



铷原子簇自发磁矩的实验观测及理论分析

邱淑红 张阳 杨会静 伞星原 刘会媛 张素恒 李繁麟 太军君 周春丽

Experimental observation and theoretical analysis of spontaneous magnetic moment of Rb atom clusters

Di Shu-Hong Zhang Yang Yang Hui-Jing San Xing-Yuan Liu Hui-Yuan Zhang Su-Heng Li Fan-Lin
Tai Jun-Jun Zhou Chun-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 122101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210031

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210031>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铷原子系综自旋噪声谱实验研究

Experimental investigation of spin noise spectroscopy of rubidium atomic ensemble

物理学报. 2020, 69(23): 233201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201103>

气体自发瑞利-布里渊散射的理论分析及压强反演

Theoretical analyses of gaseous spontaneous Rayleigh-Brillouin scattering and pressure retrieving

物理学报. 2018, 67(3): 037801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171672>

太赫兹辅助测量铷原子超快量子相干过程的理论研究

The theoretical study of terahertz-streaking photoionization for ultrafast imaging of density matrix in rubidium atom

物理学报. 2020, 69(17): 173401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200218>

铷原子气体自旋噪声谱测量的信噪比分析

Signal-to-noise ratio of spin noise spectroscopy in rubidium vapor

物理学报. 2017, 66(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017201>

金属价电子结构对磁性和电输运性质的影响

Dependences of valence electronic structure on magnetic moment and electrical resistivity of metals

物理学报. 2017, 66(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.027101>

铷原子D1线真空压缩光场的产生及态重构

Generation and quantum state reconstruction of a squeezed vacuum light field resonant on the rubidium D1 line

物理学报. 2018, 67(9): 094204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172396>

铷原子簇自发磁矩的实验观测及理论分析

邸淑红^{1)†} 张阳^{2)‡} 杨会静^{1)††} 伞星原³⁾ 刘会媛⁴⁾
张素恒³⁾ 李繁麟⁴⁾ 太军君¹⁾ 周春丽¹⁾

1) (唐山师范学院物理科学与技术学院, 唐山 063000)

2) (中国气象科学研究院, 灾害天气国家重点实验室, 北京 100081)

3) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

4) (唐山师范学院化学系, 唐山 063000)

(2021年1月6日收到; 2021年1月25日收到修改稿)

在碱金属原子簇磁性的研究中, 存在自由原子簇含有的原子个数及其磁矩难以准确确定的问题, 本文采用光磁共振光谱检测手段, 对工作温度约为 328 K 的饱和铷蒸汽样品中单原子分子 $^{87}\text{Rb}_1$ 和 14 种簇粒子 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ ($n' = 2, 3, \dots, 15$) 的磁矩进行了深入研究. 实验结果表明: 在同一外磁场下, 14 种簇粒子 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 的共振频率 $f_{n'}$ 与 $^{87}\text{Rb}_1$ 的共振频率 f^* 之间存在 $f_{n'} = f^*/n'$ 的数值关系, 并且各簇粒子的磁矩值与振幅值均随 n' 的大小和奇、偶性呈现不同性质的变化规律. 运用分子轨态理论通过 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}$ 联合原子簇构造模式, 给出 14 种簇粒子 $^{87}\text{Rb}_n$ ($n = 2, 3, \dots, 15$) 的基态和最低激发态的电子组态和分子态项型, 分析了各分子态的稳定性和发生可见塞曼效应的可能性. 进一步基于双原子分子磁矩公式计算, 发现当 $n = n'$ 时 $^{87}\text{Rb}_n$ 的磁矩值与 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 的磁矩值严格吻合 (平均相对误差仅为 0.6765%), 证实了 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 和 $^{87}\text{Rb}_n$ 的对应关系.

关键词: 铷簇粒子, 共振光谱, 5s 电子个数, 平均磁矩值

PACS: 21.10.Ky, 96.25.Jz

DOI: 10.7498/aps.70.20210031

1 引言

原子簇研究对新材料的制备和簇分子科学的发展起到了决定性基础作用. 近些年来, 人们对在温度 $T < 100$ K 的铝沸石中碱金属原子簇的磁性和光学性质进行了深入研究. 铝沸石中的钠簇既不表现铁磁性, 也不表现顺磁性, 而是具有抗磁性, 铷簇和钾簇都有铁磁性, 但铷簇的铁磁性比钾簇要弱一些^[1]. 有研究还证实: 碱金属的小粒子簇会在没有磁元素的孤立自由原子簇中, 当它含有奇数个 ns 电子时因为 Hund 耦合会展示出磁矩^[2], 并

认为如果簇粒子的 Jahn-Teller 效应强于 Hund 耦合时, 在含有偶数个 ns 电子的非线性簇分子中磁矩就会消失^[3,4]. 在铝沸石 LTA 中的钾原子簇具有铁磁性, 铷原子个数很少的簇也具有铁磁性, 以及沸石晶格中的碱金属簇的磁性与孤立的自由原子簇磁性以及大块材料的磁性都会有很大不同^[5]. 钾簇自发磁化强度与每个沸石分子筛中钾原子簇含有的平均 4s 电子个数密切相关^[6], 钾原子簇磁矩之间的相互作用是反铁磁性的^[7,8], 还发现 4s 电子自旋的倾斜机理是自发磁性的根源^[9]. 铷与钾两种元素在合金簇沸石 $\text{K}_{6.5}\text{Rb}_n\text{AL}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ 中, 当铷原子个数 $n > 2$ 时有铁磁性, 并且这种簇的铁磁性很不完备, 与簇中的残余钾离子密切相关^[10]. 日本的

† 通信作者. E-mail: 792423642@qq.com

‡ 通信作者. E-mail: 185540891@qq.com

†† 通信作者. E-mail: yanghj619@126.com

Nakano 等^[11]对铝沸石中的铷簇铁磁性进行了较详细的研究,发现低温 100 K 以下的铷簇中 5s 电子个数 $n > 2$ 时,原子簇的铁磁性十分不完整,其簇磁矩大小与原子簇中的很小部分的铷簇磁距排序相关.日本的 Duan 等^[12]在低温条件下,在直径约为 11 Å 铝沸石笼子中铷原子个数大于 4 的铷簇中观察到了簇的铁磁性质,并且证明铷簇磁矩之间的耦合呈现出反铁磁性质,且进一步讨论了铷簇铁磁性的起源.

前人研究限于铝沸石周期骨架里的铷簇或合金铷簇在低温下自发磁化强度和磁化率以及其居里温度的观测,而对常温或较高温度下的铷元素的孤立自由原子簇的磁矩大小的研究内容还未见报道.针对这种状况,在光磁共振吸收光谱分析的基础上,本文对铷元素三相点 (312.41 K) 附近的 300—328 K 温度下孤立自由铷原子簇 $^{87}\text{Rb}_n$ 的磁矩进行了深入研究,通过实验和理论计算分别得到了密闭容器内充有约 1333.3 Pa (10 Torr) 缓冲气体氮气的饱和铷蒸馏汽样品中含有的孤立原子簇的自发磁矩的具体数值,并证实其磁矩大小与其含有的 5s 电子个数 n 存在的依赖关系;分析了铷簇磁矩的形成与 5s 电子自旋排列的相互耦合的相关性.这些研究内容是进一步探索铷原子簇的物化性能所必需的理论基础,对于未来多原子分子磁矩的研究具有很重要的推进作用.

2 实验和现象

2.1 实验过程

近 20 年作者在测量大量铷蒸馏气体样品中单原子分子 $^{87}\text{Rb}_1$ 的朗德因子及其磁矩时,逐步发现了其他 14 种簇粒子 (^{87}Rb) $_n$ 及其共振光谱,并对其实验现象进行全面分析,本文是在此基础上完成的.样品是密闭于石英玻璃瓶中的通过充入压强为 1333.3 Pa (10 Torr) 缓冲气体氮气的饱和铷蒸馏气体,工作温度约为 328 K,铷蒸馏气体中主要成分是 $^{87}\text{Rb}_1$ 和 $^{85}\text{Rb}_1$ 单原子分子气体.主要装置中的电磁系统和光路系统由北京大华 DH807A 型光泵磁共振实验仪的主体装置部分构成,见相关文献^[13]中的实验装置图 7-3-5,射频信号源改用能够提供频率范围在 0—5 MHz、信号峰峰值为 0—15 V 连续可调的模拟信号源;示波器采用深圳市鼎阳科技股份有限公司制造的四通道彩显

SD3000x 数字示波器,其最小分度值为 1 mV,屏幕分辨率为 1024 × 768 像素;磁场是由电磁装置中水平励磁线圈提供,励磁电流范围为 0—1000 mA,相应磁场场强在 0—4.752 G (1 G = 10⁻⁴ T) 之间并连续可调;再叠加周期扫描水平调制磁场,场强峰峰值为 0—1.5 G (1 G = 10⁻⁴ T),波形为三角波,频率为 20 Hz,扫场波形如图 1 中三角波形所示.光源是 7948 Å 铷原子光谱经透镜和波片调制后 7948 Å 的 D₁σ⁺光.检测固态样品尺寸大小使用的是 JEM-ARM200F NEOARM 原子级分辨率透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM).需要说明的是,本研究样品内含有铷的两种同位素 ^{87}Rb 和 ^{85}Rb ,检测到的两种同位素的簇粒子的共振光谱规律相似,因篇幅所限,本文仅以 ^{87}Rb 元素的研究情况为例.

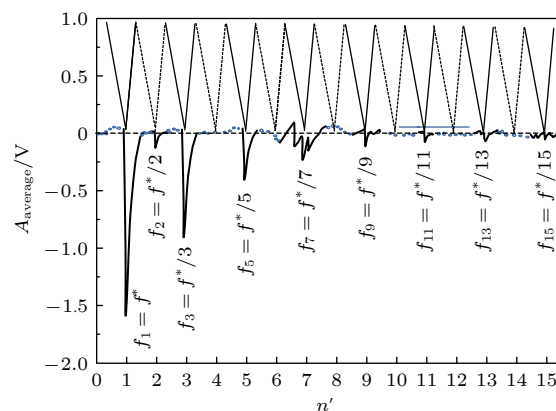


图 1 实验测量的 $n' = 1—15$ 的铷簇粒子共振光谱振幅及形态示意图

Fig. 1. Schematic illustration of the resonance spectral amplitudes and shape of the 1–15 kinds of Rb cluster particles derived from experiments.

2.2 实验现象

对样品进行光磁共振实验检测发现,固定一水平磁场值,改变水平磁场方向与扫场及地磁场水平分量方向相同或相反,两个方向上均能出现除了单原子分子 $^{87}\text{Rb}_1$ 一对共振光谱以外的其他相对弱小的 14 对相似共振光谱.通过对这些共振光谱信息进行大量采样、比对、分析,逐渐准确捕捉到了这些共振光谱的频率、振幅大小、形态等特征.获得了包括 $^{87}\text{Rb}_1$ 光谱在内的 15 对共振光谱振幅形态示意图如图 1 所示.

从图 1 可以看出光谱规律如下:

1) 同一外场下,除 $^{87}\text{Rb}_1$ 以外的 14 对共振光

谱的频率 $f_{n'}$ 与 $^{87}\text{Rb}_1$ 的共振光谱频率 f^* 之间存在 $f_{n'} = f^*/n'$ 的关系, 其中 $n' = 2, 3, \dots, 15$, 是正整数, 共振信号幅度 $\bar{A}_{n'}$ 均小于 $^{87}\text{Rb}_1$ 的共振幅度 \bar{A}_1 , $\bar{A}_1 \approx 1574.5$ mV 并且这 14 对光谱振幅值及形态随 n' 数值的大小和奇偶性呈现两种不同性质变化规律.

2) 当 n' 为奇数时, 簇粒子的共振光谱均有一个凸出的共振峰, 形态略显不同, 并且振幅值随 n' 值的递增而递减. 本文检测出了除 $^{87}\text{Rb}_1$ 以外的 n' 为奇数 ($n' = 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$) 的簇粒子的光谱, 结果见补充材料 SA 的图 SA1 (online), 其振幅大小及形态示意图见图 1.

3) 当 n' 为偶数值时, 只有 $n' = 2$ 的共振光谱有一凸出共振峰, 并且平均幅值约为 $\bar{A}_2 \approx 105.75$ mV 明显小于 \bar{A}_1 的幅值, 其余偶数的共振光谱振幅值均为 0, 这些振幅值均为 0 的光谱特征正是 n' 为偶数的相应共振频率 f^*/n' 处的统一标志. 实验共检测出了 $n' = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ 的光谱信息, 结果见补充材料 SA 的图 SA2 (online), 其振幅值大小及形态示意图见图 1.

2.3 样品表征

考虑到样品工作温度为 300—328 K, 该温度在铷元素三相点 314.14 K 附近, 而且饱和蒸馏气体中的碱金属铷原子分子经过多次加热与冷却制作过程, 在不可避免的铷原子分子相互碰撞中, 它们会像其他碱金属元素钠、钾一样很容易簇起来 [14,15,16]. 相关文献中曾证实在碱金属单原子分子蒸汽中发现含有稳定的双原子分子的现象 [14]. 为确定本文所用的单原子分子铷蒸汽样品中含有多原子个数的原子簇粒子, 对本文用的 75% 样品进行了 SEM 和 TEM 检测, 检测结果如图 2 所示.

由文献 [17,18] 可知, 两个铷原子簇分子的最小核间距为 0.495 nm, 依据 Na_{15} 的结构形状 [19], 估算 $^{87}\text{Rb}_{15}$ 簇的直径为 $2 \times 0.495 = 0.99$ nm, 约等于 1 nm. 图 2(a) 中的黑色团簇是直径约为 20 nm 的簇粒子, 估算大约上百个铷原子簇的大小, 图 2(b) 中黄色圆圈内的黑色团簇是多个直径不等的纳米级粒子, 图 2(c) 和图 2(d) 是固态样品中相互对照的实物粒子与铷原子的绿色点状分布图 (EDS mapping). 由此可见铷蒸馏气体样品中确实存在簇粒子, 共振光谱图 1 是铷蒸馏气体含有的多种自由原子簇粒子 (^{87}Rb) $_n$ 的共振光谱.

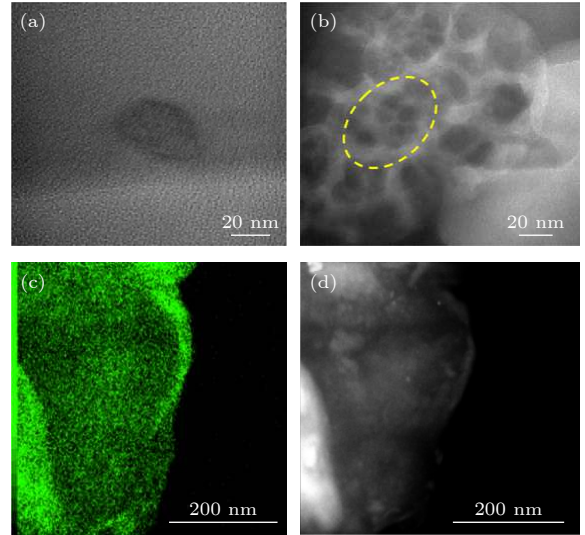


图 2 (a), (b) 铷簇颗粒的 TEM 图片; (c), (d) 铷元素分布图
Fig. 2. (a), (b) TEM images of the Rb cluster particles; (c), (d) the distribution of rubidium by EDS mappings.

3 实验数据分析和讨论

3.1 实验数据与结果

用 $^{87}\text{Rb}_1$, (^{87}Rb) $_2$, ..., (^{87}Rb) $_{15}$ 符号分别代表实验中测到的包含 $^{87}\text{Rb}_1$ 在内 $n' = 1, 2, \dots, 15$ 的 (^{87}Rb) $_n$ 的 15 种粒子. 本文采用在水平稳恒励磁电流 I_0 为 500—1000 mA, 即水平稳恒磁场强度 H_0 为 2.376—4.752 G 条件下的共振光谱测试数据. 测试方法与相关光磁共振文献 [13] 中测量单原子分子 $^{87}\text{Rb}_1$ 的 g 因子实验方法基本相同, 当水平稳恒磁场 H_0 的方向与扫描磁场 H_s 及地磁场水平分量 $H_{d//}$ 方向一致时, 从 500 mA 开始, 固定水平励磁电流 I_0 值即固定了水平磁场强度 H_0 , 从小到大调节与 H_0 方向相垂直的射频磁场的频率 f_1 , 当 f_1 满足

$$hf_1 = g_F \mu_B \Delta M_F \cdot (H_0 + H_s + H_{d//}) \quad (1)$$

就会产生塞曼能级之间的共振跃迁. (1) 式中的 M_F 为每一种原子簇的总分子角动量 F 在磁场 H_0 (z 轴) 方向的分矢量, 其磁能级量子数 $M_F = F, F - 1, F - 2, \dots, -F$, 当跃迁选择定律为 $\Delta M_F = \pm 1$ 时, 会有两个相邻塞曼能级共振跃迁信号发生, 当矢量 M_F 的方向与水平磁场 H_0 的方向一致, 可将 (1) 式写为

$$hf_1 = g_F \mu_B (H_0 + H_s + H_{d//}). \quad (2)$$

同样, 当水平稳恒磁场 H_0 与扫描磁场 H_s 及地磁场水平分量 $H_{d//}$ 方向相反时, 从小到大连续调节

与 H_0 方向相垂直的射频交变磁场的频率 f_2 , 当 f_2 满足

$$hf_2 = g_F \mu_B (H_0 - H_s - H_{d//}), \quad (3)$$

粒子也会吸收射频能量, 产生 $\Delta M_F = \pm 1$ 的相邻塞曼能级共振跃迁信号.

将 (2) 式与 (3) 式相加, 并令 $\bar{f} = \frac{1}{2}(f_1 + f_2)$ 得

$$h\bar{f} = g_F \mu_B H_0, \quad (4)$$

由 (4) 式可粗略地认为各簇粒子在磁场 $H_0(z)$ 方向上的磁矩 $\bar{\mu}_{n'}$ 的量值 $\mu_{n'}$ 为

$$\mu_{n'} = g_F \mu_B, \quad (5)$$

相应各簇粒子的朗德因子 $g_{n'}$ 为

$$g_{n'} = g_F. \quad (6)$$

首先测量 $^{87}\text{Rb}_1$ 的共振信号, 记录其共振频率值 f_1 , f_2 及平均值 \bar{f} 和相应的共振信号振幅值 $A_{\text{同}}$, $A_{\text{反}}$ 和 \bar{A} , 然后用同样方法, 在同一外场下, 连续向小调节射频信号源的频率, 在 $f_{n'} = f^*/n'$ 处就会出现相应的其余 14 种簇粒子的共振信号, 分别记录这 14 种共振信号的 f_1 , f_2 , $A_{\text{同}}$, $A_{\text{反}}$ 的值及形态, 共振光谱原图见补充材料 SA (online), 并在补充材料 SB (online) 中将记录的光谱数据分别列表显示, 包含 15 种粒子的 $\bar{f}_{n'}$, $\bar{A}_{n'}$ 以及由 (4)–(6) 式求得各簇粒子的朗德因子值 $g_{n'}$ 及磁矩 $\mu_{n'}$. 从水平稳恒电流 500 mA (2.376 G) 起至 1000 mA (4.752 G), 每隔 20 mA (约 0.095 G) 固定一个水平稳恒磁场 H_0 值, 进行一次信号测量和记录. 详细情况见补充材料 SB, SC, SD 中各表的数据值及计算结果. 对应 $n' = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ 为奇数的粒子的共振光谱数据与计算的朗德因子和磁矩值均列在补充材料 SB 中的表 SB1–SB8 (online), 对于 n' 为偶数的粒子的共振光谱数据, 因为只有 $n' = 2$ 有共振信号, 振幅值约为 105 mV, 其他 $n' = 4, 6, 8,$

10, 12, 14 的簇粒子共振光谱振幅均为 0, 虽理论上也能计算其同一磁场条件下的磁矩值, 但因实测共振振幅为 0, 证明其磁矩消失为 0, 并在相应表中进行了个别标注和说明, 详细数据见在补充材料 SC 中的表 SC2–SC7 (online). 15 种粒子的共振光谱振幅值及平均值见补充材料 SD (online), 1–15 种粒子的共振光谱振幅平均值及形态示意图见图 1.

截取补充材料 SB, SC, SD 中各簇粒子相应的朗德因子、磁矩、振幅的平均值 $\bar{g}_{n'}$, $\bar{\mu}_{n'}$, $\bar{A}_{n'}$, 如表 1 所列.

再利用补充材料 SB 中表 SB1–SB8 和补充材料 SC 中表 SC1 的 \bar{f} 与 H_0 的数据生成 9 种簇粒子的实验磁矩曲线, 如图 3 所示.

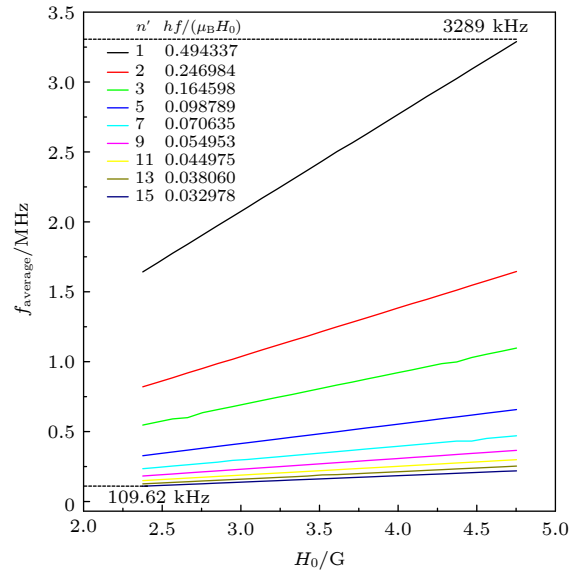


图 3 实验测得的 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 的 9 种簇粒子的共振频率 \bar{f} 与磁场 H_0 的关系曲线 ($n' = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$)

Fig. 3. Magnetic field strength H_0 dependence of resonance frequency \bar{f} for the 9 kinds of Rb cluster particles $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ ($n' = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$).

表 1 实验获得的 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 各粒子的平均 $\bar{g}_{n'}$, $\bar{\mu}_{n'}$, $\bar{A}_{n'}$
Table 1. The $\bar{g}_{n'}$, $\bar{\mu}_{n'}$, $\bar{A}_{n'}$ of the 15 kinds of cluster particles $(^{87}\text{Rb})_{n'}$.

n' 为奇数粒子	n'	$\bar{g}_{n'}$	$\bar{\mu}_{n'}/\mu_B$	$\bar{A}_{n'}/\text{mV}$	n' 为偶数粒子	n'	$\bar{g}_{n'}$	$\bar{\mu}_{n'}/\mu_B$	$\bar{A}_{n'}/\text{mV}$
$^{87}\text{Rb}_1$	1	0.494337	0.494337	1574.50	$(^{87}\text{Rb})_2$	2	0.246984	0.246984	105.75
$(^{87}\text{Rb})_3$	3	0.164598	0.164598	883.07	$(^{87}\text{Rb})_4$	4	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_5$	5	0.098789	0.098789	383.47	$(^{87}\text{Rb})_6$	6	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_7$	7	0.070635	0.070635	188.70	$(^{87}\text{Rb})_8$	8	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_9$	9	0.054953	0.054953	84.92	$(^{87}\text{Rb})_{10}$	10	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_{11}$	11	0.044975	0.044975	48.62	$(^{87}\text{Rb})_{12}$	12	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_{13}$	13	0.038060	0.038060	31.55	$(^{87}\text{Rb})_{14}$	14	0	0	0
$(^{87}\text{Rb})_{15}$	15	0.032978	0.032978	12.63					

3.2 实验结果与讨论

由图 3 可以看出, 9 种簇粒子的共振频率 \bar{f} 与外磁场 H_0 呈线性关系, 因此得出各簇粒子 $\bar{g}_{n'}$ 因子是常数, 也就是各簇粒子的磁矩值不随外磁场的改变而改变, 因此实验测得各簇粒子磁矩是各粒子的固有自发磁矩 $\bar{\mu}_{n'}$. 而稳定的 $\bar{g}_{n'}$ 因子数值是由每个簇粒子中的 5s 价电子的化学结构环境所决定的^[20], 由此证明这些粒子是处在稳定分子态结构中, 并且这些稳定态有可见的塞曼共振跃迁信号产生.

实验获得的 $n' = 1, 2, \dots, 15$ 各簇粒子的磁矩数值分别为: 0.494337, 0.246984, 0.164598, 0, 0.098789, 0, 0.070635, 0, 0.054953, 0, 0.044975, 0, 0.038060, 0, 0.032978, 单位为 μ_B . 可以看出测得的簇粒子的磁矩值均在玻尔磁子 μ_B 数量级, 证明这 9 种磁矩值不为 0 的簇粒子均有轨道角动量和自旋角动量不为 0 的分子合角动量^[14], 簇粒子的磁矩值随 n' 值由小到大递增而递减. $n' = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ 偶数的粒子磁矩值均为 0, 证明这些簇粒子磁矩消失为 0. 总体上这些簇粒子的磁矩值 $\bar{\mu}_{n'}$ 随 n' 值及其奇偶性呈现出了两种不同性质的依赖关系.

因 n' 为奇数的簇粒子自发磁矩不为 0^[14,21], 其磁矩在水平磁场 z 方向上的分量值 $\mu_z = \bar{\mu}_{n'} \neq 0$, 在水平稳恒磁场 H_0 的作用下, 粒子会以一定固有角频率 ω_0 绕 z 轴进动, 粒子在相邻塞曼能级的跃迁概率正比于矩阵组元 $R_z^{M_F M_{F\pm 1}} = \int \varphi_{M_F}^* \mu_{n'} \varphi_{M_{F\pm 1}} d\tau \neq 0$ 量值的平方, 当在垂直于 z 轴的 x 方向施加射频磁场 $H_1 \cos \omega t$ 时, 在 $H_0 \gg H_1$, 射频频率 ω 满足共振条件 $\omega = \omega_0$ 条件下, 粒子会吸收射频能量产生塞曼跃迁, 与射频子进行能量交换, 故能检测到幅值不为 0 的吸收信号^[14,21]. 相反, n' 为大于 4 的偶数的簇粒子因自发磁矩消失为 0, 粒子磁矩在磁场 z 方向的分量 $\mu_z = \bar{\mu}_{n'} = 0$, 使跃迁概率组元 $R_z^{M_F M_{F\pm 1}} = \int \varphi_{M_F}^* \mu_{n'} \varphi_{M_{F\pm 1}} d\tau = 0$, 粒子不会与 x 轴的交变射频磁场 $H_1 \cos \omega t$ 发生能量交换, 检测信号的幅值固然为 0, 其中 $\varphi_{M_F}, \varphi_{M_{F\pm 1}}$ 为每个簇粒子的两个相邻塞曼子能级的本征波函数, $d\tau$ 是粒子所在的三维整个组态空间的体积元. n' 数值的物理本质意义将在第 4 和第 5 小节中深入探讨.

实验还证明了, 对于本文中磁矩值不为 0 的除 $^{87}\text{Rb}_1$ 以外的 8 种簇粒子, 其由稳定分子态跃迁

到相邻塞曼能级时, 一定产生了簇粒子解离成单原子的现象^[14,22], 才能在光磁共振检测中看到图 1 所示的因共振吸收射频子后又吸收单原子光谱 7948 Å 的 $\text{D}_1\sigma^+$ 光的共振光谱.

在铷蒸汽中的簇粒子是属于大核间距的簇分子, 基态或最低激发态的簇分子内的原子之间只有介于金属键与范德瓦耳斯键力之间的作用力^[14,22], 限于范德瓦耳斯力使其势能曲线在颇大核间距上有一个很小的极小值, 这些簇分子也叫范德瓦耳斯分子, 在 328 K 左右, 当 kT (0.028 eV) 近于离解热 ($^{87}\text{Rb}_2$ 离解热最大为 0.49 eV) 小于 3.5 eV^[14,22], 在低气压 (P (1333.3 Pa) 小于 0.02 个大气压) 条件下, 热碰撞就可能使簇分子解离成单原子. 因此在本实验中, 具有跃迁概率组元不为 0 的簇分子, 在原子光谱 7948 Å 的 $\text{D}_1\sigma^+$ 光辐照下, 由稳定的簇分子态吸收射频能量后, 跃迁到簇分子的相邻塞曼能级的分子态. 因为对于一个簇分子能检测出的稳定态很稀少^[14], 跃迁后的这个相邻塞曼子能级的分子态或是不稳定预离解态或是在激发到这个稳定态的过程中, 由于 $\text{D}_1\sigma^+$ 原子光谱的辐照或多体碰撞, 如 I_2, Hg_2 一样由于原子光谱辐照而解离为 I, Hg 单原子, 铷簇分子同样地解离为 $^{87}\text{Rb}_1$ 原子, 从而使解离后的单原子吸收了 7948 Å 的 $\text{D}_1\sigma^+$ 原子光谱, 发生了簇分子的塞曼跃迁共振解离为原子而原子又吸收原子光谱的现象^[14]. 但 $n' = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ 偶数的 6 种簇分子因为磁矩消失而使跃迁概率组元量值为 0, 不能吸收到射频子能量而未被解离, 因此其光谱振幅均为 0. 当然簇分子吸收射频能量跃迁后被解离的过程也会与多体碰撞和自发辐射光子而复合成簇分子的过程相动态平衡, 以保证样品中含有的各簇分子比例的相对稳定. 这也许就是形成实验中观察到的稳定的 14 种簇粒子吸收或不吸收 $\text{D}_1\sigma^+$ 原子光谱的原因. 详细的簇分子解离与复合机理尚待进一步研究.

本文依据表 1 中 (^{87}Rb) $_{n'}$ 的平均磁矩值与 n' 值大小及其数值奇偶性的依赖关系, 再结合前人在较低温度下获得的铝沸石中的 $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 簇的自发磁化强度, 铁磁性与 ns 电子个数和其个数的奇、偶性的依赖关系^[2-4,7-12], 并根据已报道的碱原子的易簇性质以及铷单原子气体中检测出了稳定的 $^{87}\text{Rb}_2$ 的双原子分子等事实^[14], 可推测实验测到的 (^{87}Rb) $_{n'}$ 14 种簇粒子也许分别相应的由 2—15 个

铷原子组成的化学意义上的铷自由原子簇 $^{87}\text{Rb}_n$ 包括单原子分子在内的 15 种原子簇分别用 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_1, ^{87}\text{Rb}_2, \dots, ^{87}\text{Rb}_{15}$ 符号表示, $n = 1, 2, \dots, 15$. 为了证明这一议题, 基于分子轨态理论对铷原子簇分子的磁矩计算进行了尝试性的理论探究.

4 理论分子轨态法计算铷原子簇 $^{87}\text{Rb}_n$ 的平均磁矩

4.1 各簇分子的核间距大小及 Hund 耦合属性的判断

根据相关文献估算 $2 \leq n \leq 15$ 铷簇分子核间距 r_e 数值大约在 $0.495 \leq r_e \leq 0.990$ nm 之间 [14,17-19], 其 5s 价电子居于主壳层数为 5 的大壳层范围, 故判断铷簇分子为大核间距的大壳层簇分子结构类型. 再依据有关铷原子的单原子超精细能级图 [13,15], 因为碱金属价电子近似可以看作自由电子, 价电子与原子实之间的相互作用非常弱, 但几个原子形成簇以后, 电子运动与核间轴连线的相互作用却非常强, 这种类型的耦合通常属于 Hund(a) 的情形, 因此铷元素的自由原子簇属于 Hund(a) 情形. 那么这些簇分子从基态跃迁到第一激发态的跃迁规则均符合 Hund(a) 情形跃迁规则 [14].

4.2 $^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$ 原子簇分子的电子组态和项型构建及其稳定性的判断

本研究引用 $\text{Na}_n + \text{Na}_1$ 原子簇构建模式 [19], 即用 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$ 逐一添加一个原子构建原子簇的模式, 构造出原子数逐渐增多、化学意义上的 2—15 个原子组成的 $^{87}\text{Rb}_n$ 的 14 个簇分子. 在每个簇分子中含有由原子的原子核和核外 KLMN_{spd} 的闭壳层电子组建成的封闭的大分子实, 即不论由几个原子形成的团簇, 它们都可以粗略地看成由不同个封闭的原子实凑近构成封闭的大分子实, 大分子实外开壳价电子在 5s 与 4d 壳层或更高层发生分子轨态顺序重排 (也就是通常所说的 5s 与 4d 轨道杂化), 这些价电子不再属于某一个固定原子, 而是按着大核间距大壳层分子的泡利原理原则, 尽可能优先填入能量最低的分子轨态.

用一个新的视角去看原子簇分子, 将其看作是由双分子构成的簇分子即 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$. 再将双分子 $^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$ 簇比照双原子分子; 用双分子 $^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$ 的分子实中心连线轴即

$^{87}\text{Rb}_{n-1}$ 的分子实中心与 $^{87}\text{Rb}_1$ 的核心连线 (以后称作实间轴, a spindle connecting the real centers of two molecules), 比照双原子分子的核间轴; 再用双分子 $^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_1$ 的任一价电子 i 的轨道角动量在分子实中心连线轴上的分量量子数 λ_i , 比照双原子分子的任一价电子 i 的轨道角动量在核间轴上的分量量子数 A_i , 其量值为 $\lambda_i(h/(2\pi))$, $\lambda_i = 0, 1, 2, 3, \dots$, 分别将这些电子称作 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 电子. 只要簇分子不脱耦, 这里的 λ_i 与双原子分子的 A_i 意义完全相同. 又因为电子自旋角动量量子数 S 的意义随着核间距为任何距离都保持不变, 因此双分子簇与双原子分子的 S 意义完全相同 [14]. 并根据 λ_i, S 的数值粗略地写出各簇分子电子组态和分子项簇, 双分子簇就可以像双原子分子一样写出电子组态和分子态项型. 这种用电子组态表达分子的电子结构方法, 虽然比较粗略, 但这是唯一能正确确定出任何分子项态的方法 [14].

按照分子轨态方法 [14], 参考文献 [14] 中的表 29、表 33、表 34 以及图 157 界定相关条件, 并结合具体簇分子的核间距大小和 Hund(a) 情形, 写出了表 2 中 $^{87}\text{Rb}_n$ 的大壳层双原子分子的各簇分子基态电子组态和分子态项型. 并按着只将基态中一个电子跃迁到较高轨态的 Hund(a) 情形的激发原则, 即遵从 $\Delta\lambda = 0, \pm 1, g \leftrightarrow u, \Delta n = 0, \pm 1, \Delta S = 0$, 的跃迁法则, 求出最低激发态的电子组态和分子态项型. 根据成键与反键的电子对数目之差 $P_a - P_b$, 对每个分子态的稳定性给出初步判断, 表 2 中的 $\lambda_{\text{合}}, S$ 分别代表簇分子轨道与自旋的合角动量在实间轴的分量量子数.

4.3 簇分子的项态结果与讨论

从表 2 各簇分子的项态可知:

1) 稳定性: 表 2 中 15 种分子的各自相应的基态 X 与最低激发态 A 的 $P_a - P_b$ 的数值均相同, 也就是稳定性相同, 证明同一分子基态和最低激发态存在的 Σ, Π 态或是 Π_g, Π_u 是同样稳定的分子态 [14].

2) 简并性: $^2\Sigma_g, ^2\Sigma_u, ^2\Pi_g, ^2\Pi_u$ 均是含有 5s 电子数为奇数的分子基态与激发态, 它们的简并度均由自旋引起, 符合按 Jahn-Teller 效应原理的简并态稳定性预期 [23,24], 并且有相关文献证明这些粒子均具有自发磁矩不为 0 顺磁性 [2]. 表 2 中简并态 $^3\Sigma_g, ^3\Pi_g$ 仅是 $^{87}\text{Rb}_2$ 中两个自旋平行的电子, 其合自旋量子数为 1, 使其简并度为 3, 也是由自旋引

起的简并度, 又因⁸⁷Rb₂是线性结构分子, 具有自旋引起的顺磁性, 符合Jahn-Teller效应原理的简并态稳定性预期. 非简并态的多原子簇的4个分子态¹Σ_u, ¹Σ_g⁺, ¹Π_g, ¹Π_u均是含有5s电子数为偶数, 且n > 4的簇分子, 而且均是非线性结构分子, 因此其不具有顺磁性^[2,19,23,24]

3) 磁性: 对于有磁性的²Σ_g, ²Σ_u, ³Σ_g, ²Π_g,

²Π_u, ²Π_u, ³Π_g稳定分子态, 根据相关文献研究^[14], 通常λ_合 = 0的²Σ_g, ²Σ_u, ³Σ_g这三个Σ态在外磁场中的塞曼裂距非常小, 因检测不到可以忽略; 对于λ_合 = 2, 3的Δ, Φ态由于分子态稳定性差使其不能始终存在于样品气体中, 它们的塞曼效应分裂也难以检测到; 只有λ_合 = 1的²Π_g, ²Π_u, ³Π_g三个分子态稳定性高而且具有显著可见的塞曼效应, 所以这

表2 15种原子簇分子⁸⁷Rb_n的基态和最低激发态的电子组态和分子态项型表

Table 2. Electron configuration and molecular state of the ground state and the lowest excited state of 15 kinds of cluster particles ⁸⁷Rb_n.

团簇分子, 参考分子	基态电子组态和分子态及λ _合 和S	最低激发电子组态及其λ _合 和S (Hund(a) 情形跃迁规则 Δλ = 0, ±1, g ↔ u, Δn = 0, ±1, ΔS = 0)	基态X与最低激发态A 稳定性比较 P _a - P _b
⁸⁷ Rb ₁	KLMN _{spd} (σ _g 5s) ² Σ _u , λ _合 = 0, S = 1/2	KLMN _{spd} (π _u 4d) ² Π _u , λ _合 = 1, S = 1/2	X: P _a - P _b = 1/2 A: P _a - P _b = 1/2
⁸⁷ Rb ₂ ⁸⁵ Rb ₂ ^[14]	(σ _g 5s) ² , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0 或 [(σ _g 5s)(σ _u 5s)], ³ Σ _u ⁺ , λ _合 = 0, S = 1]	(σ _g 5s)(π _u 4d), ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0 或 [(σ _u 5s)(π _u 4d)], ³ Π _g , λ _合 = 1, S = 1]	X: P _a - P _b = 1 - 0 = 1 A: P _a - P _b = 1 - 0 = 1 [X: P _a - P _b = 1/2 - 1/2 = 0 A: P _a - P _b = 1/2 - 1/2 = 0]
⁸⁷ Rb ₃	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s), ² Σ _u ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2	(σ _g 5s)(σ _u 5s)(π _u 4d), ² Π _g , λ _合 = 1, S = 1/2	X: P _a - P _b = 1 - 1/2 = 1/2 A: P _a - P _b = 1 - 1/2 = 1/2
⁸⁷ Rb ₄	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s)(σ _u 5s) ² (π _u 4d), ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 1 - 1 = 0 A: P _a - P _b = 1 - 1 = 0
⁸⁷ Rb ₅	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d), ² Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (π _u 4d) ¹ , ² Π _u , λ _合 = 1, S = 1/2	X: P _a - P _b = 1 ¹ / ₂ - 1 = 1/2 A: P _a - P _b = 1 ¹ / ₂ - 1 = 1/2
⁸⁷ Rb ₆	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d)(π _u 4d), ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 2 - 1 = 1 A: P _a - P _b = 2 - 1 = 1
⁸⁷ Rb ₇	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d), ² Π _u , λ _合 = 1, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ¹ (π _u 4d) ² , ² Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2; ² Δ _g , λ _合 = 2, S = 1/2	X: P _a - P _b = 2 ¹ / ₂ - 1 = 1 ¹ / ₂ A: P _a - P _b = 2 ¹ / ₂ - 1 = 1 ¹ / ₂
⁸⁷ Rb ₈	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ² , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ¹ (π _u 4d) ³ , ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 3 - 1 = 2 A: P _a - P _b = 3 - 1 = 2
⁸⁷ Rb ₉	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ³ , ² Π _u , λ _合 = 1, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ¹ (π _u 4d) ⁴ , ² Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2; ² Δ _g , λ _合 = 2, S = 1/2	X: P _a - P _b = 3 ¹ / ₂ - 1 = 2 ¹ / ₂ A: P _a - P _b = 3 ¹ / ₂ - 1 = 2 ¹ / ₂
⁸⁷ Rb ₁₀	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ¹ (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ¹ , ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 4 - 1 = 3 A: P _a - P _b = 4 - 1 = 3
⁸⁷ Rb ₁₁	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ¹ , ² Π _g , λ _合 = 1, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ¹ (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ² , ² Σ _u ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2; ² Δ _g , λ _合 = 2, S = 1/2	X: P _a - P _b = 4 - 1 ¹ / ₂ = 2 ¹ / ₂ A: P _a - P _b = 4 - 1 ¹ / ₂ = 2 ¹ / ₂
⁸⁷ Rb ₁₂	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ² , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ¹ (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ³ , ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 4 - 2 = 2 A: P _a - P _b = 4 - 2 = 2
⁸⁷ Rb ₁₃	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ³ , ² Π _g , λ _合 = 1, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ¹ (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ⁴ , ² Π _u , λ _合 = 1, S = 1/2	X: P _a - P _b = 4 - 2 ¹ / ₂ = 1 ¹ / ₂ A: P _a - P _b = 4 - 2 ¹ / ₂ = 1 ¹ / ₂
⁸⁷ Rb ₁₄	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ⁴ , ¹ Σ _g ⁺ , λ _合 = 0, S = 0	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ³ (σ _u 4d), ¹ Π _u , λ _合 = 1, S = 0	X: P _a - P _b = 4 - 3 = 1 A: P _a - P _b = 4 - 3 = 1
⁸⁷ Rb ₁₅	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ⁴ (σ _u 4d), ² Σ _u ⁺ , λ _合 = 0, S = 1/2	(σ _g 5s) ² (σ _u 5s) ² (σ _g 4d) ² (π _u 4d) ⁴ (π _g 4d) ³ (σ _u 4d) ² , ² Π _g , λ _合 = 1, S = 1/2	X: P _a - P _b = 4 - 3 ¹ / ₂ = 1 ¹ / ₂ A: P _a - P _b = 4 - 3 ¹ / ₂ = 1 ¹ / ₂

注: 表中电子组态仅⁸⁷Rb₁的基态和激发态标出了闭壳层KLMN_{spd}, 其他粒子没有重复标出闭壳层KLMN_{spd}.

三个 Π 态的分子塞曼跃迁信号比其他分子态最有可能被检测到。

4) 塞曼效应可见性: 对于 $\lambda_{\text{合}} = 1$ 的 ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Pi_u$, ${}^3\Pi_g$ 态, 因为只要簇分子有电子的轨道角动量在实轴上的分量不为 0, 在有外磁场时, 自旋角动量 S 引起的塞曼分裂与簇分子在外磁场中总的塞曼裂距相比是非常弱小, 可以忽略^[14], 可认为 $\Sigma_{\text{自旋}} \approx 0$, $\Sigma_{\text{自旋}}$ 表示双分子簇的总自旋角动量 S 在实(核)间轴上的分量 M_S , $\Sigma_{\text{自旋}} = M_S = S, S-1, S-2, \dots, 0, \dots, -S$.

4.4 簇分子平均磁矩的公式计算

将双原子分子在磁场 $\mathbf{H}_0(z)$ 方向上的磁矩分量的平均值 $\bar{\mu}_y$ 公式^[14]

$$\bar{\mu}_y = \frac{(\Lambda + 2\Sigma_{\text{自旋}})(\Lambda + \Sigma_{\text{自旋}})M_J}{J(J+1)}\mu_0. \quad (7)$$

拓展应用于 ${}^{87}\text{Rb}_{n-1} + {}^{87}\text{Rb}_1$ 双分子簇上, 双分子簇在磁场 $\mathbf{H}_0(z)$ 方向上的分量的平均值 $\bar{\mu}_n$ 可对照写为

$$\bar{\mu}_n = \frac{(\lambda_{\text{合}} + 2\Sigma_{\text{自旋}})(\lambda_{\text{合}} + \Sigma_{\text{自旋}})M_F}{F_{\text{合}}(F_{\text{合}} + 1)}\mu_0, \quad (8)$$

(7) 式和 (8) 式中 $\mu_0 = \mu_B$ 为玻尔磁子, 用簇分子的总角动量 $F_{\text{合}}$ 代替双原子分子的总角动量 J , 用双分子的塞曼能级磁量子数 M_F 代替双原子分子的磁量子数 M_J , 它们均由罗素桑德斯耦合而来, 在双原子分子和双分子簇的 $\Sigma_{\text{自旋}} \approx 0$ 意义相同并令 $\Sigma_{\text{自旋}} \approx 0$. 对于属于 Hund(a) 情形的 ${}^{87}\text{Rb}_{n-1} + {}^{87}\text{Rb}_1$ 簇分子, 因单原子分子的 ${}^{87}\text{Rb}_1$ 的基态 $5s_{\frac{1}{2}}$ (${}^2\Sigma_g^+$, $\lambda_{\text{合}} = 0$, $S = 1/2$) 与它的最低激发态 $5p_{\frac{1}{2}}$ (${}^2\Pi_u$, $\lambda_{\text{合}} = 1$, $S = 1/2$) 超精细能级结构分子的合角动量 F_1 相同, 均为 $F_1 = 2$ ^[13], 同理类比, 可设

15 种原子簇的基态和最低激发态的 Π, Σ 两态的分子合角动量也均相同, 而且均可以写为 $F_{\text{合}} = \sum F_n = nF_1 = 2n$, $F_{\text{合}}$ 在磁场 \mathbf{H}_0 方向的分矢量为 M_F , 其磁量子数为 M_F , $M_F = M_{F_{\text{合}}}$, $M_{F_{\text{合}}} = F_{n-1} + F_1, F_{n-1} + F_1 - 1, F_{n-1} + F_1 - 2, F_{n-1} + F_1 - 3, \dots, F_{n-1} - F_1$, 当 $M_{F_{\text{合}}} = F_{\text{合}} = F_{n-1} + F_1 = 2n$ 时, 簇分子的磁矩最大, 当簇分子均用 $\lambda_{\text{合}} = 1$, 令 $\Sigma_{\text{自旋}} \approx 0$. 代入得到最大平均磁矩:

$$\bar{\mu}_n = \frac{(\lambda_{\text{合}} + 2\Sigma_{\text{自旋}})(\lambda_{\text{合}} + \Sigma_{\text{自旋}})M_F}{F_{\text{合}}(F_{\text{合}} + 1)}\mu_0 = \frac{1}{F_{\text{合}} + 1}\mu_0. \quad (9)$$

(9) 式中的 $\mu_0 = \mu_B$, 当 $F_{\text{合}} \gg 1$ 时, 近似地可以将 $F_{\text{合}} + 1 \approx F_{\text{合}}$, 那么 (9) 式就可近似写为

$$\bar{\mu}_n = \frac{1}{F_{\text{合}} + 1}\mu_0 = \frac{1}{F_{\text{合}}}\mu_B = \frac{1}{2n}\mu_B. \quad (10)$$

设 (10) 式中各簇粒子的朗德因子为 \bar{g}_n , 由 $\bar{\mu}_n = \bar{g}_n\mu_B$, 可得 \bar{g}_n 值

$$\bar{g}_n = 1/(2n). \quad (11)$$

依据上述分析与 (10) 式和 (11) 式, 计算有磁矩的 $n = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ 原子簇分子磁矩值和朗德因子值, 见表 3, $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ 的原子簇磁矩和朗德因子均为 0.

4.5 各原子簇分子的共振光谱振幅值理论评估

粗略认为所有簇粒子共振光谱的平均振幅 \bar{A}_n 正比于吸收频率为 f 的射频能量的强度 $I_{\text{吸}}$, $I_{\text{吸}} \propto f|R_z^{M_F M_{F \pm 1}}|^2/d_m$, 因此振幅 \bar{A}_n 可粗略写成

$$\bar{A}_n \propto I_{\text{吸}} \propto f|R_z^{M_F M_{F \pm 1}}|^2/d_m, \quad (12)$$

其中, d_m 是分子态的简并度. 在上述条件下, 按 (12) 式判断各簇粒子共振光谱的振幅, 结果见表 4.

表 3 ${}^{87}\text{Rb}_n$ 簇的磁矩 $\bar{\mu}_n$ 和朗德因子 \bar{g}_n 的理论计算结果
Table 3. Theoretical calculation results of $\bar{\mu}_n$ and \bar{g}_n of Rb clusters ${}^{87}\text{Rb}_n$.

n 为奇数的簇分子	n 为奇数的分子项	5s价电子个数	$\bar{\mu}_n/\mu_B$	\bar{g}_n	n 为偶数的簇分子	n 为偶数的分子项	5s价电子个数	$\bar{\mu}_n/\mu_B$	\bar{g}_n
${}^{87}\text{Rb}_1$	${}^2\Pi_u$	1	1/2	1/2	${}^{87}\text{Rb}_2$	${}^2\Pi_g$	2	1/4	1/4
${}^{87}\text{Rb}_3$	${}^2\Pi_g$	3	1/6	1/6	${}^{87}\text{Rb}_4$	${}^2\Pi_u$	4	0	0
${}^{87}\text{Rb}_5$	${}^2\Pi_u$	5	1/10	1/10	${}^{87}\text{Rb}_6$	${}^2\Pi_u$	6	0	0
${}^{87}\text{Rb}_7$	${}^2\Pi_u$	7	1/14	1/14	${}^{87}\text{Rb}_8$	${}^1\Pi_u$	8	0	0
${}^{87}\text{Rb}_9$	${}^2\Pi_u$	9	1/18	1/18	${}^{87}\text{Rb}_{10}$	${}^2\Pi_u$	10	0	0
${}^{87}\text{Rb}_{11}$	${}^2\Pi_g$	11	1/22	1/22	${}^{87}\text{Rb}_{12}$	${}^2\Pi_u$	12	0	0
${}^{87}\text{Rb}_{13}$	${}^2\Pi_g$	13	1/26	1/26	${}^{87}\text{Rb}_{14}$	${}^2\Pi_u$	14	0	0
${}^{87}\text{Rb}_{15}$	${}^2\Pi_g$	15	1/30	1/30					

表 4 $^{87}\text{Rb}_n$ 与 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 的平均磁矩和振幅值的对比
Table 4. Comparison of average magnetic moment and amplitude of $^{87}\text{Rb}_n$ and $(^{87}\text{Rb})_{n'}$.

团簇 $^{87}\text{Rb}_n$	n	$\bar{\mu}_n/\mu_B$	团簇 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$	n'	$\bar{\mu}_{n'}/\mu_B$	磁矩的相对误差%	$\bar{A}_{n'}/\text{mV}$	$\bar{A}_{n'}$ 与 \bar{A}_n 比较
$^{87}\text{Rb}_1$	1	1/2	$^{87}\text{Rb}_1$	1	0.494337	1.1326	1574.50	一致
$^{87}\text{Rb}_2$	2	1/4	$(^{87}\text{Rb})_{2'}$	2	0.246984	1.2063	105.75	线性分子简并态
$^{87}\text{Rb}_3$	3	1/6	$(^{87}\text{Rb})_{3'}$	3	0.164598	1.2411	883.07	一致
$^{87}\text{Rb}_4$	4	0	$(^{87}\text{Rb})_{4'}$	4	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_5$	5	1/10	$(^{87}\text{Rb})_{5'}$	5	0.098789	1.2110	383.47	一致
$^{87}\text{Rb}_6$	6	0	$(^{87}\text{Rb})_{6'}$	6	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_7$	7	1/14	$(^{87}\text{Rb})_{7'}$	7	0.070635	1.1042	188.70	一致
$^{87}\text{Rb}_8$	8	0	$(^{87}\text{Rb})_{8'}$	8	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_9$	9	1/18	$(^{87}\text{Rb})_{9'}$	9	0.054953	1.0843	84.92	一致
$^{87}\text{Rb}_{10}$	10	0	$(^{87}\text{Rb})_{10'}$	10	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_{11}$	11	1/22	$(^{87}\text{Rb})_{11'}$	11	0.044975	1.0556	48.62	一致
$^{87}\text{Rb}_{12}$	12	0	$(^{87}\text{Rb})_{12'}$	12	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_{13}$	13	1/26	$(^{87}\text{Rb})_{13'}$	13	0.038060	1.0467	31.55	一致
$^{87}\text{Rb}_{14}$	14	0	$(^{87}\text{Rb})_{14'}$	14	0	0	0	0
$^{87}\text{Rb}_{15}$	15	1/30	$(^{87}\text{Rb})_{15'}$	15	0.032978	1.0658	12.63	一致

15种簇粒子 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 与 $^{87}\text{Rb}_n$ 的磁矩相对误差均值为: 0.6765%

9种磁矩不为0的簇粒子 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 与 $^{87}\text{Rb}_n$ 的磁矩相对误差均值为: 1.1275%

由表 4 可以看出, 当 $n = n'$ 时 $^{87}\text{Rb}_n$ 与 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 磁矩值分别对应相等, 朗德因子数值分别对应相等, 同一种同位素的原子簇的朗德因子数值相等意味着两个原子簇中 5s 价电子的化学环境相同^[20], 由此证明实验检测到 $(^{87}\text{Rb})_{n'} = ^{87}\text{Rb}_1, (^{87}\text{Rb})_{2'}, (^{87}\text{Rb})_{3'}, (^{87}\text{Rb})_{4'}, (^{87}\text{Rb})_{5'}, (^{87}\text{Rb})_{6'}, (^{87}\text{Rb})_{7'}, (^{87}\text{Rb})_{8'}, (^{87}\text{Rb})_{9'}, (^{87}\text{Rb})_{10'}, (^{87}\text{Rb})_{11'}, (^{87}\text{Rb})_{12'}, (^{87}\text{Rb})_{13'}, (^{87}\text{Rb})_{14'}, (^{87}\text{Rb})_{15'}$ 就相应的分别是由 1—15 个原子构成的原子簇 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_1, ^{87}\text{Rb}_2, ^{87}\text{Rb}_3, ^{87}\text{Rb}_4, ^{87}\text{Rb}_5, ^{87}\text{Rb}_6, ^{87}\text{Rb}_7, ^{87}\text{Rb}_8, ^{87}\text{Rb}_9, ^{87}\text{Rb}_{10}, ^{87}\text{Rb}_{11}, ^{87}\text{Rb}_{12}, ^{87}\text{Rb}_{13}, ^{87}\text{Rb}_{14}, ^{87}\text{Rb}_{15}$, 那么 n' 的意义首先就是 n 代表原子簇中含有的原子个数, 又因为铷是一价碱金属元素, n 的数值也恰好等于簇内含有的 5s 价电子个数, 只有这样双重意义的 n' 值, 才使实验中测得的簇粒子的平均磁矩值和振幅值均随其 n' 值大小及其奇、偶性呈现两种不同性质规律. 纵观 $n = 1—15$ 中原子簇分子的磁矩值, 当 $n > 2$ 时, 铷簇磁矩之间的耦合呈现出反铁磁性, 这些结果与相关文献中的结论具有一致性^[2,11,12,23,24].

5 结 论

本文实验发现了铷单原子气体中含有其他

14 种簇粒子, 符号分别为: $(^{87}\text{Rb})_{n'} = ^{87}\text{Rb}_1, (^{87}\text{Rb})_{2'}, (^{87}\text{Rb})_{3'}, (^{87}\text{Rb})_{4'}, (^{87}\text{Rb})_{5'}, (^{87}\text{Rb})_{6'}, (^{87}\text{Rb})_{7'}, (^{87}\text{Rb})_{8'}, (^{87}\text{Rb})_{9'}, (^{87}\text{Rb})_{10'}, (^{87}\text{Rb})_{11'}, (^{87}\text{Rb})_{12'}, (^{87}\text{Rb})_{13'}, (^{87}\text{Rb})_{14'}, (^{87}\text{Rb})_{15'}$ 并且实验测出这些簇粒子的 $\bar{g}_{n'}$ 因子值和自发磁距值 $\bar{\mu}_{n'}$, 它们分别为: 0.494337, 0.246984, 0.164598, 0, 0.098789, 0, 0.070635, 0, 0.054953, 0, 0.044975, 0, 0.038060, 0, 0.032978, 磁矩为 $\bar{g}_{n'}\mu_B$.

基于分子轨态法理论分析和计算得到了 $^{87}\text{Rb}_n$ 的朗德因子值 \bar{g}_n 和簇分子磁矩值 $\bar{\mu}_n$, 它们分别对应于 $^{87}\text{Rb}_n = ^{87}\text{Rb}_1, ^{87}\text{Rb}_2, ^{87}\text{Rb}_3, ^{87}\text{Rb}_4, ^{87}\text{Rb}_5, ^{87}\text{Rb}_6, ^{87}\text{Rb}_7, ^{87}\text{Rb}_8, ^{87}\text{Rb}_9, ^{87}\text{Rb}_{10}, ^{87}\text{Rb}_{11}, ^{87}\text{Rb}_{12}, ^{87}\text{Rb}_{13}, ^{87}\text{Rb}_{14}, ^{87}\text{Rb}_{15}$, 原子簇的 \bar{g}_n 因子值和自发磁值 $\bar{\mu}_n$ 分别为: 1/2, 1/4, 1/6, 0, 1/10, 0, 1/14, 0, 1/18, 0, 1/22, 0, 1/26, 0, 1/30 和其磁矩为 $\bar{g}_n\mu_B$.

当 $n = n'$ 时, $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 的实验结果与基于分子轨态法理论计算分析得到的 $^{87}\text{Rb}_n$ 的朗德因子和磁矩值结果严格吻合, 平均相对误差仅为 0.6765%, 同一种同位素的原子簇的朗德因子 g 相同, 证明实验测到的 14 种簇粒子 $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ 分别严格对应原子簇 $^{87}\text{Rb}_n$. 这一事实证明实验获得的 14 种簇粒子的朗德因子和磁矩值与单原子分子 $^{87}\text{Rb}_1$ 的朗德因子

$g_1 = 1/2$ 和磁矩值 $\mu_1 = 1/2\mu_B$ 具有相似的规律性,将对原子簇磁性研究具有重要的参考价值;并且证实了这些原子簇的磁矩具有两个不同规律,一是5s电子个数 n 为奇数的原子簇,均具有自发磁矩,且其磁矩值随 n 的递增而递减,反比于原子簇的合角动量 $F_{\text{合}}$ 而减小,由实验共振光谱获得的振幅值与磁矩值的规律具有一致性;二是 n 为偶数的原子簇,大多数情况下其磁矩值均消失为0,振幅也为0,只有 $n = 2$ 的 $^{87}\text{Rb}_2$,由于是线型分子因Jahn-Teller效应而例外.当 $n > 2$ 时,铷簇磁矩之间的耦合随5s价电子个数 n 的递增呈现出长程有序的反铁磁性质.

参考文献

- [1] Kodaira T, Nozue Y, Ohwashi S, Togashi N, Terasaki O 1994 *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** 837
- [2] Kubo R 1962 *J. Phys. Soc. Jpn.* **1** 7975
- [3] Rao B K, Khanna S N, Jena P 1987 *Phys. Rev. B* **36** 953
- [4] Khanna S N, Rao B K, Jena P, Martin J L 1987 *Physics and Chemistry of Small Clusters* (New York: New York and London Published in Cooperation with NATO Scientific Affairs Division Plenum Press) p435
- [5] Nozue Y, Kodaira T, Goto T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3789
- [6] Nozue Y, Kodaira T, Ohwashi S, Goto T, Terasaki O 1993 *Phys. Rev. B* **48** 12253
- [7] Kodaira T, Ikemoto Y, Nozue Y 2000 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341** 461
- [8] Kodaira T, Ikemoto Y, Nozue Y 1999 *Eur. Phys. J. D* **9** 505
- [9] Nakano T, Ikemoto Y, Nozue Y 2000 *Physica B* **281-282** 688
- [10] Nozue Y, Kodaira T, Ohwashi S, Togashi N, Terasaki O 1996 *Surf. Rev. Lett.* **3** 701
- [11] Nakano T, Ikemoto Y, Nozue Y 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** 238
- [12] Duan T C, Nakano T, Nozue Y 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1013
- [13] Wu S C, Wang Z Q 1999 *Modern Physics Experiment* (Beijing: Beijing University Press) p348 (in Chinese) [吴思成, 王祖铨 1999 近代物理实验 (北京: 北京大学出版社) 第348页]
- [14] Gerhard H (translated by Wang D C) 1983 *Molecules Spectroscopy and Molecules Structures* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p4 (in Chinese) [格哈德 H (王鼎昌 译) 1983 分子光谱与分子结构 (第1卷) (北京: 科学出版社) 第4页]
- [15] Wang Y Q, Wang Q J, Fu J S, Dong T Q 1986 *Physics of Quantum Frequency Standards* (Beijing: Science Press) p366 (in Chinese) [王义遒, 王庆吉, 傅济时, 董太乾 1986 量子频标原理 (北京: 科学出版社) 第366页]
- [16] Xu Y Z, Yao J 2017 *Electron Magnetic Resonance Pectroscopy* (Beijing: Qinghua University Press) p136 (in Chinese) [徐元植, 姚加 2017 电子磁共振波谱学 (北京: 清华大学出版社) 第136页]
- [17] Zhou G D, Ye X Z 2012 *Chemical Elements Survey* (Beijing: Science Press) p270 (in Chinese) [周公度, 叶宪曾 2012 化学元素综论 (北京: 科学出版社) 第270页]
- [18] Pauling L (translated by Lu J X) 1981 *The Nature of the Chemical Bond* (Shanghai: Science and Technology Press) p330 (in Chinese) [鲍林 L (卢嘉锡等 译) 1981 化学键的本质 (上海: 上海科学技术出版社) 第330页]
- [19] Su C R, Li J M 2002 *Sci. China Mater.* **32** 103 (in Chinese) [苏长荣, 李家明 2002 中国科学A辑: 数学 **32** 103]
- [20] Zhou G D, Duan L Y 2011 *Fundamentals of Structural Chemical* (Beijing: Beijing University Press) p216 (in Chinese) [周公度, 段连运 2011 结构化学基础 (北京: 北京大学出版社) 第216页]
- [21] Guan H 2000 *Basic Quantum Mechanics* (Beijing: Higher Education Press) p168 (in Chinese) [关洪 2000 量子力学基础 (北京: 高等教育出版社) 第168页]
- [22] Sun H W 2002 *Atomic Spectral Analysis* (Beijing: Higher Education Press) p172 (in Chinese) [孙汉文 2002 原子光谱分析 (北京: 高等教育出版社) 第172页]
- [23] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220
- [24] Jahn H A 1938 *Proc. Roy. Soc. A* **164** 117

Experimental observation and theoretical analysis of spontaneous magnetic moment of Rb atom clusters

Di Shu-Hong^{1)†} Zhang Yang^{2)‡} Yang Hui-Jing^{1)††} San Xing-Yuan³⁾
 Liu Hui-Yuan⁴⁾ Zhang Su-Heng³⁾ Li Fan-Lin⁴⁾ Tai Jun-Jun¹⁾
 Zhou Chun-Li¹⁾

1) (*Institute of Physics Science & Technology, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China*)

2) (*State Key Laboratory of Disastrous Weather, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China*)

3) (*Institute of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*)

4) (*Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China*)

(Received 6 January 2021; revised manuscript received 25 January 2021)

Abstract

For the magnetism of alkali metal clusters, it is difficult to determine the number of atoms and the magnetic moment of isolated atoms cluster. In this paper, we investigate the magnetic moment of single atomic molecule $^{87}\text{Rb}_1$ and 14 kinds of cluster particles $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ ($n' = 2, 3, 4, \dots, 15$) in a saturated rubidium vapor sample at about 328 K, by using optical magnetic resonance spectroscopy. The experimental results show that there is a relationship $f_{n'} = f^*/n'$ between the resonant frequencies $f_{n'}$ of 14 kinds of cluster particles $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ and the resonant frequencies f^* of $^{87}\text{Rb}_1$. The magnetic moment and their resonance amplitudes show two different relationships with the n' odevity. When the particles have an odd number of 5s electrons, they must have spontaneous magnetic moment, and the value of magnetic moment increases with n and decreases inverse proportionally with the combined angular momentum F of the cluster particles. The amplitude obtained from resonance spectrum complies with the variation law of magnetic moment value. On the other hand, for the cluster particles with n being even number, the magnetic moment value becomes 0 and the amplitude is also 0 in the most cases, except for the cluster particles $^{87}\text{Rb}_2$ with $n = 2$ i.e. two 5s electrons, which is caused by the Jahn-Teller effect of the linear molecules, and the magnetic moment value is consistent with the calculation results of the odd number particles. When $n > 2$, the coupling effect between the magnetic moments of the Rb cluster shows a long-range ordered antiferromagnetic property with the increase of the number of 5s valence electrons n . The electron configuration and molecular state of the ground state and the lowest excited state of 14 kinds of 2—15 atoms cluster particles $^{87}\text{Rb}_n$, as well as the stability of each molecular state and the possibility of visible Zeeman effect are obtained by using the molecular orbital-state theory analysis and constructing the $^{87}\text{Rb}_{n-1} + ^{87}\text{Rb}_n$ atomic cluster model. Furthermore, based on the magnetic moment of diatomic molecules ruler, it is found that when $n = n'$, the magnetic moment of $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ and $^{87}\text{Rb}_n$ are in strict consistency (the average relative error is only 0.6765%), confirming the corresponding relationship between $(^{87}\text{Rb})_{n'}$ and $^{87}\text{Rb}_n$. This research will be of great value in the magnetic research of cluster particles.

Keywords: Rb cluster particles, resonance spectrum, number of 5s electron, average magnetic moment

PACS: 21.10.Ky, 96.25.Jz

DOI: 10.7498/aps.70.20210031

† Corresponding author. E-mail: 792423642@qq.com

‡ Corresponding author. E-mail: 185540891@qq.com

†† Corresponding author. E-mail: yanghj619@126.com