

SF₆ 分子的 10.6 μm 高分辨射流冷却 激光吸收光谱*

袁洪瑞¹⁾ 刘涛¹⁾²⁾ 朱天鑫³⁾ 刘云³⁾ 李响³⁾ 陈杨³⁾ 段传喜^{3)†}

1) (核工业理化工程研究院, 天津 300180)

2) (粒子输运与富集技术国防科技重点实验室, 天津 300180)

3) (华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079)

(2022 年 11 月 30 日收到; 2022 年 12 月 31 日收到修改稿)

六氟化硫 (SF₆) 是一种长寿命的温室气体, 其红外吸收光谱对模拟大气辐射平衡非常重要. SF₆ 也是研究激光分离同位素原理和技术的典型体系之一. 由于 SF₆ 分子较重, 其室温下的红外光谱非常密集, 给利用吸收光谱技术监测不同 SF₆ 同位素分子的相对浓度带来很大困难. 本文利用超声射流冷却和像散型多程吸收池技术, 测量了 ³²SF₆ 和 ³³SF₆ 同位素分子在 10.6 μm 波段的高分辨红外激光吸收光谱. 处于振动基态的 ³²SF₆ 和 ³³SF₆ 分子在狭缝型超声射流中的转动温度约为 10 K, 谱线线宽约为 0.0008 cm⁻¹. 在此条件下观测到了 SF₆ 一个新的热带, 其 Q 支的位置在 941.0 cm⁻¹ 附近. 将其初步归属为 ³²SF₆ 的 (v₁+v₂+v₃)-(v₁+v₂) 带, 对该热带进行简化的转动分析, 并讨论利用该热带和 ³³SF₆ 的 v₃ 基频带进行 ³³SF₆/³²SF₆ 的相对浓度监测的可行性.

关键词: 振动转动光谱, 温室气体, 同位素分离, 超声射流

PACS: 33.15.Mt, 92.30.Np, 28.60.+s, 47.40.Ki

DOI: 10.7498/aps.72.20222285

1 引言

六氟化硫 (SF₆) 被广泛应用于高压电器绝缘、微电子蚀刻、工业制冷、金属冶炼和航空航天等众多领域. SF₆ 的大量使用导致其在地球大气中的浓度逐渐增大. SF₆ 有非常强的红外吸收谱带, 在地球大气中寿命很长 (约 3200 年), 是《京都协议》建议监测和减少排放的温室气体之一^[1]. 因此 SF₆ 红外光谱的测量和分析对精确监测其在大气中的浓度, 模拟大气辐射传输和平衡等都有重要意义.

SF₆ 在自然界有 4 种稳定同位素, 其天然丰度分别为: ³²SF₆(95.02%), ³³SF₆(0.75%), ³⁴SF₆(4.21%) 和 ³⁶SF₆(0.02%). SF₆ 的 v₃ 基频带在 10.6 μm 附近, 与二氧化碳 (CO₂) 激光器的 (00⁰1)-(10⁰) 带

P 支的许多谱线频率接近, 因此成为研究激光分离同位素原理和技术的典型体系. 早期关于利用 CO₂ 激光分离 SF₆ 同位素的研究工作主要集中于红外多光子离解 SF₆ 单体分子或红外预离解 SF₆ 团簇^[2]. Zellweger 等^[3] 在 1984 年首次报道了用连续 CO₂ 激光在超声射流的喷嘴出口处选择性激发 SF₆ 同位素分子, 可以抑制或延迟受激发的 SF₆ 同位素分子 (ⁱSF₆) 的凝聚, 而未被激发的 SF₆ 同位素分子 (^jSF₆) 形成团簇的过程基本不受影响, 从而可以显著提高同位素分离的增强因子. 这种利用激光辅助凝聚抑制进行同位素分离 (condensation repression isotope separation by laser activation, CRISLA) 的方法受到越来越多的关注^[4,5]. 在利用 CRISLA 方法研究分离 SF₆ 的实验中, 常利用 SF₆ 的红外吸收光谱来监测不同同位素分子的浓度^[6]. 不同 SF₆

* 粒子输运与富集技术国防科技重点实验室基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanchx@mail.ccnu.edu.cn

同位素分子及其团簇的红外吸收光谱研究对深入了解 CRISLA 方法的物理机制和发展高效、精确的检测技术都非常重要.

SF_6 是一个具有高度对称性 (O_h) 的球陀螺分子. $^{32}\text{SF}_6$ 的 6 个基频振动可以划分成 3 个伸缩振动 (ν_1, ν_2, ν_3) 和 3 个弯曲振动 (ν_4, ν_5, ν_6), 其对称性和振动频率分别为 $\nu_1(\text{A}_{1g}, \sim 774.5 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_2(\text{E}_g, \sim 643.3 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_3(\text{F}_{1u}, \sim 948.1 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_4(\text{F}_{1u}, \sim 615.0 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_5(\text{F}_{2g}, \sim 524.0 \text{ cm}^{-1})$ 以及 $\nu_6(\text{F}_{2u}, \sim 347.7 \text{ cm}^{-1})$ [7]. $^{32}\text{SF}_6$ 的天然丰度最高, 因此有关其基频带、泛频带和热带的光谱研究最多, 已经积累了大量的高分辨振动转动光谱数据[7-9]. 关于另外 3 种稳定同位素的高分辨光谱研究只有少量报道, 如 $^{33}\text{SF}_6$ [10], $^{34}\text{SF}_6$ [10-12] 和 $^{36}\text{SF}_6$ [13], 其主要原因是室温下这些稀有同位素分子的红外光谱被更强的 $^{32}\text{SF}_6$ 的红外光谱干扰, 无法准确识别.

本文利用超声射流冷却技术和基于量子级联激光器的高分辨中红外直接吸收光谱技术测量了 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 带心附近的振动转动光谱. 超声射流冷却技术可以使 SF_6 的红外吸收光谱得到极大简化, 从而使不同 SF_6 同位素分子的光谱检测具有高度选择性, 可以大幅提高其相对浓度的测量精度和准确性.

2 实验装置

本文所使用的脉冲超声分子束中红外激光吸收光谱装置已在文献 [14-16] 进行过详细描述, 如

图 1 所示. 该装置工作在分段快速扫描模式[14]. 可调谐中红外光源为连续波分布反馈量子级联激光器 (DFB-QCL). 使用了两个高热负荷 (high-heat load, HHL) 封装的激光器, 其波长覆盖范围分别为 $10.623\text{--}10.666 \mu\text{m}$ (Thorlabs), $10.540\text{--}10.564 \mu\text{m}$ (AdTech Optics). 通过激光控制器 (ITC4002QCL, Thorlabs) 改变激光器的工作温度和驱动电流, 从而调节激光输出波长. 使用激光控制器自带的内部调制功能对激光器电流进行三角波调制, 周期 100 Hz. 激光控制器的调制参考信号经脉冲发生器延迟后变成 3 Hz 的晶体管-晶体管逻辑 (transistor-transistor Logic, TTL) 脉冲信号, 分别触发数据采集卡和脉冲电磁阀的驱动电源. 激光器出射光通过两面氟化钙 (CaF_2) 分束镜后分成三路光路. 第 1 路光进入真空腔内, 在一个自制的像散型多程吸收池之间来回反射 90 次, 并与脉冲喷嘴喷出的气体分子相互作用, 接着从真空腔射出, 被液氮制冷的红外探头 1 接收. 第 2 路光经过一个充有少量 SF_6 的参考气体池, 被探头 2 接收. 第 3 路光经过一个恒温控制的 3 in (1 in = 2.54 cm) 的锗标准具 (自由光谱范围 $0.0155 \text{ cm}^{-1} \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$), 被探头 3 接收, 用于吸收谱线频率的相对定标和激光器波长漂移的校准. 在 $10.540\text{--}10.564 \mu\text{m}$ 波段, 利用 HITRAN 数据库[17] 的 $^{32}\text{SF}_6$ 跃迁频率可对实验测量光谱进行绝对定标. 在 $10.623\text{--}10.666 \mu\text{m}$ 波段, 利用 SHeCaSDa 数据库[9] 的 $^{33}\text{SF}_6$ 跃迁频率进行绝对定标. 探头输出的光强信号可以在示波器上实时显示, 同时经由一块四通道数据采集卡 (NI

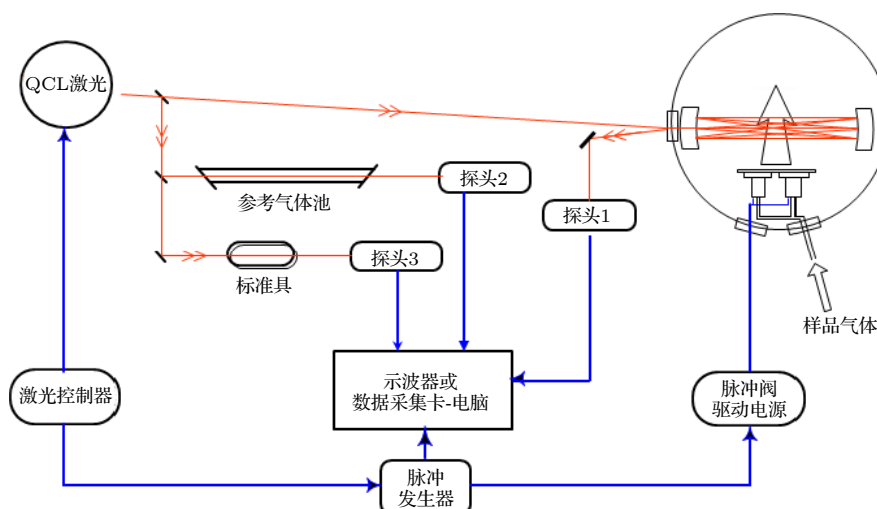


图 1 实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

PXIe-6124) 被计算机程序采集、处理和保存. 预先混合的样品气体 (SF_6 , Ar, He 三者的配气气压比值为 0.12:1:100) 通过一个 80 mm 长、约 300 μm 宽的狭缝型脉冲喷嘴喷射进入真空腔中, 喷气脉宽约为 1.2 ms, 重复频率为 3 Hz, 喷气前级气压为 7 bar (1 bar = 10^5 Pa). 在一台抽速为 15 L/s 的机械泵和抽速为 1500 L/s 的涡轮分子泵联合工作下, 真空腔最低气压可达到 10^{-5} Pa. 当喷嘴脉冲喷射时, 腔内气压保持在 10^{-2} Pa.

3 实验结果

利用 HITRAN 数据库 [17] 中的 SF_6 数据和 PGOPHER 程序 [18] 对超声射流中的 $^{32}\text{SF}_6$ 单体的 ν_3 基频带吸收光谱进行了模拟, 如图 2(a) 所示. 图 2(b) 展示了在 $^{32}\text{SF}_6$ 分子的 ν_3 振动带头附近测量得到的超声射流的吸收光谱. 由于实验光谱没有参考激光器的功率变化进行强度校准, 主要根据 Q 支谱线的相对强度来估算分子束的转动温度. 当转动温度设为 10 K, 谱线半高全宽设为 0.0008 cm^{-1} 时, 可以与实验测量光谱中的 $^{32}\text{SF}_6$ 单体的吸收光谱符合得非常好. 实验测量光谱中除了 $^{32}\text{SF}_6$ 单体的吸收谱线外, 在其带头 ($\sim 948.0\text{ cm}^{-1}$) 的低频端还有大量吸收谱线, 可能属于 $\text{SF}_6\text{-Ar}$ 二聚体和 $\text{SF}_6\text{-Ar}_n (n \geq 2)$ 团簇 [19]. 例如, 图 2(b) 中的箭头处 (947.392 cm^{-1}) 的谱线可归属为 $\text{SF}_6\text{-Ar}$ 二聚体垂直谱带的 Q 支.

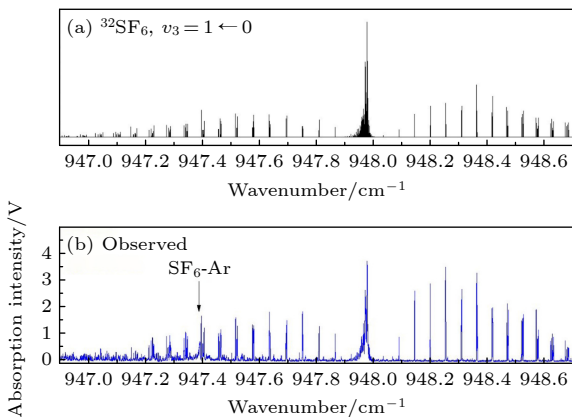


图 2 $^{32}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 带附近的吸收光谱 (a) $^{32}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 振动带的模拟光谱, 线宽 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$), 转动温度 10 K; (b) 实验测量光谱

Fig. 2. Absorption spectrum at the ν_3 band region of $^{32}\text{SF}_6$: (a) The simulated spectrum of the ν_3 band of $^{32}\text{SF}_6$ with a linewidth of 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$) and a rotational temperature of 10 K; (b) the experimental spectrum.

利用 Ke 等 [9] 报道的 SHeCaSDa 数据库里的数据对超声射流中的 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的 ν_3 基频带吸收光谱进行了模拟, 如图 3(a) 所示. 图 3(b) 展示了在 $^{33}\text{SF}_6$ 分子的 ν_3 振动带头附近测量得到的超声射流的吸收光谱. 目前最新的 HITRAN2020 数据库 [17] 还没有收录 $^{33}\text{SF}_6$ 同位素分子的光谱数据. 当转动温度设为 10 K, 谱线半高全宽设为 0.0008 cm^{-1} 时, 可以与实验测量光谱中的 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的吸收光谱符合得非常好. Boudon 等 [10] 曾利用傅里叶变换红外光谱仪测量了射流冷却的 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的 ν_3 基频带. 他们所使用的 Bruker IFS120 HR 光谱仪的最高分辨率为 0.00185 cm^{-1} , 实际仪器带宽为 0.005 cm^{-1} , 超声喷射的狭缝长 16 cm, 宽 $15\text{ }\mu\text{m}$, 混合气体中 SF_6 与 Ar 的配气气压比值为 2:3, 转动温度约为 30 K. 由于使用了量子级联激光器作为可调谐红外光谱, 实验装置的光谱分辨率和灵敏度都大大提高.

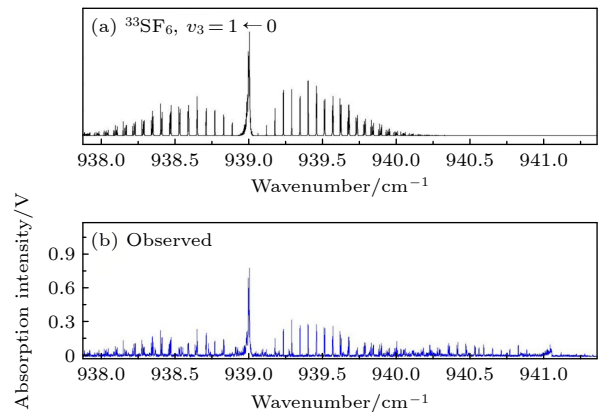


图 3 $^{33}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 带附近的吸收光谱 (a) $^{33}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 振动带的模拟光谱, 线宽 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$), 转动温度 10 K; (b) 实验测量光谱

Fig. 3. Absorption spectrum at the ν_3 band region of $^{33}\text{SF}_6$: (a) The simulated spectrum of the ν_3 band of $^{33}\text{SF}_6$ with a linewidth of 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$) and a rotational temperature of 10 K; (b) the experimental spectrum.

图 3(b) 的实验测量光谱中除了 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的吸收谱线外, 在其带头 ($\sim 939.0\text{ cm}^{-1}$) 的高频端还可看到一个较弱的振动带, 带心位置约为 941.04 cm^{-1} . 该谱带的转动结构与 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的 ν_3 基频带很相似, 目前还未见报道. 该谱带的 P 支强度大约是 $^{33}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 基频带的 $1/2$, Q 支峰值强度约为 $^{33}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 基频带的 $1/8$. Rey 等 [20] 对 $^{32}\text{SF}_6$ 的振动转动带结构和强度进行了全量子力学的计算. $^{33}\text{SF}_6$ 的振动转动带结构和强度应该和 $^{32}\text{SF}_6$ 的很

相似. 根据 Rey 等^[20]的计算结果, 该弱振动带是³³SF₆的组合频带或热带可能性极小, 频率最接近该振动带的是³²SF₆的热带($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$)-($\nu_1 + \nu_2$). 该热带的带心位置计算值为 941.838 cm⁻¹, 室温下的积分强度为 $8.24 \times 10^{-3} \times 10^{-17}$ cm/molecule, 约是³²SF₆的 ν_3 基频带强度 (6.16×10^{-17} cm/molecule) 的 0.13%. 考虑到³³SF₆的天然丰度大约是³²SF₆的 0.79%, 结合该热带和³³SF₆单体 ν_3 基频带的谱线相对强度, 关于该热带的归属是合理的, 下面将对该热带进行初步的转动分析.

4 分析与讨论

对 SF₆ 的高分辨红外或拉曼光谱的分析主要基于法国第戎研究组发展的张量形式有效哈密顿量方法^[21,22]和 XTDS 程序包^[23], 下面对该理论方法做简要介绍. SF₆ 分子的振动能级可以划分为一系列的振动能级组合 P_k ($k = 0, 1, 2, \dots, n$), P_0 代表基态 (GS). SF₆ 分子的振动-转动哈密顿量可以写成以下形式:

$$H = H_{\{P_0 \equiv \text{GS}\}} + H_{\{P_1\}} + \dots + H_{\{P_k\}} + \dots + H_{\{P_n\}}, \quad (1)$$

其中 $H_{\{P_k\}}$ 为振动转动算符, $H_{\{P_k\}}$ 展开为

$$H_{\{P_k\}} = \sum_{\text{all indices}} t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma'_v} \left[\varepsilon V_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega_v(\Gamma_v\Gamma'_v)\Gamma} \otimes R^{\Omega(K,n\Gamma)} \right]^{(A_{1g})}, \quad (2)$$

其中 $t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma'_v}$ 为要确定的参数, $\varepsilon V_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega_v(\Gamma_v\Gamma'_v)\Gamma}$ 和 $R^{\Omega(K,n\Gamma)}$ 分别为 Ω_v 和 Ω 阶的振动和转动算符. Γ, Γ_v 和 Γ'_v 分别代表一个转动和两个振动不可约表示, ε 代表振动算符的字称, s 和 s' 代表可能的简正振动模式. K 是一个整数, 代表转动自由度. n 是

给定 K 的相同不可约表示 Γ 的多重指数. 振动能级组合 P_n 的有效哈密顿量通过将 H 在 P_n 希尔伯特空间投影获得:

$$H^{(P_n)} = H_{\{P_0\}}^{(P_n)} + H_{\{P_1\}}^{(P_n)} + \dots + H_{\{P_k\}}^{(P_n)} + \dots + H_{\{P_n\}}^{(P_n)}. \quad (3)$$

例如, 基态的有效哈密顿量为

$$H^{(\text{GS})} = H_{\{\text{GS}\}}^{(\text{GS})}. \quad (4)$$

ν_3 基频伸缩振动的有效哈密顿量为

$$H^{(\nu_3)} = H_{\{\text{GS}\}}^{(\nu_3)} + H_{\{\nu_3\}}^{(\nu_3)}. \quad (5)$$

$\nu_2 + \nu_6$ 和频伸缩振动的有效哈密顿量为

$$H^{(\nu_2+\nu_6)} = H_{\{\text{GS}\}}^{(\nu_2+\nu_6)} + H_{\{\nu_2\}}^{(\nu_2+\nu_6)} + H_{\{\nu_6\}}^{(\nu_2+\nu_6)} + H_{\{\nu_2+\nu_6\}}^{(\nu_2+\nu_6)}. \quad (6)$$

SF₆ 分子的转动能级一般利用 (J, C, n) 进行标识. J 为转动角动量量子数. 具有相同量子数 J 的 $2J + 1$ 个子能级可以按照振动转动波函数的对称性 ($C(A_1, A_2, E, F_1, F_2)$) 分类. n 表示每个 (J, C) 块中第 n 个子能级.

虽然图 3(b) 中高频端的弱振动带可初步归属为³²SF₆的热带 ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$) - ($\nu_1 + \nu_2$), 但是在超声射流条件下和激光器有限的波长覆盖范围内只测量到了少量谱线, 所以在此进行一个简化的转动分析. 将该谱带简化为从基态 (A_{1g}) 到一个虚拟振动态 (F_{1u}) 的跃迁, 将基态的分子参数固定, 只拟合激发态的分子参数. 利用 XTDS 程序包^[23]对该热带进行模拟、标识和拟合, 最后得到激发态分子参数见表 1. 通过比较不同温度下的模拟光谱和实验光谱的强度分布, 该热带的转动温度约为 50 K. ³²SF₆ 和 ³³SF₆ 单体的 ν_3 基频带的转动温度约为 10 K, 由此可见处于基态的³²SF₆分子在超声射流

表 1 ³²SF₆ 的热带的分子参数

Table 1. Molecular parameters for the hot band of ³²SF₆.

	Order	$\Omega(K, n\Gamma)$	$\{s\}$	$\{s'\}$	Values ^b /cm ⁻¹
GS ^a	0	2(0, 0 A _{1g})	000000 A _{1g}	000000 A _{1g}	9.10756×10^{-3}
	2	4(0, 0 A _{1g})	000000 A _{1g}	000000 A _{1g}	-7.2689×10^{-9}
	2	4(4, 0 A _{1g})	000000 A _{1g}	000000 A _{1g}	1.2227×10^{-10}
Excited	0	0(0, 0 A _{1g})	001000 F _{1u}	001000 F _{1u}	941.1785(21)
	1	1(1, 0 F _{1g})	001000 F _{1u}	001000 F _{1u}	0.26651(10)
	2	2(0, 0 A _{1g})	001000 F _{1u}	001000 F _{1u}	$-1.149(32) \times 10^{-4}$
	2	2(0, 0 E _{1g})	001000 F _{1u}	001000 F _{1u}	$-1.1162(33) \times 10^{-4}$

注: ^a 基态分子参数固定于文献^[9]的值; ^b 括号中的数字为标准偏差, 与参数值的最后两位对齐.

中的转动自由度冷却效率比处于振动激发态的高。图 4 给出了该热带的模拟光谱和实验光谱的对比。分布反馈式量子级联激光器的输出波数越高, 要求的工作温度和驱动电流越低, 此时输出功率会变小, 所以实验光谱中的谱线强度基本上从低波数到高波数逐渐变弱。实验光谱没有根据激光器的功率变化进行归一化处理, 所以模拟光谱的 P 支和 R 支与实验光谱的强度分布不完全符合。对转动温度的估算主要是比较模拟光谱和实验光谱中 Q 支的强度分布。

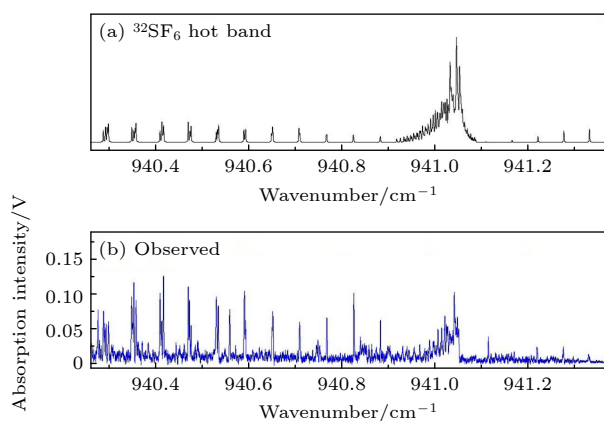


图 4 $^{32}\text{SF}_6$ 单体热带的吸收光谱 (a) $^{32}\text{SF}_6$ 单体热带的模拟光谱, 线宽 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$), 转动温度 50 K ; (b) 实验测量光谱

Fig. 4. Absorption spectrum of the tentatively assigned hot band of $^{32}\text{SF}_6$. (a) The simulated spectrum of the hot band of $^{32}\text{SF}_6$ with a linewidth of 0.0008 cm^{-1} ($\sim 24\text{ MHz}$) and a rotational temperature of 50 K ; (b) the experimental spectrum.

从图 2—图 4 中的模拟光谱和实验光谱的对比可知, 在超声射流中 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 单体的吸收光谱重叠很少, 可以利用它们来进行 $^{33}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$ 的相对浓度监测。在实际应用中还需考虑激光器的波长可调谐范围, 探测光路和信号处理等其他因素。 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带的同位素位移^[10]为

$$\nu_3(^{32}\text{SF}_6) - \nu_3(^{33}\text{SF}_6) = 8.9679\text{ cm}^{-1}. \quad (7)$$

HHL 封装的分布反馈量子级联激光器的波长覆盖范围一般只有 $2 - 4\text{ cm}^{-1}$, 因此利用一个这样的激光器很难通过它们的 ν_3 基频带吸收光谱, 同时探测射流冷却的 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 同位素分子, 但是通过图 3(b) 中的 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带和 $^{32}\text{SF}_6$ 的热带吸收光谱却可以比较容易实现。表 2 列出了部分可以利用的谱线频率供参考。

表 2 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带和 $^{32}\text{SF}_6$ 的热带的部分谱线频率

Table 2. A part of observed transition frequencies of the ν_3 fundamental band of $^{33}\text{SF}_6$ and the hot band of $^{32}\text{SF}_6$.

频率/ cm^{-1}			
	$^{33}\text{SF}_6$		$^{32}\text{SF}_6$
$R(2)$	939.181	$P(3)$	940.883
$R(3)$	939.238	$P(4)$	940.826
$R(4)$	939.294	$P(5)$	940.768
$R(5)$	939.350	$P(6)$	940.709

5 总结

本文利用超声射流冷却和基于分布反馈量子级联激光器的高分辨中红外直接吸收光谱技术, 测量了天然同位素丰度的 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 同位素分子在 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 波段的高分辨红外激光吸收光谱。超声射流冷却后的 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 同位素分子的吸收光谱都得到极大简化。利用 PGOPHER 程序^[18] 模拟了不同转动温度下的 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带的强度分布, 与实验光谱比较得出狭缝型超声喷射中 SF_6 的转动温度约为 10 K , 线宽约为 0.0008 cm^{-1} 。在 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带附近观测到了一个新的弱振动带, 将其初步归属为 $^{32}\text{SF}_6$ 的热带跃迁。对分析 SF_6 的振动转动光谱的有效哈密顿量模型进行了简要介绍, 利用法国第戎研究组开发的 XTDS 程序包^[23] 对该热带进行了简化的转动分析, 确定了激发态的分子参数。该热带的转动温度约为 50 K 。最后讨论了利用该 $^{32}\text{SF}_6$ 的热带和 $^{33}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带在超声射流中的吸收光谱进行 $^{33}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$ 相对浓度检测的可行性。

参考文献

- [1] Geller L, Elkins J, Lobert J, Clarke A, Hurst D, Butler J, Myers R 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 675
- [2] Makarov G N 2005 *Phys. Usp.* **48** 37
- [3] Zellweger J M, Philipoz J M, Melinon P, Monot, van den Bergh H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 522
- [4] Eerkens J W 1998 *Laser Part. Beams* **16** 295
- [5] Makarov G N 2015 *Phys. Usp.* **58** 670
- [6] Sai Prasad M B, Padma Nilaya J, Ghosh A, Biswas D J 2020 *Chem. Phys.* **538** 110831
- [7] Faye M, Boudon V, Loët M, Roy P, Manceron L 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **190** 38
- [8] Faye M, Manceron L, Roy P, Boudon V, Loët M 2018 *J. Mol. Spectrosc.* **348** 37
- [9] Ke H, Boudon V, Richard C, Madhur, Faye M, Manceron L

- 2020 *J. Mol. Spectrosc.* **368** 111251
- [10] Boudon V, Hepp M, Herman M, Pak I, Pierre G 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **192** 359
- [11] Boudon V, Doménech J L, Bermejo D, Willner H 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **228** 392
- [12] Boudon V, Doménech J L, Ramos A, Bermejo D, Willner H 2006 *Mol. Phys.* **104** 2653
- [13] Faye M, Manceron L, Roy P, Boudon V, Loëte M 2018 *J. Mol. Spectrosc.* **346** 23
- [14] Luo W, Zhang Y L, Li W G, Duan C X 2017 *J. Mol. Spectrosc.* **334** 22
- [15] Liu Z, Luo W, Duan C X 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 064302
- [16] Li X, Liu Z, Duan C X 2021 *J. Mol. Spectrosc.* **377** 111424
- [17] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277** 107949
- [18] Western C M 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **186** 221
- [19] Asselin P, Turner A C, Bruel L, Brenner V, Gaveau M A, Mons M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28105
- [20] Rey M M, Chizhmakova I S, Nikitin A V, Tyuterev V G 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 12115
- [21] Champion J P, Loëte M, Pierre G 1992 *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium* (San Diego: Academic Press) pp339–422
- [22] Boudon V, Champion J P, Gabard T, et al. 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **228** 620
- [23] Wenger C, Boudon V, Rotger M, Sanzharov J P, Champion J P 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **251** 102

High-resolution jet-cooled laser absorption spectra of SF₆ at 10.6 μm*

Yuan Hong-Rui¹⁾ Liu Tao¹⁾²⁾ Zhu Tian-Xin³⁾ Liu Yun³⁾ Li Xiang³⁾
Chen Yang³⁾ Duan Chuan-Xi^{3)†}

1) (*Research Institute of Physical and Chemical Engineering for Nuclear Industry, Tianjin 300180, China*)

2) (*Science and Technology on Particle Transport and Separation Laboratory, Tianjin 300180, China*)

3) (*College of Physical Science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China*)

(Received 30 November 2022; revised manuscript received 31 December 2022)

Abstract

Sulfur hexafluoride (SF₆) is a greenhouse gas of very long lifetime. Its infrared absorption spectrum is very important in modeling the atmospheric radiation balances. The SF₆ is also a prototypical system for studying the principles and techniques of laser isotope separation using powerful infrared lasers. As a very heavy molecule, the infrared spectrum of SF₆ at room temperature is very dense, which poses a great challenge to monitoring the relative abundances of different SF₆ isotopomers by direct absorption spectroscopy. Supersonic jet expansions have been widely used to simplify the gas phase molecular spectra. In this work, astigmatic multi-pass absorption cell and distributed feed-back quantum cascade lasers (QCLs) are used to measure jet-cooled rovibrational absorption spectra of ³²SF₆ and ³³SF₆ at 10.6 μm. The spectrometer works in a segmented rapid-scan mode. The gas mixtures (SF₆:Ar:He = 0.12:1:100) are expanded through an 80 mm × 300 μm pulsed slit nozzle. Two QCLs running at room temperature are used and each one covers a spectral range of about 3.0 cm⁻¹. The *v*₃ fundamental bands of both ³²SF₆ and ³³SF₆ are observed. The rotational temperature of ³²SF₆ and ³³SF₆ in the ground state in the supersonic jet are both estimated at 10 K and the linewidth is about 0.0008 cm⁻¹ by comparing the simulated spectrum with the observed spectrum with the PGOPHER program. A new weak vibrational band centered around 941.0 cm⁻¹ is observed and tentatively assigned to the (*v*₁+*v*₂+*v*₃)–(*v*₁+*v*₂) hot band of ³²SF₆. The effective Hamiltonian used to analyze the rovibrational spectrum of SF₆ is briefly introduced. A simplified rotational analysis for this hot band is performed with the XTDS program developed by the Dijon group. The band-origin of this hot band is determined to be 941.1785(21) cm⁻¹. The rotational temperature of this hot band is estimated at 50 K. A new scheme by measuring the jet-cooled absorption spectrum of this hot band of ³²SF₆ and the *v*₃ fundamental band of ³³SF₆ is proposed for measuring the relative abundance of ³³SF₆/³²SF₆.

Keywords: vibration-rotational spectrum, greenhouse gas, isotope separation, supersonic jet

PACS: 33.15.Mt, 92.30.Np, 28.60.+s, 47.40.Ki

DOI: 10.7498/aps.72.20222285

* Project supported by the Fund of Science and Technology on Particle Transport and Separation Laboratory, China.

† Corresponding author. E-mail: duanchx@mail.ccnu.edu.cn



SF₆分子的10.6 μm高分辨射流冷却激光吸收光谱

袁洪瑞 刘涛 朱天鑫 刘云 李响 陈杨 段传喜

High-resolution jet-cooled laser absorption spectra of SF₆ at 10.6 μm

Yuan Hong-Rui Liu Tao Zhu Tian-Xin Liu Yun Li Xiang Chen Yang Duan Chuan-Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 063301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222285

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222285>

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

傅里叶红外光谱气体检测限的定性分析

Qualitative analysis of gas detection limit of Fourier infrared spectroscopy

物理学报. 2022, 71(9): 093201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212366>

飞秒激光引导高压放电下的SF₆等离子体时间分辨光谱特性

Time-resolved spectral characteristics of SF₆ plasma under femtosecond laser-guided high-voltage discharge

物理学报. 2020, 69(18): 185201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200636>

对流层顶高对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响

Influence of tropopause height on inversion of greenhouse gas column concentration in Lhasa, China

物理学报. 2020, 69(13): 130201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191431>

BCl₃同位素分离中二聚体的浓度

Concentration of dimers for BCl₃ and rare gas atoms in BCl₃ isotope separation

物理学报. 2022, 71(24): 243401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221517>

激光烧蚀-吸收光谱测量铀同位素比实验研究

Measurement of uranium isotope ratio by laser ablation absorption spectroscopy

物理学报. 2021, 70(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210193>

SF₆分子最高占据轨道对称性的判断

Determination of the symmetry of the highest occupied molecular orbitals of SF₆

物理学报. 2019, 68(8): 080201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182231>