

$^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 和 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物在 $10.6\ \mu\text{m}$ 处的垂直振动谱带的转动分析*

袁洪瑞¹⁾²⁾ 刘云³⁾ 李响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全国重点实验室, 天津 300180)

3) (华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079)

(2025年6月4日收到; 2025年6月26日收到修改稿)

六氟化硫 (SF_6) 在电力、电子工业上有着广泛应用, 其同时是一种重要的温室气体. 研究含 SF_6 的弱束缚复合物的光谱和结构对深入了解 SF_6 和其他分子之间的相互作用具有重要意义. 本文利用基于量子级联激光器的直接吸收光谱技术, 测量了 $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{He}$ 混合气体在 $10.6\ \mu\text{m}$ 处的超声射流冷却红外光谱. 除了 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 的平行和垂直振动谱带外, 还观测到一个新的复合物振动谱带. 这个新谱带被初步归属为 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物的 $^{32}\text{SF}_6$ 单元的振动激发, 也是一个垂直振动谱带. 对 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 和 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 的垂直振动谱带进行了转动分析, 得到了精确的振动带心和转动常数等分子参数.

关键词: 振动转动光谱, 原子分子团簇, 六氟化硫**PACS:** 33.15.Mt, 34.20.Gj, 36.40.Mr**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250726**DOI:** 10.7498/aps.74.20250726

1 引言

六氟化硫 (SF_6) 被广泛应用于各种工业和科学研究. 它是一种良好的气体绝缘体, 被广泛用于电子、电气设备的绝缘. 作为一种理想的电子蚀刻剂, 高纯六氟化硫也被广泛应用于微电子制造领域. 自然界里 SF_6 的 4 种稳定同位素的天然丰度分别为: $^{32}\text{SF}_6$ (95.02%), $^{34}\text{SF}_6$ (4.21%), $^{33}\text{SF}_6$ (0.75%) 和 $^{36}\text{SF}_6$ (0.02%). SF_6 的反对称伸缩振动基频带 ($\nu_3 = 1$) 与 $10.6\ \mu\text{m}$ 二氧化碳 (CO_2) 激光器的许多谱线频率接近, 因此是研究红外激光分离同位素原理和技术的模型分子体系. 20 世纪 80 年代有很多利用 CO_2 激光多光子离解 SF_6 单体分子或红外

预离解 SF_6 团簇来实现分离 SF_6 同位素的研究报道^[1]. Zellweger 等^[2] 在 1984 年首次报道了用连续 CO_2 激光激发超声射流喷嘴出口处的 SF_6/Ar 混合气体, 在质谱信号上观测到了不同 SF_5^+ 同位素分子离子的相对浓度变化. 其可能的机理为选择性红外激发可以抑制被激发的 SF_6 同位素分子 ($^i\text{SF}_6$) 形成复合物或团簇, 而未被激发的 SF_6 同位素分子 ($^j\text{SF}_6$) 形成复合物或团簇的过程基本不受影响. 被激发的同位素分子 ($^i\text{SF}_6$) 由于质量较小, 倾向于向分子束边缘漂移, 而未被激发的同位素分子 ($^j\text{SF}_6$) 形成的复合物或团簇由于质量较重, 倾向于驻留在分子束的“芯”部, 利用分离装置即可将这两者分离. 这种利用红外激光选择性激发来抑制团簇形成, 从而实现同位素分离 (condensation repression

* 中核集团青年英才科研项目、粒子输运与富集技术全国重点实验室基金 (批准号: KGKF-2024-4) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: CCNU25JC021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanchx@ccnu.edu.cn

isotope separation by laser activation, CRISLA) 的方法由于能耗低、分离效率高, 受到越来越多的关注 [3-5].

复合物或团簇的形成、离解和能量转移在利用 CRISLA 方法分离同位素的过程中占有至关重要的地位. 对不同 SF₆ 同位素分子的复合物或团簇的红外吸收光谱、几何结构和离解动力学的研究可以帮助我们深入了解应用 CRISLA 方法分离硫同位素的物理机制. 对 SF₆ 二聚体的红外光谱研究已有 40 多年的历史. Geraedts 等 [6] 测量了连续超声射流中 SF₆ 团簇的振动预离解光谱, 将位于 935 cm⁻¹ 和 955 cm⁻¹ 的谱峰归属为 (³²SF₆)₂ 的振动谱带. 他们随后又观测和归属了 ³²SF₆-³⁴SF₆ 复合物在 921 cm⁻¹ 处的一个振动谱带 [7]. Urban 和 Takami [8] 测量和分析了 (³²SF₆)₂ 的上述两个振动谱带的转动分辨光谱. 根据振动跃迁偶极矩和分子间轴的相对方向, 这两个振动谱带被分别称为平行谱带 (~934.01 cm⁻¹) 和垂直谱带 (~956.10 cm⁻¹). 根据红外实验光谱的特征, (³²SF₆)₂ 的结构被推测为具有 D_{2d} 对称性. Asselin 等 [9] 对 (³²SF₆)₂ 在 10.6 μm 处的振动转动光谱进行了重新研究, 又观测到了一个新的平行谱带 (~933.58 cm⁻¹), 并将其载体归属为 (³²SF₆)₂ 的一个能量较高的构象异构体. Kolomiitsova 等 [10] 和 Tokhadze 等 [11] 先后研究了 Ar 或 N₂ 基质隔离条件下 ³²SF₆, ³³SF₆ 和 ³⁴SF₆ 同种或混合二聚体的红外光谱. 关于 (³²SF₆)₂ 的几何结构, 理论计算结果仍有争议. van Bladel 和 van der Avoird [12] 利用原子-原子相互作用势预测了两个高对称性的结构, C_{2h} 结构比 D_{2d} 结构能量高约 0.4 kJ/mol. Vazhappilly 等 [13] 利用 Moeller-Plesset 二阶微扰理论 (MP2) 和对称匹配微扰理论 (SAPT) 计算了 (³²SF₆)₂ 的最小能量结构. 这两种方法都得到一个具有 C₂ 对称性的最小能量结构, 一个能量高 0.07—0.16 kJ/mol 的 C_{2h} 鞍点结构和一个能量高 0.4—0.5 kJ/mol 的 D_{2d} 鞍点结构. 如果考虑零点振动能, (³²SF₆)₂ 的振动平均结构可能具有 D_{2d} 结构. Asselin 等 [9] 也利用 RI-B97-D3/TZVPP 方法计算了 (³²SF₆)₂ 的最小能量结构. 通过比较现有的理论计算和实验结果, 他们认为两者仍然符合得不太好, 有必要采用更复杂的计算方法.

关于 SF₆ 和惰性气体的二聚体 SF₆-Rg 的高分辨红外光谱研究报道较少. Hartman 等测量了氦超流液滴中的 ³²SF₆-Rg (Rg = Ne, Ar, Kr 和 Xe) 在

³²SF₆ ν₃ 带附近的红外吸收光谱 [14]. 由于极低的温度 (~0.37 K) 和存在谱线展宽, 这些二聚体的红外光谱只能显现振动谱带包络. Asselin 等 [15] 首次报道了 ³²SF₆-Rg (Rg = Ne, Ar, Kr 和 Xe) 在 ³²SF₆ ν₃ 带附近转动分辨的红外光谱. 每种复合物都有一个低频平行谱带和一个高频垂直谱带. 他们对 ³²SF₆-Kr 和 ³²SF₆-Xe 的两个振动谱带都进行了转动分析, 但是仅对 ³²SF₆-Ar 的平行谱带进行了转动分析. ³²SF₆-Ne 的平行谱带和垂直谱带的信噪比很差, 仅能估计垂直谱带的 Q 支的峰值位置.

针对 ³²SF₆-Ar 在 ³²SF₆ ν₃ 基频带附近的垂直谱带尚未被标识和分析的问题, 本文利用高分辨中红外直接吸收光谱技术重新测量了这一谱带, 并成功进行了转动分析, 另外还标识和分析了一个可能属于 ³²SF₆-³⁴SF₆ 的振动谱带.

2 实验装置

本文所使用的射流冷却中红外高分辨激光吸收光谱装置在我们以前的工作中已有详细描述 [16-18]. 可调谐中红外光源为一个室温运行的连续波分布反馈量子级联激光器 (DFB-QCL), 采用高热沉 (high heat load, HHL) 封装. 改变激光器的工作温度和驱动电流可以在 10.540—10.564 μm 范围内实现单模输出. 激光器的出射光经准直后被两面氟化钙窗片分成 3 路: 第 1 路光进入真空腔内的像散型多程吸收池, 反射大约 90 次, 与分子束喷射方向垂直, 用来探测分子束的吸收; 第 2 路光经过一个充有少量 SF₆ 的参考气体池; 第 3 路光经过一个 3 英寸 (1 英寸=2.54 cm) 的锗标准具. 这 3 路激光分别被液氮冷却的碲镉汞红外探测器探测. 第 2 路的 SF₆ 吸收光谱和第 3 路的标准具干涉条纹被用来进行激光器波长定标. 一个自编的数据采集程序可以显示和处理探测器的输出信号, 得到 3 幅实验光谱文件, 分别对应参考气体的吸收光谱、标准具的干涉信号和分子束的吸收光谱. 在光谱后处理过程中, 首先利用标准具的干涉峰对光谱的频率轴进行相对定标, 然后利用 HITRAN 数据库 [19] 中的 ³²SF₆ 分子的光谱数据和参考气体的吸收光谱进行频率轴的绝对定标.

预先混合的样品气体 (SF₆:Ar:He = 0.12:1:100) 通过出口孔径为 0.8 mm 的脉冲电磁阀 (general valve, Series 9) 喷射到一个圆柱型真空腔

中. 真空腔的背景真空度 $\sim 10^{-4}$ Pa, 由一个抽速为 15 L/s 的机械泵和一个 1600 L/s 的涡轮分子泵获得. 喷气前级气压为 5—7 bar (1 bar = 10^5 Pa), 喷气脉宽约为 1.2 ms, 重复频率约为 3 Hz. 每幅光谱分成 5 段, 每段平均 800 个喷气脉冲. 脉冲阀驱动电源和数据采集卡的外触发由一个数字延迟/脉冲发生器 (DG535) 控制, 其详细时序图可参考文献 [16]. 为了鉴别实验光谱的载体, 我们也对比测量了在混合气体不加入 Ar 或者将其替换为 N_2 或 CO 等条件下的超声喷射吸收光谱.

3 结果与分析

图 1 所示为 945.7—948.8 cm^{-1} 范围内测量到的 $SF_6/Ar/He$ 混合气体的超声射流吸收光谱. 我们测量到的光谱和文献 [15](图 S1) 的结果很相似. 在图 1 中, 我们分别标出了 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 带、 $^{32}SF_6-Ar$ 复合物垂直谱带和平行谱带的带心对应的频率位置. $^{32}SF_6-Ar$ 复合物垂直谱带 (~ 947.392 cm^{-1}) 和平行谱带 (~ 946.980 cm^{-1}) 的带心位置分别比 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 带 (~ 947.980 cm^{-1}) 红移约 0.588 cm^{-1} 和 1.000 cm^{-1} .

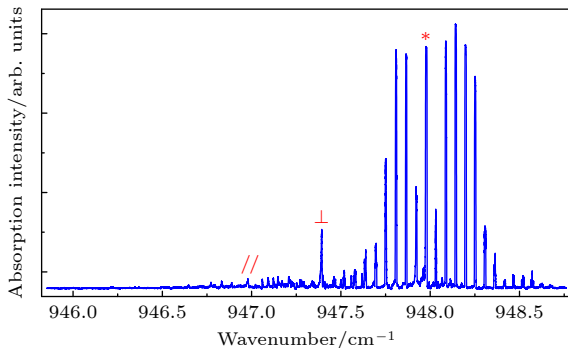


图 1 $SF_6/Ar/He$ 混合气体在 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 带附近的超声射流吸收光谱, 图中标 (*), (\perp) 和 (//) 的谱峰分别是 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 带、 $^{32}SF_6-Ar$ 复合物的垂直谱带和平行谱带的带心对应的频率位置

Fig. 1. The absorption spectrum of supersonic jet with $SF_6/Ar/He$ gas mixtures at the ν_3 band region of $^{32}SF_6$, the approximate band-origin position is marked with (*) for the ν_3 band of $^{32}SF_6$ monomer, (\perp) for the perpendicular band, and (//) for the parallel band of $^{32}SF_6-Ar$ complex, respectively.

为了分析超声射流中复合物的谱线, 首先利用 HITRAN 数据库 [19] 中的 SF_6 分子的光谱数据和 PGOPHER 程序 [20] 对 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 基频带的射流冷却吸收光谱进行了模拟. 由于本实验采用了

圆孔喷嘴, 超声射流成轴对称分布, 吸收谱线的多普勒展宽要比使用狭缝型喷嘴时大. 由于 $^{32}SF_6$ 单体的 ν_3 基频带的吸收强度大和探测器输出信号的非线性, 部分吸收谱线的形状出现了畸变. 图 2(c) 展示了 $^{32}SF_6$ 单体的 ν_3 基频带部分 P 支谱线的模拟光谱, 基本上能再现图 2(a) 中单体分子的实验光谱. 模拟的转动温度为 5 K, 高斯线宽为 0.003 cm^{-1} , 多普勒分裂参数为 3.0×10^{-6} (等效于多普勒分裂双峰的裂距约为 170 MHz). 图 2(d) 所示为不考虑多普勒分裂的 $^{32}SF_6$ 单体的模拟光谱. 要完全再现 $^{32}SF_6$ 单体的实验吸收光谱, 需要考虑具有不同横向速度的分子吸收的贡献, 这和 Suas-David 等 [21] 对超声射流中的分子吸收谱线线形的研究结果是一致的. 在我们之前的工作中 [16], 使用狭缝型喷嘴测量得到的 $^{32}SF_6$ 单体转动温度约为 10 K, 高斯线宽约为 0.0008 cm^{-1} , 基本不用考虑超声射流横向速度引起的多普勒谱线展宽.

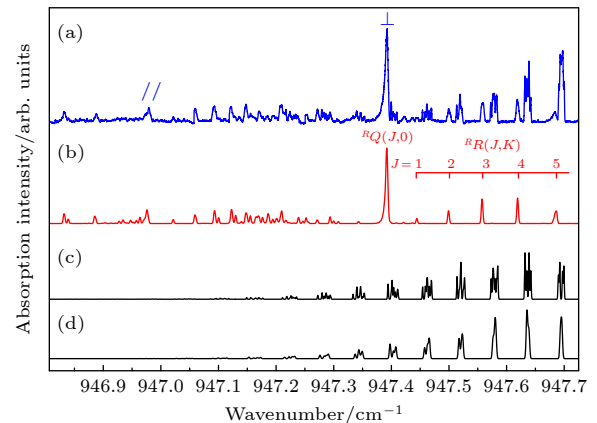


图 2 $^{32}SF_6$ 单体和 $^{32}SF_6-Ar$ 复合物的吸收光谱 (a) 实验测量光谱; (b) $^{32}SF_6-Ar$ 复合物平行和垂直谱带的模拟光谱; (c) $^{32}SF_6$ 单体的模拟光谱 (考虑多普勒分裂); (d) $^{32}SF_6$ 单体的模拟光谱 (不考虑多普勒分裂)

Fig. 2. The absorption spectrum of $^{32}SF_6$ monomer and $^{32}SF_6-Ar$ complex: (a) Observed spectrum; (b) simulated spectrum of the parallel and perpendicular bands of $^{32}SF_6-Ar$; (c) simulated spectrum of $^{32}SF_6$ monomer with Doppler splitting; (d) simulated spectrum of $^{32}SF_6$ monomer without Doppler splitting.

对 $^{32}SF_6-Ar$ 复合物在 $^{32}SF_6$ 单体 ν_3 振动带附近的吸收光谱的分析采用标准的对称陀螺有效哈密顿量 [20]. $^{32}SF_6-Ar$ 复合物的振动平均结构被认为具有 C_{3v} 对称性. $^{32}SF_6$ 单体的 $\nu_3 = 1(F_{1u})$ 基频振动模是三重简并的, 和 Ar 形成复合物后简并部分消除, 分裂成非简并的 A_1 振动态和双重简并的 E 振动态. 从振动基态 (A_1) 到这两个振动激发态

的跃迁分别是平行谱带 ($\Delta K = 0$) 和垂直谱带 ($\Delta K = +1, \Delta l = +1$ 或 $\Delta K = -1, \Delta l = -1$). 对于 A_1 对称性振动态, 其振动转动能量为

$$E^A(J, K) = E_0 + (A - B)K^2 + BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4, \quad (1)$$

其中 E_0 为振动能量, A 和 B 为转动常数, D_J, D_{JK} 和 D_K 为四阶离心畸变常数.

对于 E 对称性振动态, 其振动转动能量为

$$E^E(J, K, l) = E_0 + (A - B)K^2 + BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4 + [-2C\xi + \eta_J J(J + 1) + \eta_K K^2]kl, \quad (2)$$

其中 $K = |k|$, l 为振动角动量量子数, ξ 为科利奥利耦合常数, η_J 和 η_K 描述科利奥利耦合对 J 和 K 的依赖. 由于我们测量的复合物转动温度很低, 只能测量到低量子数能级之间的跃迁, (1) 式和 (2) 式中的四阶项都可以不用考虑, 在拟合和模拟光谱时都设为零. 在分析 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的垂直谱带时, 必须考虑 $l = \pm 1$ 态之间的共振相互作用, 其中 $E^E(J, K - 1, l = -1)$ 和 $E^E(J, K + 1, l = +1)$ 能级之间的哈密顿量非对角元为

$$W = -\frac{q}{2}[J(J + 1) - K(K + 1)]^{1/2} \times [J(J + 1) - K(K - 1)]^{1/2}. \quad (3)$$

表 1 列出了利用 PGOPHER 程序 [20] 对 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的平行谱带和垂直谱带标识和拟合后得

表 1 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的分子参数 (单位: cm^{-1})^a
Table 1. Molecular parameters of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ complex (in cm^{-1})^a.

	参数	Ref. [15]	This work
基态	A''	0.0874 ^b	0.0874 ^b
	B''	0.022765(45)	0.022739(39)
平行谱带	ν_0	946.97950(48)	946.97987(46)
	A'	0.086804(85)	0.08726(11)
	B'	0.020733(36)	0.020739(31)
垂直谱带	ν_0	947.392 ^c	947.45300(58)
	A'	—	0.08844(12)
	B'	—	0.023750(57)
	ξ	—	0.6974(19)
	q	—	-0.002325(70)

注: ^a 括号中的数字为标准偏差, 与参数值的最后两位对齐; ^b 固定于从头计算得到的值; ^c $RQ(J, 0)$ 支的峰值位置.

到的分子参数, 也列出了文献 [15] 的结果方便比较. 两者基态和平行谱带的分子参数符合得很好. 我们共标识了 43 条谱线, 最小二乘法拟合的标准误差为 0.0013 cm^{-1} . 垂直谱带的带头位置为 $947.45300 (58) \text{ cm}^{-1}$. 科里奥利耦合常数 $\xi = 0.6974(19)$, 和 $^{32}\text{SF}_6$ 的数值 $\xi_3 = 0.69374$ 很接近, 符合预期. 表 2 列出了 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的实验观测谱线的频率、计算值和偏差.

表 2 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的谱线频率 (单位: cm^{-1})
Table 2. Spectral line frequency of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ complex (in cm^{-1}).

J'	K'	J''	K''	Obs. freq.	Cal. freq.	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$
5	0	6	0	946.6470	946.6470	0
4	0	5	0	946.7109	946.7125	-0.0016
3	0	4	0	946.7724	946.7740	-0.0016
2	0	3	0	946.8324	946.8314	0.0010
2	1	3	1	946.8326	946.8333	-0.0007
2	2	3	2	946.8393	946.8389	0.0005
1	0	2	0	946.8879	946.8849	0.0030
1	1	2	1	946.8882	946.8868	0.0015
3	3	3	3	946.9726	946.9726	0
2	2	2	2	946.9785	946.9753	0.0032
1	0	0	0	947.0217	947.0213	0.0004
2	0	1	0	947.0586	947.0588	-0.0003
2	1	1	1	947.0598	947.0607	-0.0009
3	0	2	0	947.0914	947.0923	-0.0009
3	1	2	1	947.0932	947.0942	-0.0010
4	0	3	0	947.1204	947.1218	-0.0014
4	1	3	1	947.1220	947.1236	-0.0017
4	2	3	2	947.1283	947.1292	-0.0009
4	3	3	3	947.1364	947.1385	-0.0021
5	0	4	0	947.1476	947.1473	0.0003
5	1	4	1	947.1479	947.1491	-0.0012
5	2	4	2	947.1557	947.1547	0.0010
6	0	5	0	947.1709	947.1687	0.0021
6	2	5	2	947.1768	947.1762	0.0006
7	0	6	0	947.1846	947.1862	-0.0016
7	2	6	2	947.1949	947.1936	0.0012
8	0	7	0	947.2007	947.1997	0.0010
3	1	4	2	947.2095	947.2096	-0.0001
3	1	4	0	947.2375	947.2385	-0.0010
2	1	3	2	947.2528	947.2520	0.0008
2	1	3	0	947.2719	947.2710	0.0010
1	1	2	2	947.2935	947.2935	0
1	1	2	0	947.3059	947.3077	-0.0019
3	1	3	0	947.3920	947.3925	-0.0005

表 2 (续) $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的谱线频率 (单位: cm^{-1})
Table 2 (continued). Spectral line frequency of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ complex (in cm^{-1}).

J'	K'	J''	K''	Obs. freq.	Cal. freq.	$\nu_{\text{obs}}-\nu_{\text{cal}}$
4	0	4	1	947.3920	947.3917	0.0003
3	3	3	2	947.4224	947.4216	0.0007
4	3	4	2	947.4366	947.4367	-0.0001
1	1	0	0	947.4441	947.4442	0
2	1	1	0	947.5001	947.4983	0.0018
2	2	1	1	947.5002	947.4997	0.0005
3	3	2	2	947.5575	947.5581	-0.0006
3	1	2	0	947.5578	947.5569	0.0009
4	4	3	3	947.6189	947.6186	0.0003
4	1	3	0	947.6197	947.6197	0
5	4	4	3	947.6821	947.6825	-0.0004
5	3	4	2	947.6843	947.6846	-0.0004

图 2(b) 展示了 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的平行谱带和垂直谱带的模拟光谱,基本上能再现图 2(a) 中复合物的实验光谱. 模拟的复合物的转动温度约为 0.7 K, 低于 $^{32}\text{SF}_6$ 单体分子的转动温度 (~ 5.0 K). 图 2(b) 中标出了 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物垂直谱带的 $^R R$ (J, K) 支. 受光谱分辨率限制, $^R R(J, K)$ ($J = 2-5$) 的 K -结构不能被分辨.

在标识和分析了实验光谱中 $^{32}\text{SF}_6$ 单体和 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的吸收光谱之后, 在 $^{32}\text{SF}_6$ 单体的 ν_3 基频带 Q 支附近仍有部分谱线尚未被标识 (见图 3(a)), 其强度与 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 复合物的相当, 但是被 $^{32}\text{SF}_6$ 单体的吸收谱线严重干扰. 在混合气体不加入 Ar 或者将其替换为 N_2 或 CO 等条件下都能观测到这一组谱线. 这一组谱线属于 $^{32}\text{SF}_6\text{-He}$ 复合物的可能性很小. 文献 [15] 报道了 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ne}$ 复合物在这一波段的吸收光谱, 由于信号强度比 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 的弱, 信噪比差, 未能给出转动分析. $^{32}\text{SF}_6\text{-He}$ 的结合能比 $^{32}\text{SF}_6\text{-Ne}$ 的小, 其在这一波段的吸收谱线强度预期会更弱. 这一组谱线属于 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物的可能性较大. 首先, 其强度分布和文献 [8,9] 观测到的超声射流中 $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 在 956.10 cm^{-1} 附近的垂直谱带很相似. 其次, 采用自然丰度的 SF_6 的超声射流中, 相对浓度较大的 SF_6 二聚体有: $(^{32}\text{SF}_6)_2-0.904$, $(^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6)-0.079$, $(^{32}\text{SF}_6\text{-}^{33}\text{SF}_6)-0.014$, $(^{34}\text{SF}_6)_2-0.002$. Geraedts 等 [7] 利用偶极-偶极共振相互作用计算得到 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 在 $^{32}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带附近的平行和垂直振动谱带的相对偏移分别为 $+7.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $+2.4 \text{ cm}^{-1}$, 其跃迁几率分别为

和 3.24. 因此我们观测到的这一组谱线很可能属于 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 的 $^{32}\text{SF}_6$ 单元振动激发的垂直谱带.

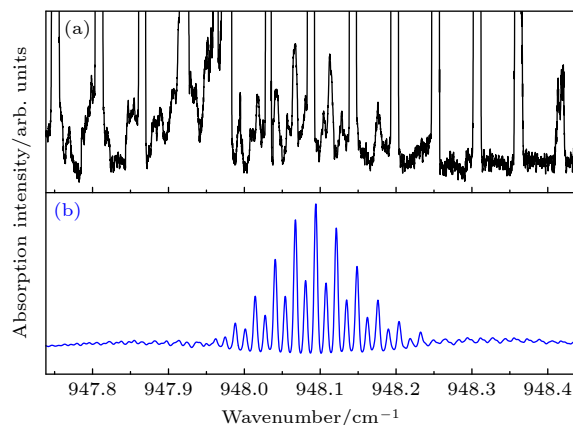


图 3 $^{32}\text{SF}_6$ 单体 ν_3 基频带头附近的吸收光谱 (a) 实验测量光谱, 为了放大显示复合物的谱线, 单体的吸收谱线上部已被截断; (b) $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 的模拟光谱, 线宽 0.005 cm^{-1} , 转动温度 3 K

Fig. 3. An expanded view of the absorption spectrum close to the ν_3 band-origin of $^{32}\text{SF}_6$: (a) Observed spectrum, the absorption lines of the monomer are truncated in order to view the lines of the complex; (b) simulated spectrum of $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$, assuming a linewidth of 0.005 cm^{-1} and a rotational temperature of 3 K.

以 $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 的分子参数为初始值, 对初步归属为 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 的垂直振动谱带的谱线进行了标识和拟合. 由于 $^{32}\text{SF}_6$ 单体谱线的干扰, $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物仅有十几条谱线可被初步标识, 所以我们仅仅拟合了该垂直振动谱带的带头, 而把其他分子参数都固定在 $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 对应参数的值上 (见表 3). 图 3(b) 给出了 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 的模拟光谱, 可以很好地再现实验光谱中的谱线强度交替变化. 表 4 列出了 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物的实验观测谱线频率、计算值和偏差. 由于只拟合了振动谱带的带头, 所以谱线频率的计算与实验差值较大. 超声射流中 $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 和 $^{32}\text{SF}_6\text{-}$

表 3 SF_6 二聚体的分子参数 (单位: cm^{-1})^a
Table 3. Molecular parameters of SF_6 dimer (in cm^{-1})^a.

Parameter	$(^{32}\text{SF}_6)_2$ ^b	$^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$
A''	0.04554(6)	0.04554 ^c
B''	0.0083811(26)	0.0083811 ^c
ν_0^\perp	956.09502(37)	948.1181(12)
A'	0.04551(fixed)	0.04551 ^c
B'	0.0083803(28)	0.0083803 ^c
ξ (unitless)	0.66796(70)	0.66796 ^c

注: ^a 括号中的数字为标准偏差, 与参数值的最后两位对齐; ^b 文献[9]; ^c 固定于 $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 对应参数的值.

表 4 $^{32}\text{SF}_6$ - $^{34}\text{SF}_6$ 复合物的谱线频率 (单位: cm^{-1})
Table 4. Spectral line frequency of $^{32}\text{SF}_6$ - $^{34}\text{SF}_6$ complex (in cm^{-1}).

J'	K'	J''	K''	Obs. freq.	Cal. freq.	$\nu_{\text{obs}}-\nu_{\text{cal}}$
3	2	4	3	947.9943	947.9876	0.0068
2	2	3	3	948.0101	948.0043	0.0058
4	1	5	0	948.0178	948.0110	0.0068
12	3	12	4	948.0422	948.0412	0.0010
11	2	11	3	948.0574	948.0545	0.0029
11	1	11	2	948.0665	948.0678	-0.0013
11	0	11	1	948.0803	948.0812	-0.0010
11	2	11	1	948.1048	948.1082	-0.0034
11	3	11	2	948.1132	948.1218	-0.0086
12	4	12	3	948.1283	948.1354	-0.0071
5	1	4	0	948.1766	948.1786	-0.0020

$^{34}\text{SF}_6$ 的垂直谱带的带头分别为 $956.09502(37)$ 和 $948.1181(12) \text{ cm}^{-1}$. Kolomiitsova 等^[10] 在 Ar 基质中测量到的最稳定点的带头分别为 945.1 和 940.8 cm^{-1} , 相对于气相下的值分别红移了约 11.0 和 7.3 cm^{-1} .

4 总 结

本文利用高分辨中红外激光吸收光谱技术重新测量了 $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{He}$ 混合气体在 $^{32}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带附近的射流冷却振动转动光谱. 在考虑了 $^{32}\text{SF}_6$ -Ar 复合物的双重简并振动激发态 ($\nu = 1$) 的 $l = \pm 1$ 能级之间的共振相互作用后, 我们成功标识和分析了该复合物的垂直谱带. 在 $^{32}\text{SF}_6$ 的 ν_3 基频带 Q 支附近的一组谱线被初步归属为 $^{32}\text{SF}_6$ - $^{34}\text{SF}_6$ 的垂直谱带, 其带头位置约为 $948.1181(12) \text{ cm}^{-1}$. $(^{32}\text{SF}_6)_2$ 和 $^{32}\text{SF}_6$ - $^{34}\text{SF}_6$ 在 Ar 基质中的垂直谱带带头相对于气相下的值分别红移了约 11.0 和 7.3 cm^{-1} .

本文的研究结果可以为将来利用高水平量子化学方法计算 SF_6 -Ar 复合物和 SF_6 二聚体的光谱和结构提供实验比对数据.

参考文献

- [1] Makarov G N 2005 *Phys. -Usp.* **48** 37
- [2] Zellweger J M, Philippoz J M, Melinon P, Monot, van den Bergh H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 522
- [3] Eerkens J W 1998 *Laser Part. Beams* **16** 295
- [4] Makarov G N 2015 *Phys. -Usp.* **58** 670
- [5] Li Y G, Guo J, Ma J P, Tang X, Li X, Yan B 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 243401 (in Chinese) [李业军, 郭静, 马俊平, 唐显, 李鑫, 闫冰 2022 物理学报 **71** 243401]
- [6] Geraedts J, Setiadi S, Stolte S, Reuss J 1981 *Chem. Phys. Lett.* **78** 277
- [7] Geraedts J, Stolte S, Reuss J 1982 *Zeit. Phys. A* **304** 167
- [8] Urban R D, Takami M 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9132
- [9] Asselin P, Potapov A, Turner A C, Boudon V, Bruel L, Gaveau M A, Mons M 2017 *Phy. Chem. Chem. Phys.* **19** 17224
- [10] Kolomiitsova T D, Mielke Z, Shchepkin D N, Tokhadze K G 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 181
- [11] Tokhadze I K, Kolomiitsova T D, Shchepkin D N, Tokhadze K G, Mielke Z 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 6334
- [12] van Bladel J W I, van der Avoird A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 2837
- [13] Vazhappilly T, Marjolin A, Jordan K J 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 1788
- [14] Hartmann M, Miller R E, Toennies J P, Vilesov A F 1996 *Science* **272** 1631
- [15] Asselin P, Turner A C, Bruel L, Brenner V, Gaveau M A, Mons M 2018 *Phy. Chem. Chem. Phys.* **20** 28105
- [16] Luo W, Zhang Y L, Li W G, Duan C X 2017 *J. Mol. Spectrosc.* **334** 22
- [17] Yuan H R, Liu T, Zhu T X, Liu Y, Li X, Chen Y, Duan C X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 063301 (in Chinese) [袁洪瑞, 刘涛, 朱天鑫, 刘云, 李响, 陈杨, 段传喜 2023 物理学报 **72** 063301]
- [18] Liu Y, Li X, Qing T, Duan C X 2025 *J. Phys. Chem. A* **129** 2259
- [19] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277** 107949
- [20] Western C M 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **186** 221
- [21] Suas-David N, Kulkarni V, Benidar A, Kassi S, Georges R 2016 *Chem. Phys. Lett.* **659** 209

Rotational analysis of the perpendicular vibrational bands of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ and $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ complexes at $10.6\ \mu\text{m}$ *

YUAN Hongrui¹⁾²⁾ LIU Yun³⁾ LI Xiang³⁾ DUAN Chuanxi^{3)†}

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

2) (*National Key Laboratory of Particle Transport and Separation Technology, Tianjin 300180, China*)

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

(Received 4 June 2025; revised manuscript received 26 June 2025)

Abstract

Sulfur hexafluoride (SF_6) is widely used in the electrical and electronic industries. It is also an important green-house gas. The study of spectra and structures of weakly bound complexes containing SF_6 is helpful to gain a deep understanding of the intermolecular interactions between SF_6 and other atoms or molecules. The rotationally resolved spectrum of the perpendicular vibrational band of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ in the $^{32}\text{SF}_6\ v_3$ band region has been reported previously but the rotational analysis was not completed. In this work, this vibrational band of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ is re-investigated. The jet-cooled rovibrational spectra of $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{He}$ gas mixtures are measured by a continuous-wave distributed feed-back quantum cascade laser (DFB-QCL) at $10.6\ \mu\text{m}$ with a segmented-rapid-scan data acquisition scheme. The gas mixture ($\text{SF}_6:\text{Ar}:\text{He} = 0.12:1:100$) is expanded into a cylinder vacuum chamber through a $0.8\ \text{mm}$ pin-hole nozzle. The probe laser is reflected about 90 times by a pair of astigmatic mirrors inside the chamber. The observed spectrum is analyzed by the standard symmetric-top Hamiltonian with the program PGOPHER. When the resonance interaction between the $l = \pm 1$ levels in the double-degenerate excited vibrational state of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ is considered, which was ignored in previous studies, a successful rotational analysis of the perpendicular vibrational band is conducted. The band-origin of the perpendicular band is determined to be $\nu_0 = 947.45300(58)\ \text{cm}^{-1}$ and the resonance interaction parameter is $q = -0.002325(70)\ \text{cm}^{-1}$. A set of absorption lines close to the Q branch of the $^{32}\text{SF}_6\ v_3$ band is tentatively assigned to the perpendicular vibrational band of $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ complex. This band is heavily overlapped by the monomer lines so that very few lines can be assigned. The band-origin of this band is estimated to be $948.1181(12)\ \text{cm}^{-1}$. These results will be useful for developing highly accurate intermolecular potential energy surfaces for $\text{SF}_6\text{-Ar}$ complex and SF_6 dimer in the future.

Keywords: vibration-rotational spectrum, atomic and molecular clusters, sulfur hexafluoride

PACS: 33.15.Mt, 34.20.Gj, 36.40.Mr

DOI: 10.7498/aps.74.20250726

CSTR: 32037.14.aps.74.20250726

* Project supported by the Young Talents Research Project of China National Nuclear Corporation, the National Key Laboratory of Particle Transport and Separation Technology (Grant No. KGKF-2024-4) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. CCNU25JC021).

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

$^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ 和 $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ 复合物在 $10.6 \mu\text{m}$ 处的垂直振动谱带的转动分析

袁洪瑞 刘云 李响 段传喜

Rotational analysis of the perpendicular vibrational bands of $^{32}\text{SF}_6\text{-Ar}$ and $^{32}\text{SF}_6\text{-}^{34}\text{SF}_6$ complexes at $10.6 \mu\text{m}$

YUAN Hongrui LIU Yun LI Xiang DUAN Chuanxi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 173301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250726

CSTR: 32037.14.aps.74.20250726

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250726>

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

SF_6 分子的 $10.6 \mu\text{m}$ 高分辨射流冷却激光吸收光谱

High-resolution jet-cooled laser absorption spectra of SF_6 at $10.6 \mu\text{m}$

物理学报. 2023, 72(6): 063301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222285>

$\text{Ar-D}_2\text{O}$ 复合物在 D_2O 弯曲振动模附近的新振转子带

New rovibrational subbands of $\text{Ar-D}_2\text{O}$ complex in the D_2O bending mode region

物理学报. 2023, 72(1): 013401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221728>

面向 SF_6 气体绝缘设备故障检测的光声 CO 气体传感器设计和优化

Design and optimization of photoacoustic CO gas sensor for fault diagnosis of SF_6 gas insulated equipment

物理学报. 2021, 70(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210532>

多原子分子简正振动频率的量化计算

Quantum chemical calculation of normal vibration frequencies of polyatomic molecules

物理学报. 2022, 71(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212108>

二维对六苯分子团簇中相干激发能量转移过程研究

Coherent excitation energy transfer processes in two-dimensional para-sexiphenyl molecular clusters

物理学报. 2023, 72(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230476>

分子团簇在扫描隧道显微镜针尖与衬底形成的不同腔中的超辐射研究

Superradiance study of molecular clusters in different cavities formed by scanning tunneling microscope tip and substrate

物理学报. 2025, 74(7): 076102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241720>