

## \* 学术论文 \*

# CS<sup>+</sup> A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>←X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 转动分辨电子跃迁 光谱的标识分析\*

刘红平 高 晖 段传喜 李津蕊 李奉廷 黄光明 刘煜炎

(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)

**摘要** 针对 A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ 类型电子跃迁, 建立了双原子分子或线性多原子分子电子跃迁谱线的标识方法及视图人机交互式计算机辅助标识程序. 以 CS<sup>+</sup> A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>(ν=1)←X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(ν=0) 跃迁的速度调制光谱为例, 介绍了这类转动分辨电子吸收光谱的标识方法, 并按 CS<sup>+</sup> 分子能级结构的代数模型, 对标识后的谱线数据进行了最小二乘拟合, 得到 CS<sup>+</sup> 初步的分子结构参数, 为 CS<sup>+</sup> 谱线的完备分析提供了重要信息.

**关键词** CS<sup>+</sup> 速度调制光谱 光谱标识

在分子结构的光谱研究过程中, 实验获取谱线、标识谱线和分析计算是 3 个重要的环节. 谱线标识是连接实验与理论分析计算的桥梁, 因而十分重要. 双原子分子的远红外纯转动光谱只有 R 支, 且随着 J 值的增大, 跃迁频率也增大, 因而比较容易标识. 对近红外的振转跃迁光谱标识起来也不十分困难. P 支光谱随 J 值增大往长波方向变化, R 支光谱随 J 值增大往波长较短方向变化, 而且由于 α<sub>B</sub> 很小, R 支谱线在 J 值很大时又往长波方向变化, 即产生“反转”, 但在 J 值很大时谱线强度已非常微弱, 反转一般不易观测到. Q 支谱线通常比较密集, 且处在 P 支和 R 支之间, 向 P 支方向延伸. 借助 R 支的标识很容易实现 P, Q 支的量子态识别. 单重态的电子跃迁光谱与近红外振转光谱类似, 只是 R 支谱线在较小 J 值处 (J < 15) 就开始“反转”. 例如 BeO<sup>[1,2]</sup> 等的 A<sup>1</sup>Π-X<sup>1</sup>Σ 跃迁都属于这种类型. 但是, 对于双重态的转动分辨电子跃迁光谱, 量子态标识就困难得多. 例如对二重态的转动分辨<sup>2</sup>Π-<sup>2</sup>Σ 型电子跃迁光谱, 因下态<sup>2</sup>Σ 的 γ 分裂, 每一 P, Q, R 支又一分而为二, 共 6 支谱线, 因为 γ 分裂一般很小, 这 6 支谱线会严重地重叠在一起, 标识起来十分困难. 如果上态的 L-S 相互作用较小即 A 较小, Π<sub>1/2</sub> 态和 Π<sub>3/2</sub> 态分裂不大, 谱线将进一步重叠而更加复杂. 许多分子或离子如 N<sub>2</sub><sup>+[3-8]</sup>, CS<sup>+[9,10]</sup>, CN<sup>[11,12]</sup> 等的电子跃迁光谱是<sup>2</sup>Π-<sup>2</sup>Σ 型电子跃迁, 因而研究这类典型谱线的标识具有十分重要和非常普遍的意义.

自由基分子 CS 及其正离子 CS<sup>+</sup> 在天体物理和大气化学过程中具有十分重要的意义, 因此长期受到人们的关注. 早在 30~40 年代, 人们就对<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S 的光谱进行了测量和分析<sup>[13]</sup>. 近年

1999-06-29 收稿, 1999-11-15 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 19704016)

来星际物质中的离子光谱引起人们的极大兴趣,其中 CS 自由基分子光谱的获得使人们相信在星际中也能观测到 CS<sup>+</sup> 的跃迁光谱,但至今这一愿望仍未能实现. 为了给天文观测提供参照谱线,有必要在实验室中制备 CS<sup>+</sup> 并观测其高分辨光谱. 1976 年,人们在 He(2<sup>3</sup>S)与 CS<sub>2</sub> 的反应中首次观测到 CS<sup>+</sup> 的发射光谱<sup>[14]</sup>. 接着, Gauyacq 等<sup>[9]</sup>也观测到 CS<sup>+</sup> A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 的(2,0), (3,0), (4,0)和(5,0)带发射谱. 但是,(1,0)带的发射谱线很弱,分辨率不够高,不得不采用其他方法进行测量. 1991 年, Horani 等人<sup>[10]</sup>利用 Fourier 转换发射光谱方法测量了 CS<sup>+</sup> 自由基 A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 跃迁在 14 000 ~ 5 800 cm<sup>-1</sup> 波段内的发射光谱,但是它们的测量都不够精确(准确到 0.02 cm<sup>-1</sup>),特别是(1,0)带的测量. 我们以计算出的 I<sub>2</sub> 谱线作为频率标准对测量谱线进行校准<sup>[14]</sup>,精度可达到 0.007 cm<sup>-1</sup>.

由于 CS<sub>2</sub> 与 He 在放电的情况下能生成 CS<sup>+</sup>,而它在放电管中的浓度和速度都受到电场的调制,应用速度调制光谱测量技术是观测 CS<sup>+</sup> 的电子吸收谱线的最好方法. 在此基础上运用差分技术建立差分速度调制实验装置将进一步提高测量灵敏度. 本文报道了我们的实验测量结果,详细介绍了谱线的标识过程,标识后对谱线数据进行了最小二乘拟合,并给出初步的分子结构参数.

## 1 谱线标识原理

分子光谱的结构反映了分子一定的几何结构和物理结构,因此从光谱中获取反映分子结构的信息在光谱实验中占有重要的地位,而谱线标识是这一分析过程的关键. 采用代数模型对谱线标识后,应用精确的 Hamiltonian 矩阵模型进行分析计算就不再是非常困难的事了,因而谱线的初步标识尤为重要. 这一过程可分步进行.

首先要确定谱线的粗糙结构,如谱线的跃迁类型. 如果谱线位于可见光区域,一般是电子跃迁谱;如果谱线位于中红外区,一般是振转跃迁;如果谱线位于远红外区域,一般是纯转动跃迁;如果谱线位于微波区域,一般是 *J* 量子数较小的纯转动跃迁,而同一转动态内精细结构分量之间的跃迁(如不同 *F* 分量间跃迁)频率则通常位于无线电波段. 这些判断决定谱线标识代数模型的参数数目,从而简化标识工作. 以 CS<sup>+</sup> 为例,我们观测到的谱线位于近红外区,在可见光范围,可以初步确定这一跃迁是电子跃迁谱.

但是,电子跃迁谱有很多种,亦即跃迁上下态可以处于不同的电子态,如 Σ, Π, Δ 等. 确定电子处于何种状态也是谱分析中的重要一步. 如果谱线只有一个带头,或者是几个带头很靠近,跃迁类型可能是 <sup>s</sup>Σ←<sup>s</sup>Σ,其中 *s* 可以是 1, 2, 3, …, 因为 Σ 态的多重态分裂一般较小,不易从谱图上直接观察到带头. 如果谱线有两个分得较开的带头族,很可能是 <sup>2</sup>Π←<sup>2</sup>Σ 或 <sup>2</sup>Σ←<sup>2</sup>Π 跃迁;如果谱线有两个以上分得较开的带头族,分析起来比较复杂,还要借助其他信息. 以我们的实验结果为例,CS<sup>+</sup> 谱线明显分布在两个区域(见图 1),一个是 12 500 ~ 12 700 cm<sup>-1</sup>,一个是 12 900 ~ 12 968 cm<sup>-1</sup>,这表明跃迁类型是 <sup>2</sup>Π←<sup>2</sup>Σ 或 <sup>2</sup>Σ←<sup>2</sup>Π,而 CS<sup>+</sup> 的基态是 Σ<sup>+</sup> 态,因此初步确定跃迁类型是 <sup>2</sup>Π←<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>.

跃迁类型确定后,最重要的是带系(P 支, Q 支和 R 支)的识别和各带系量子数 *J* 的标识. 因为跃迁类型已确定,带系的识别只依赖于各带系的相对位置. 如果各带系在谱图上已分开,量子数 *J* 的标识就相对简单得多. 对 CS<sup>+</sup> 谱,上能态的有效 Hamiltonian 为<sup>[15,16]</sup>

$$F_{\Pi} = T + AL \cdot S + BR^2 - DR^4, \quad (1)$$

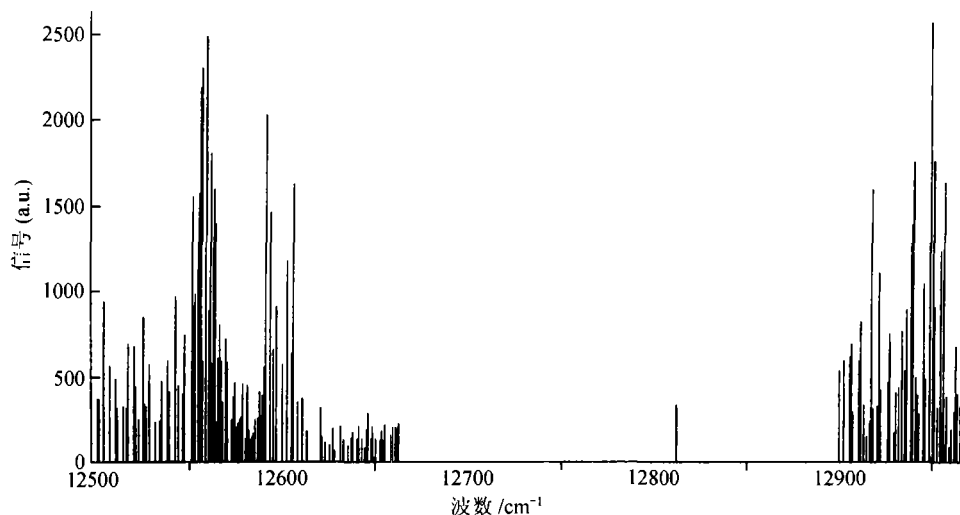


图 1 观测到的  $CS^+ A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$  ( $\nu = 1 \leftarrow 0$ ) 电子跃迁谱线 (12 500 ~ 12 968  $cm^{-1}$ )

在初步的标识中,不需要也不必考虑离心修正项,其他精细结构如  $\Lambda$  双分裂也可以忽略,而且在矩阵表象中非对角元也可以忽略,因此上态的能级公式可简化为代数式

$$F_{\Pi} = T \pm A/2 + B_{\Pi}J(J+1), \quad (2)$$

式中上态为  $^2\Pi_{1/2}$  时取负号,为  $^2\Pi_{3/2}$  时取正号;  $T$  是上能级相对下能级的电子能和振动能之和,  $B_{\Pi}$  是上能态的转动常数. 考虑到  $^2\Pi_{1/2}$  和  $^2\Pi_{3/2}$  态能级分裂较大,可以分开处理,这样还可以减少一个参数  $A$ . 以  $CS^+ ^2\Pi_{3/2}$  态为例,自旋-轨道相互作用项可以合并到  $T$  中,即

$$F_{\Pi} = T + B_{\Pi}J(J+1), \quad (3)$$

而下态是  $\gamma$  双分裂,能级公式可以写成比较对称的形式<sup>[3,11,12,17]</sup>

$$F_{\Sigma} = B_{\Sigma}N(N+1) \pm \gamma(N+1/2)/2, \quad (4)$$

这里  $B_{\Sigma}$  是下能态的转动常数,  $\gamma$  是自旋转动耦合常数,它标志能级分裂大小; + 和 - 分别对应自旋分量  $\Sigma = 1/2$  和  $\Sigma = -1/2$  的态.

由此,可以写出 P, Q, R 支谱线的跃迁频率:

$$\begin{aligned} P_{11}(J) &= T + B_{\Pi}(J-1)J - B_{\Sigma}N(N+1) - \gamma(N+1/2)/2, \\ Q_{11}(J) &= T + B_{\Pi}J(J+1) - B_{\Sigma}N(N+1) - \gamma(N+1/2)/2, \\ R_{11}(J) &= T + B_{\Pi}(J+1)(J+2) - B_{\Sigma}N(N+1) - \gamma(N+1/2)/2, \\ P_{12}(J) &= T + B_{\Pi}(J-1)J - B_{\Sigma}N(N+1) + \gamma(N+1/2)/2, \\ Q_{12}(J) &= T + B_{\Pi}J(J+1) - B_{\Sigma}N(N+1) + \gamma(N+1/2)/2, \\ R_{12}(J) &= T + B_{\Pi}(J+1)(J+2) - B_{\Sigma}N(N+1) + \gamma(N+1/2)/2. \end{aligned} \quad (5)$$

上式中  $J$  是下态的转动量子数  $J = N \pm 1/2$ , 其中  $N$  为正整数或 0, + 或 - 分别对应自旋分量为  $1/2$  或  $-1/2$  的态. 这样跃迁频率公式就得到简化,只包括 4 个参数,以便借助计算机实现谱线初步标识.

## 2 谱线标识

过去人们常常采用手工方法测量谱线的相对位置以确定谱线对应的量子数,这种工作相当烦琐.为了提高效率,我们借助计算机的绘图功能,应用 Visual Basic 5.0 编程技术,设计了一个简单、直观的标识程序.

因为简化后的模型有 4 个参数可以变动,我们选用 4 个 Hscroll 控件分别调节参数大小(见图 2).每调节一次参数值,程序就绘图一次,因而很容易根据绘图结果控制参数下一次的变化方向.考虑到谱线数目太大、谱线太密不易分辨,程序中设计了一个由鼠标控制标识区域的控件,将所选的区域放大,这有利于确定谱线的相对位置.图 2 中,命令控件“start”表示读入  $^2\Pi$  支跃迁代数模型参数的初始值和跃迁谱线实验数据,其他几个菜单控件起辅助标识作用.调节 Hscroll 滚动钮,由模型计算出的谱线就显示在实验谱图的下方(见图 2).我们可以调节参数使理论谱线与实验谱线吻合得相当好.但是,这只是定量地调节参数,目的是为了实现在谱线量子数的指派,要达到准确定量的结果,还必须采用最小二乘方法对谱线进行拟合.

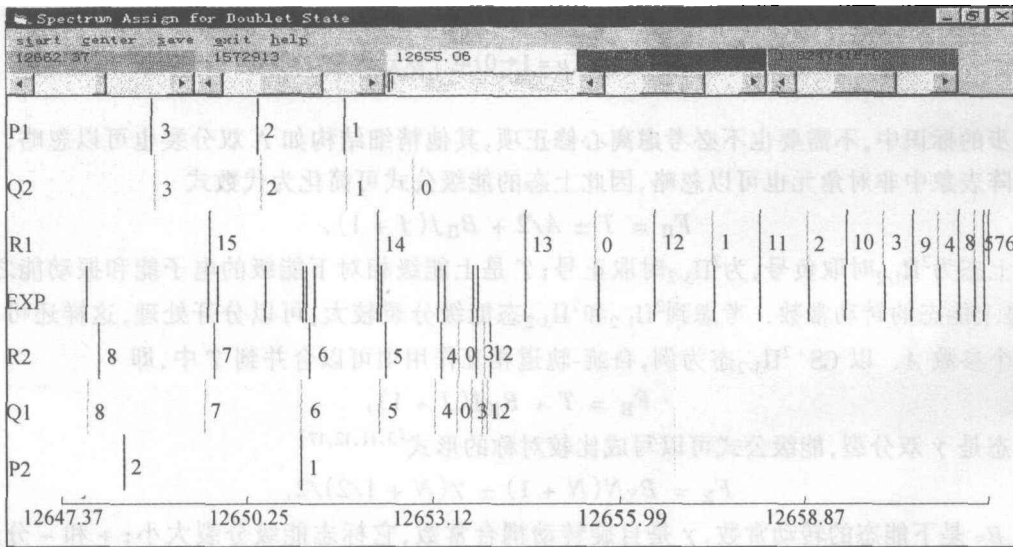


图 2  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+ (\nu=1 \leftarrow 0)$  标识程序控制界面图

## 3 谱线拟合

考虑到  $J$  值大时,转动离心效应越来越明显,我们还必须在模型中引进离心作用项,即上下态的能级公式应分别修正为:

$$F_{\Pi} = T + B_{\Pi}J(J+1) - D_{\Pi}[J(J+1)]^2 \quad (6)$$

$$F_{\Sigma} = B_{\Sigma}N(N+1) - D_{\Sigma}[N(N+1)]^2 \pm \gamma(N+1/2)/2.$$

因为低  $J$  量子态已经标识,应用最小二乘拟合即可由已准确标识的谱线大致确定上式中  $B, D, \gamma$  等参数.拟合后的参数结果列在表 1 中,由最佳参数得到的理论谱线列在表 2 中,由此还可以将理论谱线和实验谱线进行对比(见图 3).从表 2 和图 3 中可以看到理论谱线与实

验谱线非常接近,这只是应用简单代数模型计算的结果,严格的模型应是考虑<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>和<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>以及<sup>2</sup>Σ之间相互作用的 Hamiltonian 矩阵模型,它将在另一论文中专门介绍.当谱线被准确标识后再由完备理论模型拟合分析可以大大提高谱线标识分析效率.

表 1 CS<sup>+</sup> 基态 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (ν = 0) 和激发态 A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> (ν = 1) 的分子结构参数 单位: cm<sup>-1</sup>

A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> (ν = 1)		X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> (ν = 0)	
<i>T</i>	126 54.818 95(55)	<i>B</i> <sub>Σ</sub>	0.864 230(21)
<i>B</i> <sub>Π</sub>	0.707 357(21)	<i>D</i> <sub>Σ</sub>	0.136 2(19) · 10 <sup>-5</sup>
<i>D</i> <sub>Π</sub>	0.140 1(17) · 10 <sup>-5</sup>	<i>γ</i>	0.019 970(34)

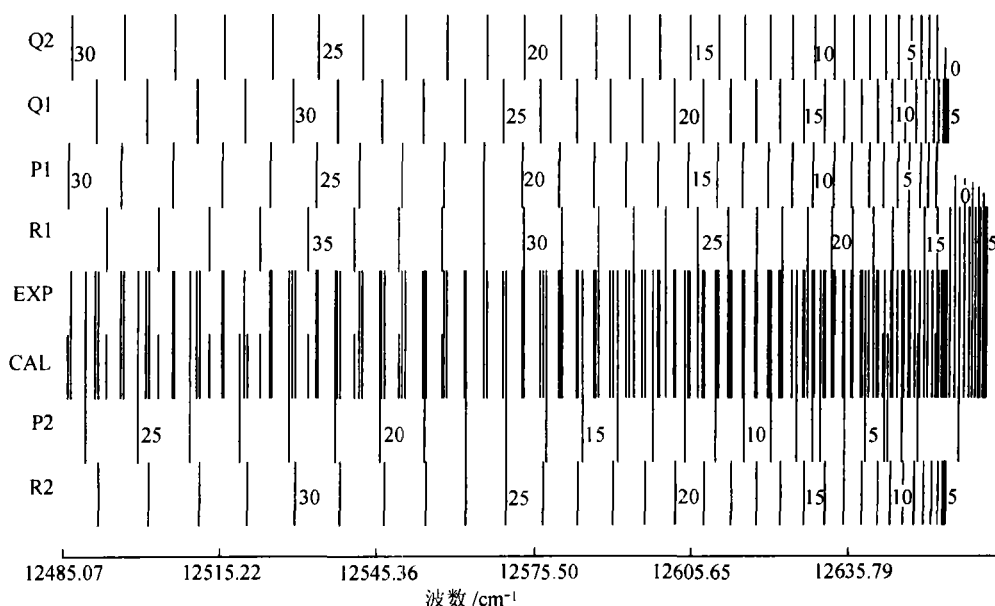


图 3 实验谱线与拟合后的理论谱线对比

表 2 CS<sup>+</sup> A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> ← X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 跃迁谱线的标识和拟合 单位: cm<sup>-1</sup>

<i>ν</i> <sub>obs</sub>	<i>ν</i> <sub>cal</sub>	<i>ν</i> <sub>obs</sub> - <i>ν</i> <sub>cal</sub> / × 10 <sup>-2</sup>	<i>ν</i> <sub>obs</sub>	<i>ν</i> <sub>cal</sub>	<i>ν</i> <sub>obs</sub> - <i>ν</i> <sub>cal</sub> / × 10 <sup>-2</sup>	
			Q11(0)	12 654.121 4	12 654.111 6	-0.98
P11(1)	12 652.373 2		Q11(1)		12 654.495 2	
P11(2)	12 651.028 4		Q11(2)	12 654.565 3	12 654.565 1	-0.02
P11(3)	12 649.369 1	0.07	Q11(3)	12 654.320 3	12 654.321 1	0.08
P11(4)	12 647.399 5	-0.19	Q11(4)	12 653.759 2	12 653.763 4	0.42
P11(5)	12 645.108 1	0.37	Q11(5)	12 652.888 8	12 652.891 8	0.30
P11(6)			Q11(6)	12 651.705 4	12 651.706 4	0.10
P11(7)	12 639.613 3	-1.43	Q11(7)		12 650.207 1	
P11(8)	12 636.370 5	0.17	Q11(8)	12 648.389 9	12 648.393 9	0.40
P11(9)	12 632.839 6	-0.79	Q11(9)	12 646.267 2	12 646.266 7	-0.05
P11(10)	12 628.976 2	0.14	Q11(10)	12 643.823 9	12 643.825 7	0.18

表 2(续)

	$\nu_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{cal}}$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}} / \times 10^{-2}$		$\nu_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{cal}}$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}} / \times 10^{-2}$
P11(11)	12 624.809 5	12 624.809 9	0.04	Q11(11)	12 641.069 9	12 641.070 6	0.07
P11(12)	12 620.331 6	12 620.328 5	-0.31	Q11(12)	12 637.997 6	12 638.001 6	0.40
P11(13)	12 615.526 8	12 615.533 6	0.68	Q11(13)	12 634.620 1	12 634.618 5	-0.16
P11(14)	12 610.427 1	12 610.425 0	-0.21	Q11(14)	12 630.927 1	12 630.921 4	-0.57
P11(15)	12 605.003 6	12 605.002 9	-0.07	Q11(15)	12 626.915 4	12 626.910 2	-0.52
P11(16)	12 599.266 0	12 599.267 1	0.11	Q11(16)	12 622.585 8	12 622.584 8	-0.10
P11(17)	12 593.219 0	12 593.217 8	-0.12	Q11(17)	12 617.946 2	12 617.945 4	-0.08
P11(18)	12 586.859 0	12 586.854 8	-0.42	Q11(18)	12 612.992 3	12 612.991 7	-0.06
P11(19)	12 580.183 5	12 580.178 3	-0.52	Q11(19)	12 607.725 1	12 607.723 8	-0.13
P11(20)	12 573.185 5	12 573.188 2	0.27	Q11(20)	12 602.143 2	12 602.141 7	-0.15
P11(21)	12 565.883 5	12 565.884 4	0.09	Q11(21)	12 596.243 6	12 596.245 2	0.16
P11(22)	12 558.258 9	12 558.267 1	0.82	Q11(22)	12 590.035 1	12 590.034 5	-0.06
P11(23)	12 550.326 7	12 550.336 2	0.95	Q11(23)	12 583.518 5	12 583.509 4	-0.91
P11(24)	12 542.094 9	12 542.091 6	-0.33	Q11(24)	12 576.670 7	12 576.669 8	-0.09
P11(25)	12 533.532 2	12 533.533 4	0.12	Q11(25)	12 569.516 0	12 569.515 9	-0.01
P11(26)	12 524.658 4	12 524.661 6	0.32	Q11(26)	12 562.047 6	12 562.047 4	-0.02
P11(27)	12 515.479 3	12 515.476 2	-0.31	Q11(27)	12 554.265 7	12 554.264 5	-0.12
P11(28)	12 505.983 9	12 505.977 2	-0.67	Q11(28)	12 546.165 4	12 546.166 9	0.15
P11(29)	12 496.160 6	12 496.164 4	0.38	Q11(29)	12 537.758 3	12 537.754 8	-0.35
P11(30)		12 486.038 1		Q11(30)	12 529.032 3	12 529.028 0	-0.43
P11(31)		12 475.598 0		Q11(31)	12 519.984 3	12 519.986 5	0.22
P11(32)		12 464.844 3		Q11(32)	12 510.631 3	12 510.630 3	-0.10
P11(33)		12 453.776 9		Q11(33)	12 500.961 8	12 500.959 3	-0.25
P11(34)		12 442.395 7		Q11(34)	12 490.975 2	12 490.973 4	-0.18
P11(35)		12 430.700 8		Q11(35)		12 480.672 7	
R11(0)	12 656.232 3	12 656.233 7	0.14				
R11(1)	12 658.032 2	12 658.031 9	-0.03	P12(2)		12 648.956 2	
R11(2)	12 659.519 3	12 659.516 3	-0.30	P12(3)	12 645.919 9	12 645.903 0	-1.69
R11(3)	12 660.690 1	12 660.686 9	-0.32	P12(4)		12 642.536 2	
R11(4)	12 661.547 4	12 661.543 4	-0.40	P12(5)	12 638.856 9	12 638.855 9	-0.10
R11(5)	12 662.087 1	12 662.085 9	-0.12	P12(6)	12 634.861 8	12 634.862 0	0.02
R11(6)	12 662.315 4	12 662.314 4	-0.10	P12(7)	12 630.562 8	12 630.554 7	-0.81
R11(7)	12 662.228 7	12 662.228 8	0.01	P12(8)	12 625.937 8	12 625.933 9	-0.39
R11(8)	12 661.826 0	12 661.828 9	0.29	P12(9)	12 620.992 0	12 620.999 7	0.77
R11(9)	12 661.120 8	12 661.114 8	-0.60	P12(10)	12 615.741 0	12 615.752 2	1.12
R11(10)	12 660.090 3	12 660.086 4	-0.39	P12(11)	12 610.196 3	12 610.191 5	-0.48
R11(11)	12 658.753 2	12 658.743 7	-0.95	P12(12)	12 604.316 8	12 604.317 4	0.06
R11(12)	12 657.088 5	12 657.086 5	-0.20	P12(13)	12 598.129 8	12 598.130 1	0.03
R11(13)	12 655.127 6	12 655.114 9	-1.27	P12(14)	12 591.648 4	12 591.629 7	-1.87
R11(14)	12 652.823 4	12 652.828 7	0.53	P12(15)	12 584.811 5	12 584.816 1	0.46
R11(15)	12 650.228 6	12 650.227 9	-0.07	P12(16)	12 577.697 4	12 577.689 3	-0.81
R11(16)	12 647.306 4	12 647.312 4	0.60	P12(17)	12 570.249 5	12 570.249 5	0.00
R11(17)	12 644.085 8	12 644.082 2	-0.36	P12(18)	12 562.496 8	12 562.496 7	-0.01
R11(18)	12 640.536 3	12 640.537 2	0.09	P12(19)	12 554.429 4	12 554.430 9	0.15
R11(19)	12 636.679 2	12 636.677 3	-0.19	P12(20)	12 546.049 4	12 546.052 1	0.27
R11(20)	12 632.502 6	12 632.502 4	-0.02	P12(21)	12 537.357 5	12 537.360 3	0.28
R11(21)	12 628.013 2	12 628.012 6	-0.06				

表 2(续)

	$\nu_{obs}$	$\nu_{cal}$	$\nu_{obs} - \nu_{cal} / \times 10^{-2}$		$\nu_{obs}$	$\nu_{cal}$	$\nu_{obs} - \nu_{cal} / \times 10^{-2}$
R11(22)	12 623.2057	12 623.207 7	0.20	P12(22)	12 528.358 8	12 528.355 6	-0.32
R11(23)	12 618.087 5	12 618.087 6	0.01	P12(23)		12 519.038 1	
R11(24)	12 612.657 5	12 612.652 3	-0.52	P12(24)	12 509.406 8	12 509.407 7	0.09
R11(25)	12 606.897 5	12 606.901 7	0.42	P12(25)	12 499.467 9	12 499.464 4	-0.35
R11(26)	12 600.837 3	12 600.835 7	-0.16	P12(26)	12 489.207 8	12 489.208 4	0.06
R11(27)	12 594.465 3	12 594.454 3	-1.10	P12(27)		12 478.639 6	
R11(28)	12 587.749 7	12 587.757 3	0.76	P12(28)		12 467.758 0	
R11(29)	12 580.742 8	12 580.744 8	0.20	P12(29)		12 456.563 8	
R11(30)	12 573.415 0	12 573.416 5	0.15	P12(30)		12 445.056 8	
R11(31)	12 565.771 3	12 565.772 6	0.13	P12(31)		12 433.237 1	
R11(32)		12 557.812 7		P12(32)		12 421.104 8	
R11(33)		12 549.537 0		P12(33)		12 408.659 8	
R11(34)		12 540.945 3		P12(34)		12 395.902 3	
R11(35)		12 532.037 4		P12(35)		12 382.832 1	
Q12(1)		12 652.403 1		R12(1)	12 654.540 6	12 654.525 2	-1.54
Q12(2)	12 651.072 8	12 651.078 3	0.55	R12(2)	12 654.624 1	12 654.615 0	-0.91
Q12(3)	12 649.443 5	12 649.439 7	-0.38	R12(3)	12 654.397 3	12 654.391 0	-0.63
Q12(4)	12 647.487 4	12 647.487 5	0.01	R12(4)	12 653.847 8	12 653.853 2	0.54
Q12(5)	12 645.222 1	12 645.221 6	-0.05	R12(5)	12 652.990 8	12 653.001 6	1.08
Q12(6)	12 642.642 1	12 642.642 0	-0.01	R12(6)	12 651.833 1	12 651.836 2	0.31
Q12(7)	12 639.749 0	12 639.748 8	-0.02	R12(7)	12 650.364 2	12 650.356 8	-0.74
Q12(8)	12 636.539 8	12 636.541 9	0.21	R12(8)	2 648.562 6	12 648.563 6	0.10
Q12(9)	12 633.026 0	12 633.021 4	-0.46	R12(9)	12 646.455 9	12 646.456 5	0.06
Q12(10)	12 629.184 8	12 629.187 3	0.25	R12(10)	12 644.033 5	12 644.035 4	0.19
Q12(11)	12 625.036 2	12 625.039 5	0.33	R12(11)	12 641.302 9	12 641.300 3	-0.26
Q12(12)	12 620.585 6	12 620.578 2	-0.74	R12(12)	12 638.252 9	12 638.251 2	-0.17
Q12(13)	12 615.804 1	12 615.803 2	-0.09	R12(13)	12 634.889 8	12 634.888 1	-0.17
Q12(14)	12 610.714 3	12 610.714 6	0.03	R12(14)	12 631.219 3	12 631.211 0	-0.83
Q12(15)	12 605.308 7	12 605.312 4	0.37	R12(15)	12 627.222 2	12 627.219 7	-0.25
Q12(16)	12 599.600 4	12 599.596 6	-0.38	R12(16)	12 622.915 3	12 622.914 3	-0.10
Q12(17)	12 593.564 4	12 593.567 3	0.29	R12(17)	12 618.298 3	12 618.294 8	-0.35
Q12(18)	12 587.207 1	12 587.224 3	1.72	R12(18)	12 613.352 1	12 613.361 1	0.90
Q12(19)	12 580.573 1	12 580.567 7	-0.54	R12(19)	12 608.115 9	12 608.113 2	-0.27
Q12(20)	12 573.601 4	12 573.597 6	-0.38	R12(20)	12 602.557 4	12 602.551 0	-0.64
Q12(21)	12 566.313 3	12 566.313 8	0.05	R12(21)	12 596.675 1	12 596.674 4	-0.05
Q12(22)	12 558.705 0	12 558.716 4	1.14	R12(22)	12 590.484 3	12 590.483 8	-0.05
Q12(23)	12 550.804 7	12 550.805 5	0.08	R12(23)	12 583.981 6	12 583.978 6	-0.30
Q12(24)	12 542.579 7	12 542.580 9	0.12	R12(24)	12 577.163 3	12 577.159 1	-0.42
Q12(25)	12 534.037 7	12 534.042 7	0.50	R12(25)	12 570.025 5	12 570.025 1	-0.04
Q12(26)	12 525.185 5	12 525.190 8	0.53	R12(26)	12 562.577 1	12 562.576 6	-0.05
Q12(27)	12 516.028 7	12 516.025 4	-0.33	R12(27)	12 554.813 5	12 554.813 6	0.01
R12(28)	2 506.542 8	12 506.546 3	0.35	R12(28)	12 546.736 4	12 546.736 1	-0.03
Q12(29)	12 496.752 5	12 496.753 6	0.11	R12(29)	12 538.345 6	12 538.343 9	-0.17
Q12(30)	12 486.636 8	12 486.647 1	1.03	R12(30)	12 529.645 3	12 529.637 1	-0.82
Q12(31)		12 476.227 1		R12(31)		12 520.615 6	
Q12(32)		12 465.493 3		R12(32)	12 511.278 2	12 511.279 3	0.11
Q12(33)		12 454.445 8		R12(33)	12 501.627 7	12 501.628 3	0.06
Q12(34)		12 443.084 7		R12(34)	12 491.663 5	12 491.662 4	-0.11
Q12(35)		12 431.409 8		R12(35)	12 381.381 4	12 481.381 6	0.02

我们的测量误差为  $0.007 \text{ cm}^{-1}$ , 采用代数模型拟合后, 实验谱线和理论谱线的残差大约与测量误差同一量级, 测量数据的标准偏差为  $0.004 \text{ cm}^{-1}$ , 这说明在 L-S 相互作用较强时, 不考虑 Hamiltonian 量矩阵非对角元的代数能级公式是合理的, 完全可以用来简化标识工作. 这一标识程序的建立使谱线的标识工作得到很大简化, 提高了谱线标识效率, 为进一步系统分析光谱奠定了基础, 具有十分普遍的应用价值. 在低  $J$  值量子态标识完成后, 以量子矩阵模型进行拟合和谱线预言, 继续进行更高量子态的标识. 这一循环反复的过程最终可以完全标识全部谱线. 如果与跃迁有关的上下态受到第三态的扰动或 L-S 相互作用太小以致于能级代数模型已不再适用, 我们仍能用这样的方法确定低  $N$  值(或低  $J$  值)的量子态标识, 然后运用矩阵模型进行进一步的标识. 这一方法和程序被成功地用于  $\text{CS}^+ \text{ A } ^2\Pi_{1/2}(\nu=1) \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+(\nu=0)$  跃迁谱线的标识, 而且还可以推广到三重态电子跃迁谱线标识的情形.

### 参 考 文 献

- 1 Yoshimine M. Computed potential curve and spectroscopic constants for beryllium oxide ground state in molecular orbital approximation. *J Chem Phys*, 1964, 40: 2970
- 2 Schaefer H F. Electron correlation in the lowest  $^1\Sigma^+$  state of beryllium oxide. *J Chem Phys*, 1971, 55: 176
- 3 Miller T A, Suzuki T, Hirota E. High resolution, cw laser induced fluorescence study of the  $\text{A } ^2\Pi_u\text{-X } ^2\Sigma_g^+$  system of  $\text{N}_2^+$ . *J Chem Phys*, 1984, 80: 4 671
- 4 Radunsky M B, Saykally R J. Electronic absorption spectroscopy of molecular ions in plasmas by dye laser velocity modulation: the  $\text{A } \leftarrow \text{X}$  system of  $\text{N}_2^+$ . *J Chem Phys*, 1987, 87: 898
- 5 Cramb D T, Adam A G, Steunenberg D M, et al. Electronic absorption spectroscopy of  $\text{N}_2^+$  using velocity modulation: rotational structure in the (6,1) and (13,6) vibrational bands of the A-X system. *Chem Phys Lett*, 1991, 178: 115
- 6 Ferguson D W, Rao K N. High resolution infrared fourier transform emission spectra of the  $^{14}\text{N}_2^+$  meinel system:  $\text{A } ^2\Pi_u\text{-X } ^2\Sigma_g^+$ . *J Mol Spectrosc*, 1992, 153: 599
- 7 Bachir I H, Bolvin H, Demuyne C, et al. High-resolution optogalvanic spectrum of  $\text{N}_2^+$  using a Ti: sapphire laser: the (2,0) vibration band of the meinel system  $\text{A } ^2\Pi_u\text{-X } ^2\Sigma_g^+$ . *J Mol Spectrosc*, 1994, 166: 88
- 8 Bachir I H, Huet T R, Destombes J L. Rotational analysis of the (6,3) vibrational band of the  $\text{A } ^2\Pi_u\text{-X } ^2\Sigma_g^+$  system of  $\text{N}_2^+$  using velocity modulation and a Ti: sapphire laser. *J Mol Spectrosc*, 1995, 170: 601
- 9 Gauyacq D, Horani M. The electronic spectrum of the  $\text{CS}^+$  molecular ion, rotational analysis and perturbation effect in the  $\text{A } ^2\Pi_u\text{-X } ^2\Sigma^+$  transition. *Can J Phys*, 1978, 56: 587
- 10 Horani M, Vervloet M. Improved determination of the ground state modulation constants of the  $\text{CS}^+$  cation to aid possible astrophysical determination. *Astron Astrophys*, 1992, 256: 683
- 11 Bacis D C R, Guelachvili G, Roux F. Extensive analysis of the red system of the CN molecule with a high resolution fourier spectrometer. *J Mol Spectrosc*, 1978, 73: 154
- 12 Amiot C, Verges J. First observation of the  $\text{A } ^2\Pi\text{-X } ^2\Sigma^+$  "red system" of  $^{14}\text{C } ^{14}\text{N}$ . *Chem Phys Lett*, 1983, 95: 189
- 13 Crawford F H, Shurcliff W A. The band spectrum of CS. *Phys Rev*, 1934, 45: 860
- 14 Gerstenkorn S, Luc P. Description of the absorption spectrum of fourier transform spectroscopy: the (B-X) system. *J Physque*, 1985, 46: 867
- 15 Zare R N, Schmeltekopf A L, Harrop W J, et al. A direct approach for the construction of PKR potentials. *J Mol Spectrosc*, 1973, 46: 37
- 16 Saenger K L, Zare R N, Mathews C W. A reexamination of the spin-rotation constant for  $^2\Pi$  states: the A-X band system of  $\text{HCl}^+$ . *J Mol Spectrosc*, 1976, 61: 216
- 17 Endo Y, Saito S, Hirota E. The microwave spectrum of the SF radical. *J Mol Spectrosc*, 1982, 92: 443