

# SF<sub>6</sub> 分子 $\nu_3$ 带 P、R 支高分辨吸收光谱\*

刘金锋\*\* 李淑凤 徐绍华 杨维纲 吴桂林 韩健德 王明吉

(大连理工大学物理系, 大连 116023)

## 提 要

在四个全新频段内记录下 SF<sub>6</sub> 分子吸收光谱, 光谱分辨率达多普勒极限; 所得 108 条谱线被分别归属为 SF<sub>6</sub> $\nu_3$  振动带的 P(29)~P(26)、P(39)~P(36)、R(20)~R(23)、R(34)~R(40)。

关键词 边带光束, 吸收光谱, 谱线归属。

## 1 引 言

SF<sub>6</sub> 分子的高对称能级结构推动了 SF<sub>6</sub> 分子光谱的研究。到目前为止, 在 CO<sub>2</sub> 激光支线 10P(12)~10P(22) 近旁约 1.5 GHz 频率范围内, 利用 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te 二极管激光器<sup>[1~2]</sup>和自由运转 CO<sub>2</sub> 波导激光器<sup>[3,4]</sup>, 人们已记录下 SF<sub>6</sub> 分子光谱并将谱线予以归属。由于 CO<sub>2</sub> 激光可调谐范围很窄, 使用 CO<sub>2</sub> 激光进行 SF<sub>6</sub> 分子光谱研究受到极大限制。最近, 国内首先研制成功的 CO<sub>2</sub> 激光边带光谱仪<sup>[5]</sup> 由于具有光谱纯度高、调谐范围宽、频率可直读三个突出优点而为中红外区的光谱研究提供了有力工具。本文就利用该光谱仪在 CO<sub>2</sub> 激光支线 10P(14)、10P(18) 附近四个边带频段上记录 SF<sub>6</sub> 分子吸收光谱和谱线归属工作作一介绍。

## 2 实 验 部 分

借助于具有电光效应的晶体, 用微波电场(频率为  $f_m$ ) 对激光(频率为  $f_l$ ) 进行电光调制, 则可得到频率为  $(f_l \pm f_m)$  的边带光。

依据此原理, 本实验选用 CdTe 晶体为调制晶体, 用频段为 8.0~12.4 GHz、功率约 20 W 的微波对 CO<sub>2</sub> 激光的 10P(14)、10P(18) 支线(功率约 1 W) 进行电光调制, 在现有的实验条件下, 得到了光谱纯度优于 70 kHz, 功率约 26  $\mu$ W 的可利用边带光。利用此边带光辐射源的光谱记录系统如图 1 所示。边带光经分束板分束后: 一束光通过吸收池、单色仪至探测器 D<sub>1</sub>; 另一束光直接进入探测器 D<sub>2</sub>, 两路信号经各自的锁相放大器检测后分别送至比例计的两个输入端, 比例计的输出

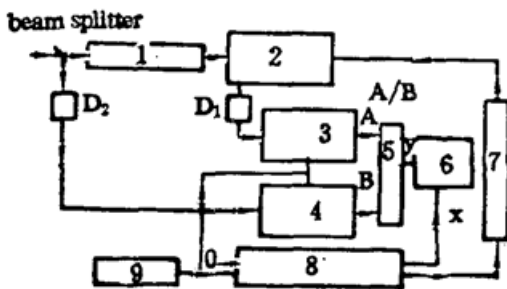


Fig. 1 Schematic of the experimental set-up  
1—absorption cell 2—grating monochromator  
3, 4—lock in amplifier 5—ratiometer 6—X-Y plotter 7—single-board computer 8—MW-sweep generator 9—square wave D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>—detector

收稿日期: 1991年12月9日; 收到修改稿日期: 1992年2月14日

\* 国家自然科学基金资助的项目。

\*\* 现在工作单位: 大港石油管理局地质勘探开发研究院采收率室(天津 300280)。

信号(A/B)由记录仪记录下来. 这样, 在由记录仪记录下的光谱信号中有效地扣除掉了由边带光不平坦的频谱特性造成的很强的光谱背景. 在该系统中, 单色仪用来选取所需边带光, TP801 单板计算机则是为实现边带光频率扫描(随微波频率扫描进行)与单色仪光栅转动之间的同步跟踪而设置的.

利用上面所述系统, 成功地记录下对应于 CO<sub>2</sub> 激光 10P(14)、10P(18)支线的四个边带频段内 SF<sub>6</sub> 分子吸收光谱. 其中, 吸收池充气压约为 10 Pa, 吸收长度为 15 cm, 整个实验在室温下进行.

### 3 谱线归属

通常, 参考特征谱线(如: 谱带头)、或谱线强弱分布规律、或谱线频率理论预言进行推演是谱线归属的有效方法. 在实验所处频段上, 由于存在很强的热带吸收, 特征谱线及谱线强弱分布规律表现不明显, 谱线归属工作是依据谱线频率实验值与理论近似值的比较结果完成的.

谱线频率实验值: 由所用激光支线[10P(14)或 10P(18)]频率<sup>[6]</sup>和谱线对应的微波频率根据所用边带(和频边带  $f_l+f_m$  或差频边带  $f_l-f_m$ )直接计算出来. 这种频率读数方法的误差主要由激光频率误差和微波频率误差而定. 在实验条件下: 激光频率误差取决于激光频率复现性(约 280 kHz); 微波频率误差来源于 1)微波扫频仪频率精度( $\pm 0.9$  MHz); 2)内插法计算谱线所在位置微波频率带来的误差(约  $(10/\sqrt{3})$  MHz), 根据误差理论, 由上述不相关误差源导致的谱线频率读数的均方根误差为 6 MHz.

谱线频率理论值: 振转跃迁谱线频率的理论计算是非常复杂的. 就球陀螺分子而言, 每

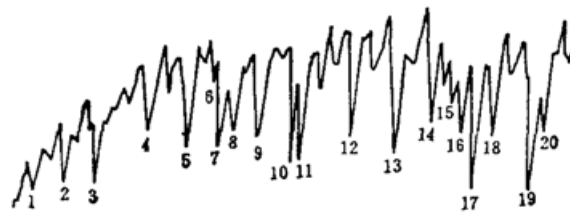


Fig. 2 Dopple-limited Absorption spectrum of SF<sub>6</sub> within the sum frequency sideband ( $f_1+f_m$ ) with respect to 10P(18) CO<sub>2</sub> laser line (cell length 15 cm, pressure 10Pa, temperature 300 K)

Assigned result					
No.		assigned	No.		assigned
1	P(28)	$F_1^5 + F_0^6$	11	P(28)	$E^0 + F_1^0 + F_0^2$
2	P(29)	$E^4 + F_1^7 + F_0^8$	12	P(27)	$F_1^1 + F_2^2$
3	P(28)	$E^3 + F_1^5 + A_1^1$	13	P(27)	$E^1 + F_1^0 + A_1^2$
4	P(28)	$F_1^7 + F_2^4$	14	P(27)	$F_1^2 + F_2^3$
5	P(28)	$E^2 + F_1^3 + A_1^1$	15	P(27)	$A_1^1$
6	P(28)	$F_1^3$	16	P(27)	$E^2 + F_1^4 + F_2^4$
7	P(27)	$F_1^0 + F_0^2$	17	P(26)	$E^4 + A_1^1 + F_0^6$
	P(28)	$F_1^1$	18	P(27)	$E^3 + F_1^0 + F_2^5$
8	P(28)	$E^1 + F_1^2$	19	P(27)	$F_1^1 + A_1^1 + F_1^0 + F_2^6$
9	P(28)	$A_2^0 + A_1^0 + F_1^1 + F_2^1$	20	P(26)	$F_1^0 + F_2^5$
10	P(27)	$A_1^0 + E^0 + F_1^1$			

一 J 能级由于 Coriolis 相互作用而分裂为三个 R 能级 ( $R = J - L$ ; J、R、L 分别为分子的总角动量、转动角动量、振动角动量). 由于角动量与分子转轴夹角不同, 分子的经典能量亦不同, 故 R 能级又包含一系列子能级. 这些子能级用  $O^n$  表示:  $O = A_1, A_2, E, F_1, F_2$  为 Oh 群不可约表示, J、R、O 都相同的子能级用  $n$  来区分 (实验记录谱线来源于这些子能级之间的跃迁). 这些子能级的哈密顿算符 ( $H$ ) 即包含标量项 ( $H_{\text{scalar}}$ ) 又包含张量项 ( $H_{4T} + H_{6T} + \dots$ )<sup>[7]</sup>, 精确计算这些子能级间跃迁的频率必须将哈密顿算符表示矩阵对角化. 这是一项非常繁琐的工作, 为此, 光谱工作者们发展了很多近似计算方法<sup>[8, 9]</sup>. 本文选用 Krohn 近似<sup>[7]</sup>给出频率理论值, 该近似考虑了  $H_{\text{scalar}}$ 、 $H_{4T}$  的所有矩阵元及  $H_{6T}$  的对角矩阵元, 利用 Rayleigh-Shrödinger 理论得出三级能量微扰下的频率解析表达式. 其频率计算精度达到 3Mhz, 已优于谱线频率读数精度.

将谱线频率的理论近似值与实验值进行比对, 得到谱线的归属结果如图 2~5 及表 1 所示. 图中还存在一些没有标识出的谱线, 这些谱线既不属于 P、R 支又不属于 Q 支, 经分析, 可能为相应频段上的热吸收线 [10P(14) 支线附近热吸收带为  $(\nu_3 + \nu_6) \sim \nu_6$ ; 10P(18) 支线附近热吸收带为  $(\nu_3 + 2\nu_6) \sim 2\nu_6$  或  $(\nu_2 + \nu_5) \sim \nu_5$ <sup>[15]</sup>]

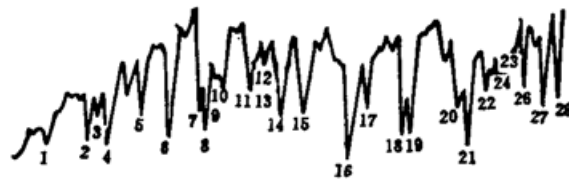


Fig. 3 Dopple-limited Absorption spectrum of  $SF_6$  within the difference frequency sideband ( $f_1 - f_m$ ) with respect to 10P (18)  $CO_2$  laser line (cell length 15cm, pressure 10Pa, temperature 300K)

Assigned result					
No		assigned	No.	assigned	
1	P(37)	$F_1^5 + F_2^4$	16	P(38)	$F_1^5 + F_2^5$
2	P(37)	$E^2 + F_1^4 + A_1^1$		P(39)	$A_1 + A^3 + F_1^3 + F_2^3$
3	P(36)	$F_1^7 + F_2^8$	17	P(37)	$A_1^0 + F_1^1 + E^0$
4	P(38)	$F_1^7 + F_2^0 + E^0$	18	P(38)	$A_1^1 + F_2^3 + E^4$
5	P(37)	$F_1^3 + F_2^3$	19	P(39)	$F_1^9 + F_2^8 + E^5$
6	P(38)	$F_1^1 + F_2^5 + E^4$	20	P(39)	$F_1^7 + F_2^7 + E^4$
7	P(36)	$A_1^3 + F_1^6 + E^5$	21	P(37)	$F_1^0 + F_2^2$
8	P(37)	$A_2^0 + F_2^2 + E^4$		P(38)	$F_1^7 + F_2^7$
9	P(38)	$F_1^1 + F_2^2 + A_1^0$	22	P(39)	$A_2^3$
10	P(38)	$A_2^0$	23	P(39)	$F_2^5$
11	P(38)	$F^3 + E^2$	24	P(39)	$F_1^7$
12	P(38)	$F_1^3$	25	P(39)	$A_1^1$
13	P(38)	$F_2^4$	26	P(39)	$F_1^5 + E^3$
14	P(37)	$F_1^2 + F_2^1$	27	P(38)	$A_1^2 + F_1^1 + E^5$
15	P(38)	$A_1^1 + F_1^7 + E^3$	28	P(39)	$F_1^4 + F_2^5$

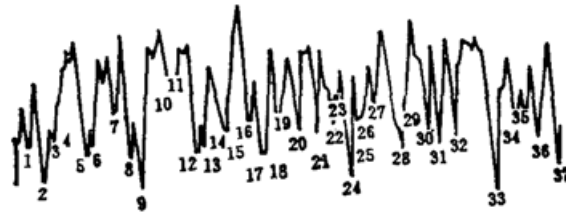


Fig. 4 Dopple-limited Absorption spectrum of SF<sub>6</sub> within the sum frequency sideband ( $f_1+f_m$ ) with respect to 10P(14) CO<sub>2</sub> laser line (cell length 15cm, pressure 10Pa, temperature 300K)

		Assigned result			
No.		assigned	No.		assigned
1	R(34)	$E^2 + F_2^3$	21	R(35)	$E^5 + F_1^8 + F_2^3$
2	R(34)	$F_1^2$	22	R(36)	$E^2 + F_2^4$
	R(35)	$E^1 + F_1^2 + A_1^0$	23	R(36)	$A_1^2$
3	R(34)	$E^1 + F_2^2$	24	R(37)	$E^1 + F_2^2 + A_2^0$
4	R(36)	$F_1^7 + F_2^3$		R(38)	$F_1^9 + F_2^3$
5	R(34)	$A_1^0 + A_2^0 + F_1^1 + F_2^1$	25	R(36)	$F_2^3$
6	R(35)	$F_2^3 + F_2^3$	26	R(36)	$F_1^7$
7	R(37)	$F_1^0 + F_2^0$	27	R(36)	$A_1^1$
8	R(36)	$E^4 + F_2^2 + A_2^2$	28	R(36)	$E_1 + F_2^2 + F_1^8$
9	R(34)	$F_1^0 + F_2^0 + E_2^0$		R(39)	$F_1^0 + F_2^0$
	R(35)	$A^1 + E^2 + F_2^4$	29	R(37)	$F_1^8 + F_2^3$
10	R(35)	$F_1^4$	30	R(38)	$E^5 + A_1^2 + F_1^7$
11	R(35)	$F_2^5$	31	R(36)	$E^0 + F_1^1 + F_2^1$
12	R(35)	$E^3 + F_1^5$	32	R(37)	$E^2 + F_1^4 + A_1^1$
	R(36)	$F_1^0 + F_2^3$	33	R(36)	$A_1^0 + A_2^0 + F_1^0 + F_2^3$
13	R(37)	$E^0 + F_1^1 + A_1^0$		R(37)	$F_1^5 + F_2^4$
14	R(35)	$A_1^1 + F_1^0 + F_2^3$		R(38)	$F_1^6 + F_2^3$
15	R(35)	$A^2$		R(39)	$E^0 + F_2^1 + A_2^2$
16	R(36)	$E^3 + F_1^6 + A_1^2$	34	R(37)	$A_1^2$
17	R(38)	$E^6 + F_2^0 + A_2^2$	35	R(37)	$E^3 + F_2^3$
18	R(35)	$F_2^7 + F_1^1 + E^4$	36	R(37)	$F_1^6$
19	R(37)	$F_1^1 + F_2^1$		R(40)	$E^6 + F_1^0 + A_1^3$
20	R(36)	$R_2^5 + F_1^4$	37	R(38)	$E^4 + F_2^3 + A_1^1$

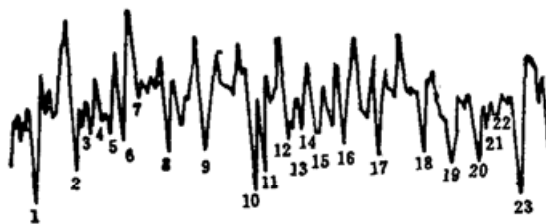


Fig. 5 Dopple-limited Absorption spectrum of SF<sub>6</sub> within the difference frequency sideband ( $f_1-f_m$ ) with respect to 10P(14) CO<sub>2</sub> laser line (cell length 15cm, pressure 10Pa, temperature 300K)

## Assigned result

No.	assigned	No.	assigned
1	R(23) $E^0 + A_2^0 + F_2^0$	13	R(21) $F_2^3$
2	R(22) $E^0 + F_1^0 + F_2^0$	14	R(21) $F_1^0$
3	R(23) $F_1^0 + F_2^0$	15	R(21) $E^1 + F_2^0 + A_2^0$
4	R(22) $F^1 + F_1^1 + A_1^0$	16	R(21) $F_1^2 + F_2$
5	R(22) $A_2^0$	17	R(21) $E^0 + F_1^1 + A_1^0$
6	R(22) $E^1 + F_2^0$	18	R(21) $F_1^0 + F_2^0$
7	R(22) $F_1^2 + F_2^3$	19	R(20) $E^0 + F_1^0 + F_2^0$
8	R(22) $E^2 + F_1^3 + A_1^1$	20	R(20) $E^1 + F_1^1 + F_2^1$
9	R(22) $F_1^1 + F_1^1$	21	R(20) $A_1^0$
10	R(22) $E^3 + F_2^0 + A_2^1$	22	R(20) $F_1^2 + F_2^2$
11	R(21) $A_1^1 + A_2^1 + F_2^1 + F_1^1$	23	R(20) $E^2 + F_2^3 + A_2^1$
12	R(21) $E^2 + F_1^1$		

Table 1 Assigned result

Fig. No.	spectral range(MHz)	assigned result
Fig. 2	28367812~28372225	P(29)~P(26)
Fig. 3	28347357~28351773	P(40)~P(36)
Fig. 4	28472675~28477129	R(34)~R(40)
Fig. 5	28452254~28456672	R(20)~R(23)

## 参 考 文 献

- [1] R. S. McDowell, H. W. Galbraith, C. D. Cantrell *et al.*, High-J assignments in the 10.5  $\mu\text{m}$  SF<sub>6</sub> spectrum of the levels pumped by CO<sub>2</sub> P(12) and P(22). *Optics letters*, 1978, **2** (4): 97~99
- [2] R. S. McDowell, H. W. Galbraith, C. D. Cantrell *et al.*, The  $\nu_3$  Q branch of SF<sub>6</sub> at high resolution: assignment of the levels pumped by P(16) of CO<sub>2</sub> laser. *Journal of molecular spectroscopy*, 1977, **68**: 288~298
- [3] Ch. Salomon, Ch. Breant, A. van Lerberghe *et al.*, A phase-locked waveguide CO<sub>2</sub> laser for broadband saturation spectroscopy with high resolution and absolute frequency accuracy: first observation of superhyperfine structures in the  $\nu_3$  band of SF<sub>6</sub>. *Applied physics (B)*, 1982, **B29** (2): 153~155
- [4] J. Bordé, Ch. J. Bordé, Superfine and hyperfine structures in the  $\nu_3$  band of SF<sub>6</sub>. *Chemical physics*, 1982, **71**: 417~441
- [5] 韩健德, 杨维刚, 徐绍华等. CO<sub>2</sub>激光可调谐边带的获得及特性测量. *光学学报*, 1991, **11** (1): 30~35
- [6] Charles Freed, L. C. Bradley, R. G. O Donnel, Absolute frequencies of lasing transitions in seven CO<sub>2</sub> isotopic species. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1980, **QE-16** (11): 1195~1206
- [7] B. J. Krohn, James K. G. Watson, Perturbations of the dominant approximation in the spherical-top molecules. *Journal of molecular spectroscopy*, 1988, **129**: 395~435
- [8] B. J. Krohn, The perturbations of line frequencies in high-J manifolds of the  $\nu_3$  band of SF<sub>6</sub>. *Journal of molecular spectroscopy*, 1978, **73**: 462~474
- [9] H. W. Galbraith, C. W. Patterson, B. J. Krohn, Line frequency expressions for triply degenerate fundamentals of spherical top molecules appropriate for large angular momentum. *Journal of molecular spectroscopy*, 1978, **73**: 475~493
- [10] H. Brunet, M. Perez, The  $\nu_3$  and  $\nu_4$  band of sulfur hexafluoride. *Journal of molecular spectroscopy*, 1969, **29**: 472~477

## High resolution absorption spectroscopy of the P and R branch of SF<sub>6</sub> in $\nu_3$ band

LIU JINFENG LI SHUFENG XU SHAOHUA YANG WEIGANG

WU GUILIN HAN JIANDE WANG MINGJI

(Department of Physics, Dalian Institute of Technology, Dalian 116023)

(Received 9 December 1991; revised 23 March 1992)

### Abstract

In four new frequency bands, Doppler-limited absorption spectrum of  $\nu_3$  band of SF<sub>6</sub> has been recorded and the quantum numbers (J values and octahedral symmetry types) of these recorded transitions have been assigned respectively to be P(29)—P(26); P(39)—P(36); R(20)—R(23); R(34)—R(40).

**Key words** laser sideband, absorption spectroscopy, assignment.

### 中日工程光学学术讨论会在北京举行

1992年10月25—28日,中国科学院和日本学术振兴会在北京联合主办中日工程光学学术论会,中科院学部委员、中科院长春分院院长唐九华教授和日本北海道工业大学村田和美教授主持了会议。中科院副院长胡启恒、中科院学部委员、中国光学学会理事长王大珩教授在会议开幕式上致词。

会议录用论文、特邀报告计100余篇,中日著名工程光学专家学者及研究生共80余人出席了会议,交流了工程光学有关领域的最新发展和未来趋势,重点是光电系统、X射线极紫外光学,光学信息处理和光计算,光学与光电子学中的新近课题研究。

会议由中科院长春光机所、应用光学国家重点实验室具体承办。

据会议秘书处、中科院长春光机所教授刘瑞祥介绍,中日工程光学学术讨论会在中国举行还是第一次,下次会议将在日本举行。

(沈士璠)