

# SF<sub>6</sub> 分子 $\nu_2 + \nu_4$ 带高分辨二极管 激光光谱的研究

李宝忠 朱清时 沈之焯

(中国科学院大连化学物理研究所, 116023)

**摘要:** 给出了用 LS-3 二极管激光光谱仪记录的 SF<sub>6</sub>  $\nu_2 + \nu_4$  合频带的高分辨光谱, 观察到重球陀螺分子核运动角动量改变的跃迁。

**关键词:** 二极管激光光谱, SF<sub>6</sub>, 合频带

## A diode laser spectroscopic study of the SF<sub>6</sub> $\nu_2 + \nu_4$ combination band

*Li Baoshong, Zhu Qingshi, Shen Zhiye*

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

**Abstract:** The high resolution spectrum of SF<sub>6</sub>  $\nu_2 + \nu_4$  combination band was recorded with a LS-3 diode laser spectrometer. The transitions, with changes in nuclear rotational momentum were observed for the first time in heavy spherical top.

**Key words:** SF<sub>6</sub> molecule, overtone band, diode laser spectroscopy

近年来, 激光分离同位素使 UF<sub>6</sub> 及其同型分子 SF<sub>6</sub> 的高分辨光谱研究成了热门课题<sup>[1,2]</sup>。但由于实验及分析工作的困难, 对这类分子非基频型合频带的研究仍很少。本工作用 LS-3 型二极管激光光谱仪记录了 SF<sub>6</sub> 分子  $\nu_2 + \nu_4$  带 (1244~1265 cm<sup>-1</sup>) 的高分辨光谱, 观察到重球陀螺分子核运动角动量改变的跃迁。除观察到球陀螺分子高分辨光谱中普遍存在的能级成簇现象外, 还观察到其转动多重簇存在着不同于基频型谱带的分裂图像, 发现其转动多重簇的分裂先随角动量量子数的增加而减小, 而后又随角动量增加而增加的现象。利用在 P 支和 R 支光谱中选出的无明显分裂的 26 条转动簇的光谱数据进行最小二乘法拟合, 得到了有关转动光谱常数较精确的结果。

### 一、实 验

首先使用 Bomem DA 3.002 型富氏变换光谱仪记录了 SF<sub>6</sub> 分子  $\nu_2 + \nu_4$  带的中等分辨率 ( $\sim 0.06$  cm<sup>-1</sup>) 光谱。实验中先后使用了长度为 15 cm 的样品池和光路调至 1.75 cm 的长程池,

收稿日期: 1989年6月8日。

\* 现在山东大学化学系。

样品压力分别为 50 Torr 和 10 Torr, 以便使具有较高角动量的振转跃迁也能清晰地观察到。

更高分辨率的光谱是用 LS-3 型二极管激光光谱仪记录的, 仪器的分辨率约为  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$ 。为了尽量降低样品的压力以减小谱线压力展宽的影响, 实验中使用了光程可达 100 m 的多次反射长程池, 但由于激光器的发光强度不够, 长程池仅调至 28 m, 样品压力一般选取 0.8 Torr, 而在记录角动量特别高的转动多重簇的光谱时, 选取的样品压力最高达 2.0 Torr, 以弥补因分子布居减少引起的吸收减弱, 此时  $\text{SF}_6$  分子的压力加宽仍小于  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$ , 不会影响光谱分辨率。实验过程中样品池处于室温下,  $\text{SF}_6$  分子的 Doppler 展宽小于  $0.0013 \text{ cm}^{-1}$ , 亦不会影响仪器分辨率。

在高分辨光谱中,  $\text{SF}_6$  分子吸收谱线的绝对频率是以  $\text{N}_2\text{O}$  的 (0000)→(1000)、(0101)→(1101) 等谱带的跃迁<sup>[3]</sup> 做为绝对频率标准, 并用锆标准具做为相对频率尺度来确定的。

实验中, 首先把  $\text{SF}_6$  气体充入样品池, 记录其光谱; 而后再把少量  $\text{N}_2\text{O}$  充入并记录它们共同的光谱。为避免对  $\text{N}_2\text{O}$  吸收线的归属出现错误, 还记录了纯  $\text{N}_2\text{O}$  在此光谱区的全部光谱。尽管在此光谱区内具有足够强度的  $\text{N}_2\text{O}$  吸收线较稀, 但因所用激光器的模较好, 且有两个激光器可互相补充, 记录的光谱连续长度大都可达几个  $\text{cm}^{-1}$ , 使得多数光谱段仍能包含多条  $\text{N}_2\text{O}$  的吸收线。因此, 对绝大多数  $\text{SF}_6$  的吸收线, 可以同时利用位于高频端和低频端的两条标准线定标。由于实验是在室温下进行的, 未对标准具加恒温控制, 温度的微小变化可能引起其自由光谱程的变化, 影响定位精度; 另一方面, 由于标准线较稀(个别区域两相邻标准线间距可达  $1 \text{ cm}^{-1}$ ), 而要得到清晰分辨的光谱, 通常每张谱图仅能记录长度约  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  的光谱, 对无标准线的谱图中谱线的定标, 要靠相邻的谱图把频率标准线传递过去, 这样就难免产生传递误差。实验中, 除尽量使相邻谱图有较大重叠外, 大部分光谱区的光谱均在不同时间做了多次记录, 此外还利用  $\text{N}_2\text{O}$  的吸收线对标准具的自由光谱程进行反复校正。在定标时, 分别采用高频端和低频端两条标准线的频率数据对同一条谱线定标。如两线结果差别较大, 即说明在记录相应光谱时激光器可能不够稳定或室温有起伏, 于是便参照其它时间记录的谱图进行校正或选用其它结果。这样经互相参照反复校正后, 利用高频端和低频端两条标准线对同一条  $\text{SF}_6$  分子吸收线的定标结果相差一般均小于  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 二、实验结果及分析

本工作用 LS-3 型二极管激光光谱仪记录了  $\text{SF}_6$  分子  $\nu_2 + \nu_4$  带  $P$  支和  $R$  支 110 多个转动多重簇的光谱, 其中大部分显示出精细结构。另外还记录到了  $Q$  支的完整光谱及一些热带的跃迁。

由记录结果(图 1~4)发现: (1)  $\text{SF}_6$  分子  $\nu_2 + \nu_4$  简并模振-转能级的精细结构也存在能级成簇现象。如图 3 所示光谱即表现出与  $\text{SF}_6$  分子其它基频型谱带中转动多重簇类似的光谱图像<sup>[4,5]</sup>; (2) 除能级成簇现象外,  $P$  支和  $R$  支的高分辨光谱还显示出在  $\text{XY}_6$  型分子光谱中至今未见报道的现象, 即对于角动量子数  $J$  小于某一特定值  $J_0$  的转动簇, 分裂宽度随着转动量子数的增加而减小, 当  $J = J_0$  时, 相应吸收变为一尖锐吸收线, 而当角动量子数继续增加时, 分裂又逐渐增加, 如图 1~3。但值得指出的是, 对于  $P$  支和  $R$  支, 发生这种转变的转动簇的  $J_0$  值却相差很大(对  $R$  支  $J_0 = 27$ , 而对  $P$  支  $J_0 = 47$ ); (3) 除在 FT 光谱中观察到的间距

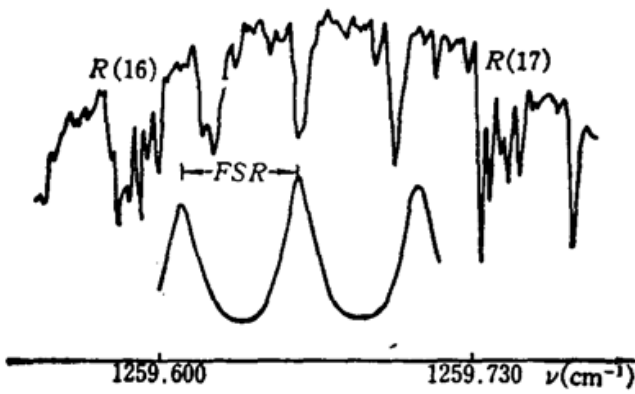


Fig. 1 High resolution spectra of R(16) and R(17), also shown are the absorption lines with approximate spacing of 0.038 cm.

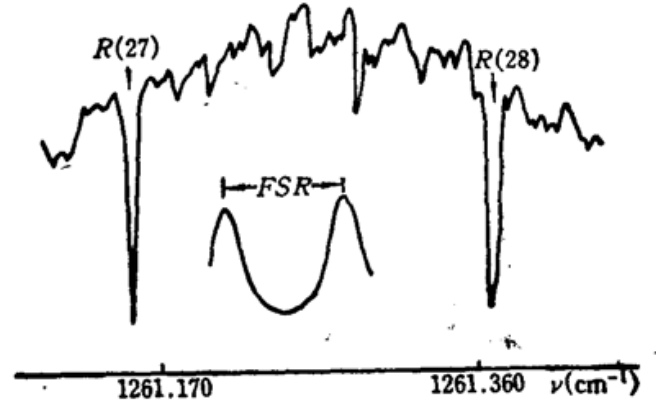


Fig. 2 R(27) and R(28), appearing as sharp absorption lines.

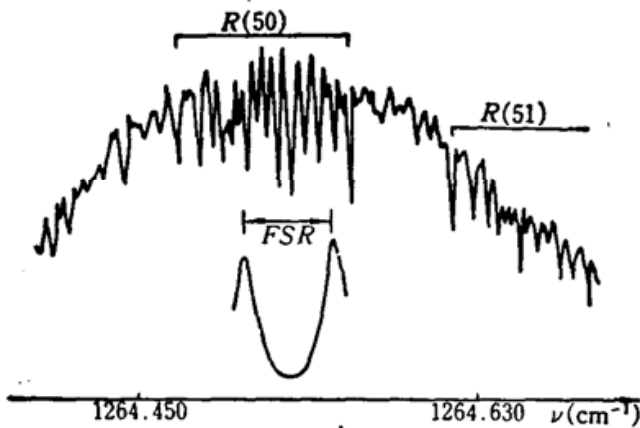


Fig. 3 High resolution spectrum of R(50) cluster, which shows similar fine structure as the clusters in fundamental band

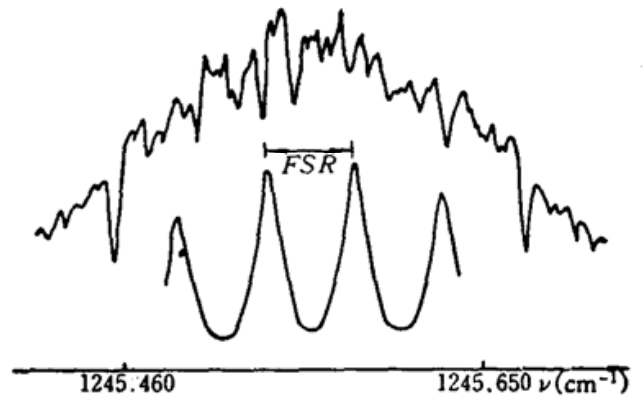


Fig. 4 High resolution spectrum around 1245.6 cm<sup>-1</sup>, the absorption lines with approximate spacing of 0.22 cm<sup>-1</sup> are shown

$\sim 0.145 \text{ cm}^{-1}$  的转动多重簇的吸收谱和一些热带吸收外, 在高分辨光谱中还观察到间距  $\sim 0.22 \text{ cm}^{-1}$  (见图 4) 以及间距  $\sim 0.038 \text{ cm}^{-1}$  (见图 1) 的一系列谱线。

这些间距的大小与按球陀螺分子  $\nu_2 + \nu_4$  带耦合情型 II<sup>[4]</sup> 的估算值是一致的。因此, 可判断 P 支和 R 支中间距为  $\sim 0.145 \text{ cm}^{-1}$  的谱线分别属  $P^- \begin{pmatrix} J \rightarrow J-1 \\ N \rightarrow N+2 \end{pmatrix}$  支、 $R^+ \begin{pmatrix} J \rightarrow J+1 \\ N \rightarrow N+2 \end{pmatrix}$  支的跃迁, 而图 1 中间距约为  $0.38 \text{ cm}^{-1}$  及图 4 中间距约为  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  的谱线则分别属于  $Q^+ \begin{pmatrix} J \rightarrow J \\ N \rightarrow N+1 \end{pmatrix}$  支和  $P^+ \begin{pmatrix} J \rightarrow J-1 \\ N \rightarrow N+1 \end{pmatrix}$  支的跃迁。此外, 我们还记录了完整的  $Q^- \begin{pmatrix} J \rightarrow J \\ N \rightarrow N-1 \end{pmatrix}$  支和  $Q^0 \begin{pmatrix} J \rightarrow J \\ N \rightarrow N \end{pmatrix}$  支的光谱。除  $Q^0$  支外, 在这些跃迁中, 不仅总角动量  $J$  有  $\Delta J = 0, \pm 1$  的改变, 分子的核运动角动量  $N$  也发生了变化。这是首次在重球陀螺分子中清楚地观察到核运动角动量  $N$  发生改变的跃迁。通常, 在重球陀螺分子中, 这种跃迁是极其微弱的<sup>[2]</sup>。这些结果表明 SF<sub>6</sub> 分子  $\nu_2 + \nu_4$  带的光谱是极为复杂的, 分析球陀螺分子基频型谱带的方法<sup>[5~7]</sup> 已不再适用。

按照 Hecht 等人的理论<sup>[8, 9]</sup>, 球陀螺分子振-转能级可表为标量项和张量项两部分之和, 即

$$H = H_{\text{标量}} + H_{\text{张量}} \quad (1)$$

其中  $H_{\text{标量}} = H_{\text{转动}} + H_{\text{振动}} - 2B\xi \vec{J} \cdot \vec{l}$  (即转动、振动及振-转 coriolis 相互作用的标量部分),  $H_{\text{张量}}$  系分子转动的非各向同性或 coriolis 效应引起, 对基频型谱带通常包含四阶及六阶张量, 但对于  $\nu_2 + \nu_4$  合频带, 还包含三阶张量项<sup>[4, 8]</sup>。对高分辨光谱的全面分析, 需要把(1)式在振转波函数构成的基中完全对角化。

由于  $\text{SF}_6$  分子的  $\nu_2$  和  $\nu_4$  模分别是二重简并和三重简并的(分别属  $E_g$  和  $E_{1u}$  表示), 在它们同时被激发的振动模中, 振动能级是六重简并的, 角动量量子数为  $J$  的振-转能级的简并度为  $6(2J+1)$ 。因此, 在计算能级能量时, 即使利用分子的对称性对振-转 Hamiltonian 进行约化, 仍存在必需使维数相当大的矩阵对角化的问题。这在目前仍是困难的, 并且这种困难还随着转动角动量量子数的增加迅速增加。正是由于这种原因, Patterson 等人<sup>[10]</sup>在分析  $\text{OF}_4$  分子的  $\nu_2 + \nu_4$  带的光谱时仅采用了  $J < 20$  的转动簇的光谱数据。 $\text{SF}_6$  分子  $\nu_2 + \nu_4$  带的高分辨光谱  $R$  支中仅在  $J > 32$  的转动多重簇的光谱中观察到了清晰的精细结构; 对于  $P$  支, 显示出清晰精细结构的转动簇的  $J$  值则更高。因此要通过 Hamiltonian 矩阵完全对角化由光谱数据计算光谱常数目前尚难进行。但在(1)式中,  $H_{\text{张量}}$  的主要影响是引起能级的分裂, 形成精细结构, 一般情况下仅使振转能级的重心产生微小移动。对于分裂很小或观察不到分裂的转动多重簇, 张量项的影响是极小的, 因而可以忽略。而与(1)式中标量项部分相应的跃迁频率可表为<sup>[6]</sup>

$$\nu_{\text{标量}}(M) = m + nM + pM^2 + qM^3 + \dots \quad (2)$$

其中

$$M = \begin{cases} -J & (P \text{ 支}) \\ +(J+1) & (R \text{ 支}) \end{cases}$$

此处  $J$  是指转动基态的转动角动量量子数 ( $J = N$ )。

表 1 给出了  $P$  支以  $P(47)$  为中心的 13 个转动多重簇和  $R$  支以  $R(27)$  为中心的 13 个转动多重簇的效率测量数据, 其中  $\Delta$  为理论值与实验值之差。这些转动多重簇在高分辨光谱中未观察到明显分裂。由这些数据(2)式对  $M$  进行最小二乘法拟合, 得到了  $\text{SF}_6$  分子  $\nu_2 + \nu_4$  带的带心位置和其它转动光谱常数, 结果列于表 1 和 2。拟合的标准偏差  $\sigma = 1.1 \times 10^{-3}$ 。

Table 1

$J$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta \times 10^3$
40	1251.293	1
41	1251.151	2
42	1251.011	-0
43	1250.869	0
44	1250.729	-1
45	1250.587	-1
46	1250.447	-2
47	1250.305	-1
48	1250.165	-1
49	1250.023	0
50	1249.883	-0
51	1249.742	1
52	1249.601	2

Table 2

$J$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta \times 10^3$
21	1260.286	-2
22	1260.429	1
23	1260.575	1
24	1260.722	0
25	1260.869	-0
26	1261.015	-0
27	1261.161	-0
28	1261.306	1
29	1261.453	-0
30	1261.599	-0
31	1261.745	-1
32	1261.891	-1
33	1262.034	2

### 三 讨 论

本工作与 R. S. McDowell 等人<sup>[1]</sup>的结果有一定差异。但我们认为本文结果较可靠。因为,我们得到的带头位置与 Q 支的高分辨光谱的带头位置是一致的,实际上他们依据的 FT 光谱分辨率( $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ )较低,除仪器本身线位精度较差外,由于大量热带跃迁及其它谱线的存在(高分辨光谱表明,很多这类跃迁是相当强的),亦将影响对 ν<sub>2</sub>+ν<sub>4</sub> 带谱线位置的测量。此外,他们在分析中采用了 P(30~64)和 R(9~60)共 71 条转动线的光谱数据。但我们的分辨光谱表明,其中大部分转动簇存在明显分裂,即张量项已产生明显影响,因此也必将影响转动线的重心位置,影响拟合结果。而这些问题,在本工作中均得以避免。

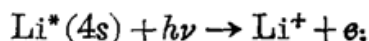
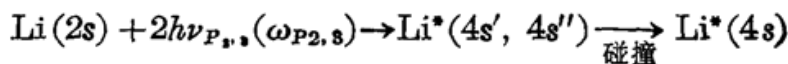
### 参 考 文 献

- 1 R. S. McDowell *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **42 A**, 351(1986)
- 2 W. G. Harter, *Phys. Rev. A*, **21**, 192(1981)
- 3 W. B. Olson *et al.*, *Phys. Chem. Ref. Data*, **10**(4), 1065(1981)
- 4 C. W. Patterson *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **76**, 457(1979)
- 5 K. C. Kim *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **76**, 322(1979)
- 6 Li Baozhong *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **43 A**, 1361(1987)
- 7 J. Moret-Bailly, *J. Mol. Spectrosc.*, **15**, 344(1965)
- 8 K. T. Hecht, *J. Mol. Spectrosc.*, **5**, 355(1960)
- 9 J. Moret-Bailly, *Cah. Phys.*, **15**, 237(1961)
- 10 C. W. Patterson *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 71(1980)

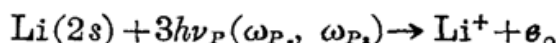
(上接第 530 页)

在离共振激发情况下,由于激发光偏离共振能级从而使得激发的几率大大下降,影响了 Li 原子的电离速率,使得复合信号下降,其过程分为:

(a) 在离共振激发情况下,可以使得粒子通过碰撞转移到 4s 态,然后再吸收一个光子电离,如图 4(a), (b) 所示,即



(b) 可以使 Li 原子直接吸收三个光子电离:



上述两种过程都存在,但前者的几率要大于后者。实验中当泵浦波长离共振很大时,所有信号消失。同时,后一种情况下 ω<sub>P<sub>1,2</sub></sub> 的离共振量的叠加会产生很大的能量差 ΔE,而这样大的变化范围是可以观察到 ω<sub>s</sub> = ap - 3s 跃迁的频率变化情况,而第一种情况 (a) 对 ap 态的 ΔE 量要小得多,只能是最后电离的光子起作用,因此在实验中很难观察到 ap - 3s 态跃迁的频率变化,这种情况与实验结果吻合。

### 参 考 文 献

- D. R. Bates, F. R. S. A. E. Kingsten, *Proc. Roy. Soc. London*, **A267**, 297(1962)