R}{a_3 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_3 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}, \quad (11)$$

$$S_6 = \frac{a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}{a_3 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_3 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}, \quad (12)$$

$$S_7 = \frac{a_1 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_1 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}{a_3 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_3 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}, \quad (13)$$

$$S_8 = \frac{a_2 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_2 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}{a_3 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_4 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R - a_4 (J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_R a_3 (J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_R}. \quad (14)$$

对于给定的跃迁带, (9) 式与 (10) 式应相等, 即

$$\begin{aligned} & (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) S_1 \\ & - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) S_2 \\ & + B'_v S_3 - B''_v S_4 \\ & = (\nu_{J_{16}} - \nu_{J_{15}} - \nu_{J_{14}} + \nu_{J_{13}}) S_5 \\ & - (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) S_6 \\ & + B'_v S_7 - B''_v S_8. \end{aligned}$$

整理即得到预测 R 支谱线的公式

$$\begin{aligned} \nu_{J_{16}} = & (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}) \\ & + (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) \frac{S_1}{S_5} \\ & - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) \frac{S_2}{S_5} \\ & + (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) \frac{S_6}{S_5} \\ & + B'_v \left(\frac{S_3}{S_5} - \frac{S_7}{S_5} \right) \\ & - B''_v \left(\frac{S_4}{S_5} - \frac{S_8}{S_5} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

该式表明, 对于特定跃迁, 只要获得了 15 条精确的跃迁谱线和该跃迁带对应的转动常数 B'_v, B''_v 的值, 就可以预测出未知的高振转激发跃迁谱线 $\nu_{J_{16}}$. 式中函数 S_n 只与转动量子数 J 有关. 计算过程中, 在选取转动量子数时没有任何特殊的物理要求, 只需计算中能够使常数 $S_n \neq 0, a_k \neq 0$ 即可. 因此, 有的转动量子态 J 可能会被重复使用, 实际所使用的跃迁谱线可能少于 15 条. 由于实验条件的限制, 实验上很难获得高转动跃迁谱线的数据, 但总能够观察到一些转动量子数较低的精确实跃迁谱线数据,

并且可以从这些数据中导出转动常数 B'_v, B''_v 的值. 这样便可以应用 (15) 式, 结合以下的物理判据预测一些高振转跃迁谱线的数据:

1) 对于给定电子态的特定的振动带 (v', v''), 从实验上给出的转动量子数为 (J_1, J_2, \dots, J_m) 的 m 条精确的跃迁谱线数据中选择 15 条跃迁谱线数据, 有 $N = C_m^{15}$ 中选法. 应用 (15) 式和从 N 个数据集合中的第 i 组的 15 条实验跃迁谱线, 计算 $(m+k)$ 条跃迁谱线 $[\nu_{J_1}, \dots, \nu_{J_m}; \nu_{J_{m+1}}, \dots, \nu_{J_{m+k}}]_{i, \text{cal}}$. 这样能够得到 N 组光谱数据值, 不仅得出了实验上给出的 m 条光谱数据 $[\nu_{J_1}, \nu_{J_2}, \dots, \nu_{J_m}]_{i, \text{exp}}$, 而且也给出了实验上未知的转动量子数为 $(J_{m+1}, J_{m+2}, \dots, J_{m+k})$ 的 k 条正确的光谱数据 $[\nu_{J_{m+1}}, \nu_{J_{m+2}}, \dots, \nu_{J_{m+k}}]_{i, \text{cal}}$.

2) 在这 N 组数据中, 必能挑出一组能最好地满足下述物理判据、并能最好地重复 m 条光谱数据的最佳物理表象:

$$|\nu_{J, \text{exp } t} - \nu_{J, \text{cal}}| \rightarrow 0, \quad (16)$$

$$|\Delta_{J, \text{exp } t} - \Delta_{J, \text{cal}}| \rightarrow 0, \Delta_J = \nu_J - \nu_{J-1}, \quad (17)$$

$$|\Delta_{J, \text{exp } t} / \nu_{J, \text{exp } t} - \Delta_{J, \text{cal}} / \nu_{J, \text{cal}}| \rightarrow 0, \quad (18)$$

式中 Δ_J 为能级差, 这样, k 条未知谱线 $[\nu_{J_{m+1}}, \dots, \nu_{J_{m+k}}]_{\text{best}}$ 的最佳物理表象就可以由 (15) 式计算得出.

在 (15) 式导出的过程中, 没有使用任何数学近似和物理模型, 只是忽略了较高阶的小量转动常数. 因此, 可以使用 (15) 式和挑选出的 15 条实验跃迁谱线的精确数值及相应的光谱常数 B'_v, B''_v 来预测实验上未给出的高振转跃迁谱线的数值. 只要挑选出的 15 条实验光谱数据足够精确, 就可使用这一

综合了现代实验测量技术的优点和正确的理论方法于一体的公式来预测出精确的、实验上未知的高振转跃迁谱线的光谱数据.

3 应用与讨论

应用新 (15) 式和上述物理判据 (16)—(18) 式, 我们研究了 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = \frac{1}{2}$) 跃迁谱系 (3, 7) 带和 (4, 8) 带的跃迁谱线, 以及 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 离子的 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = \frac{1}{2}$) 跃迁谱系 (3, 7) 带的跃迁谱线. 表 1 给出了有关电子态的振动量子态 (v', v'') 的转动光谱常数 $B_{v'}$, $B_{v''}$ 的值, 以及使用上述方法挑选出的 15 条实验跃迁谱线所对应的转动量子数. 从表 1 知只要能够保证函数 $a_i \neq 0$ 和 $S_n \neq 0$, 部分转动量子态 (表中的粗斜体字) 的实验光谱数据可以被重复使用.

在表 2 中列出了 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$

系 (3, 7) 带的跃迁谱线数据. 实验观测到了 49 条该跃迁带的跃迁谱线数据^[13], 应用 (15) 式和提出的物理判据 (16)—(18), 每次选择 15 条实验光谱数据进行计算, 最终我们选出一组 15 条 (黑体标出) 最能够反映该跃迁体系物理表象的实验光谱数据. 通过计算, 我们得到了包含转动量子数 $J=80.5$ 的共 81 条跃迁谱线的数据. 从表 2 中可以看到, 使用新公式计算得到的数据, 不仅重复了已知的 49 条实验谱线的数据, 而且还给出了实验上未给出的高阶跃迁谱线的数据. 其中绝对差值最大的只有 0.015 cm^{-1} ($J=46.5$). 理论值与实验值的很好符合, 进一步说明使用新公式预测得到的光谱数据的可靠性. 在表 2 中还列出了理论逐差和实验逐差的数值 $\Delta_J = \nu_J - \nu_{J-1}$ 以及逐差比 $\text{Rate}_J = |\Delta_J|/\nu_J$ 的数值. 通过比较两组数据可以发现理论值的计算结果都很好符合实验值的计算结果, 并且正确地延展了已知实验谱线的物理性质与发展趋势.

表 1 Cl_2^+ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = 1/2$) 跃迁系 (3, 7) 带和 (4, 8) 带的转动光谱常数 $B_v(\text{cm}^{-1})$ 和使用解析式 (15) 计算时最终选择的 15 条实验跃迁谱线所对应的转动量子数 J

	(3, 7) Band($^{35}\text{Cl}_2^+$) ^{a)} ,	(3, 7) Band($^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$) ^{a)}	(4, 8) Band($^{35}\text{Cl}_2^+$) ^{b)}
$B_{v'}(A^2\Pi_u)$	0.189310($v' = 3$)	0.184335($v' = 3$)	0.186336($v' = 4$)
$B_{v''}(X^2\Pi_g)$	0.258854($v'' = 7$)	0.250070($v'' = 7$)	0.257449($v'' = 8$)
J_1	1.5	2.5	14.5
J_2	3.5	3.5	19.5
J_3	8.5	8.5	18.5
J_4	12.5	5.5	19.5
J_5	4.5	13.5	20.5
J_6	22.5	22.5	22.5
J_7	22.5	3.5	23.5
J_8	19.5	19.5	30.5
J_9	30.5	36.5	25.5
J_{10}	40.5	41.5	26.5
J_{11}	40.5	40.5	28.5
J_{12}	4.5	4.5	30.5
J_{13}	47.5	47.5	32.5
J_{14}	48.5	48.5	36.5
J_{15}	3.5	32.5	20.5

a) 光谱常数来自文献 [15]; b) 光谱常数来自文献 [16].

为了进一步清晰直观地显示出新公式的正确性, 图 1 给出了 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 同位素取代离子 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 的 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 跃迁谱系 (3, 7) 带的跃迁谱线数据. 从图 1 知, 使用新 (15) 式计算所得到的光谱

数据, 不仅很好地重复了实验给出的谱线数值, 而且正确地预测得到了实验上未给出的高阶转动谱线的数值, 并正确地延续了实验跃迁谱线的物理发展趋势. 图 2 中给出的是该跃迁带的跃迁

谱线的一级逐差 $\Delta_J = \nu_J - \nu_{J-1}$. 该图清晰地说明了理论预测值与实验观测值的完美符合程

度, 以及理论预测值展示的实验数值的正确发展趋势.

表 2 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = 1/2$) 跃迁系 (3, 7) 带 R 支实验和理论预测跃迁谱线数据比较
(除 Rate_J 外所有的量都以 cm^{-1} 为单位)

J	$\nu_{J,\text{exp}}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	exp. - cal.	$\Delta_{J,\text{exp}}^*$	$\Delta_{J,\text{cal}}$	$\text{Rate}_{J,\text{exp}}^\#$	$\text{Rate}_{J,\text{cal}}$
0.5	1.72823975×10^4	1.72823910×10^4	6.541×10^{-3}				
1.5	1.72825674×10^4	1.72825609×10^4	6.485×10^{-3}	1.6990×10^{-1}	1.699×10^{-1}	9.831×10^{-6}	9.831×10^{-6}
2.5	1.72825981×10^4	1.72825917×10^4	6.357×10^{-3}	3.0700×10^{-2}	3.083×10^{-2}	1.776×10^{-6}	1.784×10^{-6}
3.5	1.72824887×10^4	1.72824834×10^4	5.273×10^{-3}	-1.0940×10^{-1}	-1.083×10^{-1}	6.330×10^{-6}	6.266×10^{-6}
4.5	1.72822344×10^4	1.72822359×10^4	-1.547×10^{-3}	-2.5430×10^{-1}	-2.475×10^{-1}	1.471×10^{-5}	1.432×10^{-5}
5.5	1.72818497×10^4	1.72818493×10^4	4.133×10^{-4}	-3.8470×10^{-1}	-3.867×10^{-1}	2.226×10^{-5}	2.238×10^{-5}
6.5	1.72813229×10^4	1.72813234×10^4	-5.255×10^{-4}	-5.2600×10^{-1}	-5.259×10^{-1}	3.048×10^{-5}	3.043×10^{-5}
7.5	1.72806698×10^4	1.72806583×10^4	1.146×10^{-2}	-6.5310×10^{-1}	-6.651×10^{-1}	3.779×10^{-5}	3.849×10^{-5}
8.5	1.72798546×10^4	1.72798540×10^4	5.794×10^{-4}	-8.1520×10^{-1}	-8.043×10^{-1}	4.718×10^{-5}	4.655×10^{-5}
9.5	1.72789219×10^4	1.72789104×10^4	1.146×10^{-2}	-9.3270×10^{-1}	-9.436×10^{-1}	5.398×10^{-5}	5.461×10^{-5}
10.5	1.72778331×10^4	1.72778276×10^4	5.535×10^{-3}	-1.0880	-1.083	6.302×10^{-5}	6.268×10^{-5}
11.5	1.72766116×10^4	1.72766054×10^4	6.213×10^{-3}	-1.2210	-1.222	7.070×10^{-5}	7.073×10^{-5}
12.5	1.72752440×10^4	1.72752439×10^4	1.214×10^{-4}	-1.3676	-1.362	7.917×10^{-5}	7.884×10^{-5}
13.5	1.72737463×10^4	1.72737430×10^4	3.285×10^{-3}	-1.4977	-1.501	8.670×10^{-5}	8.689×10^{-5}
14.5	1.72721085×10^4	1.72721028×10^4	5.729×10^{-3}	-1.6378	-1.640	9.482×10^{-5}	9.495×10^{-5}
15.5	1.72703223×10^4	1.72703231×10^4	-8.220×10^{-4}	-1.7862	-1.780	1.034×10^{-4}	1.031×10^{-4}
16.5	1.72684105×10^4	1.72684040×10^4	6.459×10^{-3}	-1.9118	-1.919	1.107×10^{-4}	1.111×10^{-4}
17.5	1.72663408×10^4	1.72663455×10^4	-4.701×10^{-3}	-2.0697	-2.059	1.199×10^{-4}	1.192×10^{-4}
18.5	1.72641475×10^4	1.72641475×10^4	2.623×10^{-5}	-2.1933	-2.198	1.270×10^{-4}	1.273×10^{-4}
19.5	1.72618026×10^4	1.72618099×10^4	-7.332×10^{-3}	-2.3449	-2.338	1.358×10^{-4}	1.354×10^{-4}
20.5	1.72593327×10^4	1.72593328×10^4	-1.456×10^{-4}	-2.4699	-2.477	1.431×10^{-4}	1.435×10^{-4}
21.5	1.72567228×10^4	1.72567162×10^4	6.615×10^{-3}	-2.6099	-2.617	1.512×10^{-4}	1.517×10^{-4}
22.2	1.72539624×10^4	1.72539599×10^4	2.480×10^{-3}	-2.7604	-2.756	1.600×10^{-4}	1.597×10^{-4}
23.5	1.72510645×10^4	1.72510640×10^4	4.805×10^{-4}	-2.8979	-2.896	1.680×10^{-4}	1.679×10^{-4}
24.5	1.72480266×10^4	1.72480285×10^4	-1.851×10^{-3}	-3.0379	-3.036	1.761×10^{-4}	1.760×10^{-4}
25.5	1.72448578×10^4	1.72448532×10^4	4.619×10^{-3}	-3.1688	-3.175	1.838×10^{-4}	1.841×10^{-4}
26.5	1.72415417×10^4	1.72415382×10^4	3.522×10^{-3}	-3.3161	-3.315	1.923×10^{-4}	1.923×10^{-4}
27.5	1.72380802×10^4	1.72380834×10^4	-3.207×10^{-3}	-3.4615	-3.455	2.008×10^{-4}	2.004×10^{-4}
28.5	1.72344901×10^4	1.72344888×10^4	1.267×10^{-3}	-3.5901	-3.595	2.083×10^{-4}	2.086×10^{-4}
29.5	1.72307442×10^4	1.72307544×10^4	-1.022×10^{-2}	-3.7459	-3.734	2.174×10^{-4}	2.167×10^{-4}
30.5	1.72268721×10^4	1.72268801×10^4	-8.033×10^{-3}	-3.8721	-3.874	2.248×10^{-4}	2.249×10^{-4}
31.5	1.72228693×10^4	1.72228659×10^4	3.366×10^{-3}	-4.0028	-4.014	2.324×10^{-4}	2.331×10^{-4}
32.5	1.72187115×10^4	1.72187118×10^4	-2.868×10^{-4}	-4.1578	-4.154	2.415×10^{-4}	2.412×10^{-4}
33.5	1.72144154×10^4	1.72144177×10^4	-2.252×10^{-3}	-4.2961	-4.294	2.496×10^{-4}	2.494×10^{-4}
34.5	1.72099805×10^4	1.72099835×10^4	-2.990×10^{-3}	-4.4349	-4.434	2.577×10^{-4}	2.576×10^{-4}
35.5	1.72054057×10^4	1.72054093×10^4	-3.563×10^{-3}	-4.5748	-4.574	2.659×10^{-4}	2.658×10^{-4}
36.5	1.72006994×10^4	1.72006949×10^4	4.472×10^{-3}	-4.7063	-4.714	2.736×10^{-4}	2.741×10^{-4}
37.5	1.71958421×10^4	1.71958404×10^4	1.654×10^{-3}	-4.8573	-4.854	2.825×10^{-4}	2.823×10^{-4}
38.5	1.71908470×10^4	1.71908458×10^4	1.226×10^{-3}	-4.9951	-4.995	2.906×10^{-4}	2.906×10^{-4}

表 2 (续)

J	$\nu_{J,\text{exp}}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	exp.-cal.	$\Delta_{J,\text{exp}}^*$	$\Delta_{J,\text{cal}}$	Rate $_{J,\text{exp}}^\#$	Rate $_{J,\text{cal}}$
39.5	1.71857108×10^4	1.71857109×10^4	-6.989×10^{-5}	-5.1362	-5.135	2.989×10^{-4}	2.988×10^{-4}
40.5	1.71804309×10^4	1.71804357×10^4	-4.790×10^{-3}	-5.2799	-5.275	3.073×10^{-4}	3.070×10^{-4}
41.5	1.71750199×10^4	1.71750202×10^4	-2.910×10^{-4}	-5.4110	-5.415	3.151×10^{-4}	3.153×10^{-4}
42.5	1.71694609×10^4	1.71694643×10^4	-3.428×10^{-3}	-5.5590	-5.556	3.238×10^{-4}	3.236×10^{-4}
43.5	1.71637663×10^4	1.71637681×10^4	-1.755×10^{-3}	-5.6946	-5.696	3.318×10^{-4}	3.319×10^{-4}
44.5	1.71579214×10^4	1.71579313×10^4	-9.926×10^{-3}	-5.8449	-5.837	3.407×10^{-4}	3.402×10^{-4}
45.5	1.71519656×10^4	1.71519541×10^4	1.151×10^{-2}	-5.9558	-5.977	3.472×10^{-4}	3.485×10^{-4}
46.5	1.71458514×10^4	1.71458363×10^4	1.509×10^{-2}	-6.1142	-6.118	3.566×10^{-4}	3.568×10^{-4}
47.5	1.71395804×10^4	1.71395779×10^4	2.466×10^{-3}	-6.2710	-6.258	3.659×10^{-4}	3.651×10^{-4}
48.5	1.71331761×10^4	1.71331789×10^4	-2.807×10^{-3}	-6.4043	-6.399	3.738×10^{-4}	3.735×10^{-4}
49.5		1.71266392×10^4			-6.540		3.819×10^{-4}
50.5		1.71199587×10^4			-6.680		3.902×10^{-4}
51.5		1.71131374×10^4			-6.821		3.986×10^{-4}
52.5		1.71061753×10^4			-6.962		4.070×10^{-4}
53.5		1.70990723×10^4			-7.103		4.154×10^{-4}
54.5		1.70918283×10^4			-7.244		4.238×10^{-4}
55.5		1.70844433×10^4			-7.385		4.323×10^{-4}
56.5		1.70769173×10^4			-7.526		4.407×10^{-4}
57.5		1.70692501×10^4			-7.667		4.492×10^{-4}
58.5		1.70614418×10^4			-7.808		4.576×10^{-4}
59.5		1.70534922×10^4			-7.950		4.662×10^{-4}
60.5		1.70454013×10^4			-8.091		4.747×10^{-4}
61.5		1.70371691×10^4			-8.232		4.832×10^{-4}
62.5		1.70287955×10^4			-8.374		4.918×10^{-4}
63.5		1.70202804×10^4			-8.515		5.003×10^{-4}
64.5		1.70116238×10^4			-8.657		5.089×10^{-4}
65.5		1.70028256×10^4			-8.798		5.174×10^{-4}
66.5		1.69938857×10^4			-8.940		5.261×10^{-4}
67.5		1.69848042×10^4			-9.082		5.347×10^{-4}
68.5		1.69755808×10^4			-9.223		5.433×10^{-4}
69.5		1.69662157×10^4			-9.365		5.520×10^{-4}
70.5		1.69567086×10^4			-9.507		5.607×10^{-4}
71.5		1.69470595×10^4			-9.649		5.694×10^{-4}
72.5		1.69372685×10^4			-9.791		5.781×10^{-4}
73.5		1.69273353×10^4			-9.933		5.868×10^{-4}
74.5		1.69172599×10^4			-1.008 $\times 10$		5.958×10^{-4}
75.5		1.69070424×10^4			-1.022 $\times 10$		6.045×10^{-4}
76.5		1.68966825×10^4			-1.036 $\times 10$		6.131×10^{-4}
77.5		1.68861802×10^4			-1.050 $\times 10$		6.218×10^{-4}
78.5		1.68755355×10^4			-1.064 $\times 10$		6.305×10^{-4}
79.5		1.68647483×10^4			-1.079 $\times 10$		6.398×10^{-4}
80.5		1.68538185×10^4			-1.093 $\times 10$		6.485×10^{-4}

* 谱线差为 $\Delta_J = \nu_J - \nu_{J-1}$; # Rate $_J = |\Delta_J|/\nu_J$.

对于 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ 跃迁系 (4, 8) 带的跃迁, 一直很难观测到较完整的跃迁谱线数据. 参考文献 [14] 中报道了实验上给出量子数比较低的 ($J = 14.5-36.5$) 的中间一部分共 23 条跃迁谱线的数据. 虽然实验数据比较少, 但是, 使用新公式和物理判据 (16)—(18) 式我们正确地筛选出了最能代表该带跃迁物理信息的 15 条实验谱线. 理论计算结果不但完全重复了已知的实验跃迁谱线, 而且也预测得到了实验上缺失的低阶跃迁谱线和实验上未给出的高量子态的跃迁谱线数据 (图 3). 图 4 给出了此跃迁谱带一级逐差的图像, 从图中可以看到, 理论预测值不仅重复了实验值, 而且无论在低阶部分还是在高阶部分都很好延续了实验值的发展趋势.

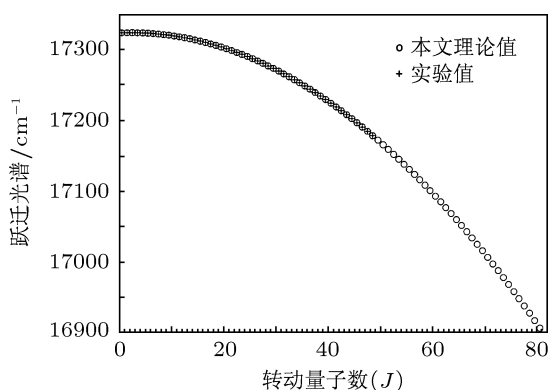


图 1 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega=1/2$) 跃迁系 (3, 7) 带 R 支实验 (“+”) 跃迁谱线与理论 (“o”) 跃迁谱线比较 ($J_{\max} = 80.5$)

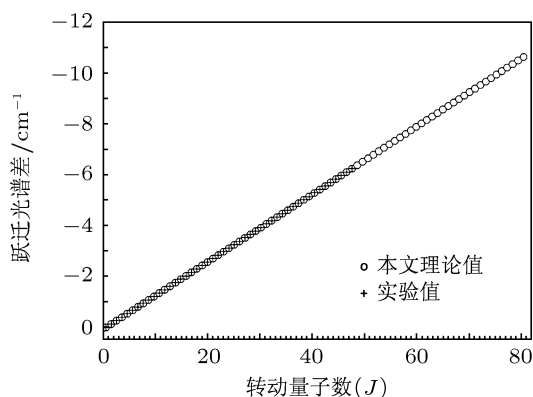


图 2 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega=1/2$) 跃迁系 (3, 7) 带 R 支实验 (“+”) 跃迁谱线与理论 (“o”) 跃迁谱线的比较 ($J_{\max} = 80.5$)

实验上给出的光谱数据包含了所研究体系中所有重要的跃迁信息, 但不同的实验数据中除了包含不同的各种正确物理信息外, 也包含有大小不同的实验误差. 应用新解析公式 (15) 和所提出的物

理判据 (16)—(18) 式, 可以将所研究跃迁带中能最好地代表该体系重要物理特性、且所含误差最小的 15 条最佳实验光谱数据筛选出来. 从而能够精确预测该跃迁带中未知的高振转跃迁谱线和缺失的低阶跃迁谱线, 并能够精确重复已知实验光谱数据. 通常, 所挑选出的最好地满足物理判据 (16)—(18) 式的实验跃迁光谱数据会合理地分布在不同转动量子态区间内, 从而最大限度地反映该跃迁带中所有重要的转动量子态的物理信息. 图 1—图 4 中, 实验光谱数据与理论计算数据符合得很好, 有力地说明了新解析公式 (15) 在物理基础上的合理性和在预测双原子体系高振转跃迁谱线方面的有效性.

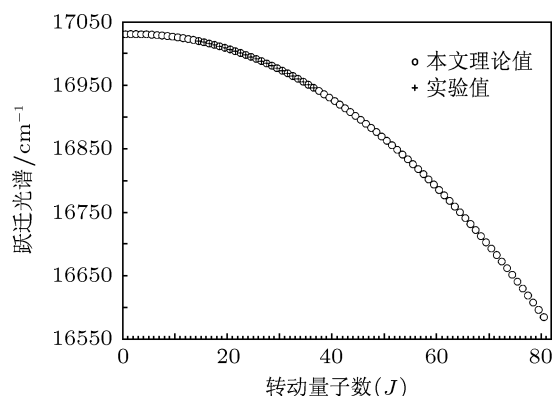


图 3 $^{35}\text{Cl}^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = 1/2$) 跃迁系 (4, 8) 带 R 支实验 (“+”) 跃迁谱线与理论 (“o”) 跃迁谱线的比较 ($J_{\max} = 80.5$)

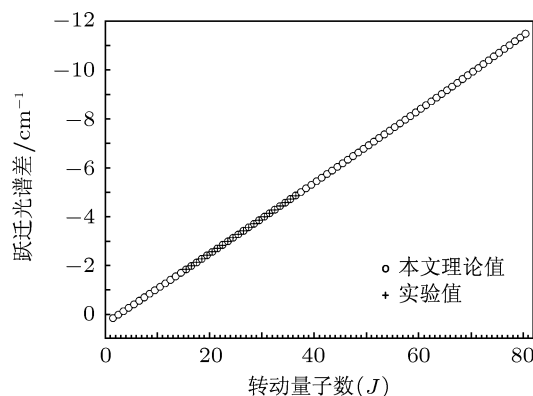


图 4 $^{35}\text{Cl}^+$ 离子 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = 1/2$) 跃迁系 (4, 8) 带 R 支实验 (“+”) 跃迁谱线与理论 (“o”) 跃迁谱线逐差 $\Delta J = \nu_J - \nu_{J-1}$ 的比较 ($J_{\max} = 80.5$)

4 结论

实验上双原子离子的光谱信息往往与其对应的分子光谱信息混在一起, 很难清晰地观察到离子

光谱的跃迁谱线;理论上,虽然原则上可以用量子力学从头计算来处理双原子体系,但其计算量和计算难度随着分子体系中的电子数目的增加和计算中所使用的基组的增大而迅速增加.而离子体系的计算相对于分子体系在处理上更加复杂,这使得要精确地计算多电子离子体系的跃迁谱线更加困难.双原子分子体系的光谱研究已有大量实验报道,而双原子离子的跃迁光谱数据报道还较少.本文基于微分的思想,从双原子体系能级的物理表达式出发,不使用任何数学近似和物理模型,导出了精确预测双原子体系 R 支跃迁谱线的解析公式 (15),并提出了使用新公式预测双原子分子体系跃迁谱线数据时所需满足的物理判据 (16)—(18).应用新解析公式预测某一给定振动带的跃迁谱线时,只需挑选出该振动带的 15 条已知实验跃迁谱线的数值和

该振动带对应的转动常数 B'_v 和 B''_v .因此,使用新公式所预测的跃迁谱线的精度唯一地取决于实验所给出的跃迁谱线的精度.实验观测的光谱数据误差越小,使用 (15) 式预测所得到的光谱数据就越精确.

本文应用新解析表达式研究了 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子和 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 离子的 $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ($\Omega = 1/2$) 跃迁系 (3,7) 带以及 $^{35}\text{Cl}_2^+$ 离子 (4,8) 带的跃迁谱线.结果表明,新解析表达式所预测的数据,不但很好地重复了实验给出的低阶跃迁光谱的数据,而且给出了符合正确物理趋势的高阶跃迁谱线的数据和一些缺失的低阶跃迁谱线的数据.新表达式为得到受实验条件限制难以获得的双原子体系的高阶 R 支跃迁谱线提供了经济而高效的途径.

- [1] Zheng L J, Yang X H, Wu L, Kaniki K, Guo Y C, Liu Y Y, Chen Y Q 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **226** 81
- [2] Zheng L J, Yang X H, Wu L, Kaniki K, Guo Y C, Liu Y Y, Chen Y Q 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **229** 131
- [3] Szajna W, Kepa R 2006 *Spectrochim. Acta A* **65** 1014
- [4] Kepa R, Piotrowska I, Ostrowska-Kopeć M 2009 *J. Phys.* **B 42** 145701
- [5] Sun W G, Fand Q C, Li H D, Feng H 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 35
- [6] Collet D, Huet T R 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **197** 46
- [7] Liu Y Y, Duan C X, Wu S H, Zhuang H, Chen Y Q 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **208** 144
- [8] Weaver S L W, Wiczner M B, Negru B, DiGanqi J P, Tom B A, McCall B J 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **249** 14
- [9] Fosca C, Dufour C, Pinchemel B 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9044
- [10] Fosca C, Pinchemel B, Féménias J L, Huet T R 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 10365
- [11] Fosca C, Pinchemel B, Collet D, Huet T R 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **189** 254
- [12] Kaledin L A, Kaledin A L, Heaven M C 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **197** 246
- [13] Li S, Zheng R, Huang G M, Duan C X 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **252** 22
- [14] Qu S S, Sun W G, Wang Y J, Fan Q C 2009 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **25** 13
- [15] Wu L, Yang X H, Guo Y C, Zheng L J, Liu Y Y, Chen Y Q 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **230** 72
- [16] Wu L, Yang X H, Chen Y Q 2008 *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer* **109** 1586
- [17] Martinez A, Morse M D 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 024308
- [18] Xia Z H, Chan M C, Cheung A S C 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **268** 3
- [19] Zhang J P, Cheng X L, Zhang H, Yang X D 2011 *Chin. Phys. B* **20** 060401
- [20] Liu Y F, Jia Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 033106
- [21] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [22] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063301 (in Chinese) [樊群超, 孙卫国, 李会东, 冯灏 2011 物理学报 **60** 063301]

Theoretical study of the R-branch transition spectral lines of $^{35}\text{Cl}_2^+$ ion*

Li Hui-Dong¹⁾ Sun Wei-Guo^{1)2)†} Fan Qun-Chao²⁾ Feng Hao²⁾

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 27 February 2011; revised manuscript received 15 September 2011)

Abstract

Based on the physical energy expression of diatomic molecule, an analytical formula is developed by taking multiple differences to predict the R-branch rovibrational transition spectral lines of diatomic system. Only 15 accurate experimental transition lines, and two rotational constants $B_{v'}$, $B_{v''}$ corresponding to transition band (v' , v'') are needed when the new formula is used. The new formula is used to study the transition lines of (3, 7) and (4, 8) bands of the $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ system of Cl_2^+ ion. Not only the experimental transition lines are reproduced, but also the lost ones, especially the high-lying transitions ones are obtained.

Keywords: diatomic ion, emission spectrum, R-branch, Cl_2^+

PACS: 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074204), the Science Foundation of the Ministry of Education of China (Grant No. 20100181110085), the Research Fund of Key Disciplines of Atomic and Molecular Physics, and the Fund of Key Laboratory of Advanced Scientific Computation, Xihua University, China.

† E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn