

低温下氘分子红外吸收特性研究

刘江平¹⁾²⁾ 黎军¹⁾ 刘元琼¹⁾ 雷海乐^{1)†} 韦建军²⁾

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年9月22日收到; 2013年10月18日收到修改稿)

采用基于第一性原理的从头计算单双取代耦合簇方法并结合 cc-PVTZ 基组, 计算了处于基态的 $(D_2)_3$ 分子两种不同构型 (D_{2d} 和 D_{2h}) 的各种能量模式及其对应的红外谱图. 利用自主研制的低温平面冷冻靶系统和低温红外光谱测量系统获得了低温下液氘的红外吸收谱. 结果表明, 实验测得的液氘红外吸收最强位置与理论计算得到的基态 $(D_2)_3$ 分子的红外强度最大位置基本一致, 且均为低模式 $Q_1(0) + S_0(0)$.

关键词: 冷冻靶, 液氘, 红外光谱, 密度泛函理论

PACS: 33.20.Ea, 67.80.ff, 68.43.Bc, 07.20.Mc

DOI: 10.7498/aps.63.023301

1 引言

氘是自然界中最简单的原子之一, 常温下氘分子通过范德瓦耳斯力的作用结合在一起. 由于氘分子属于同核双原子分子, 不存在固有电子偶极距的变化, 因此常温下氘没有红外活性. 低温条件下, 相邻分子间的作用将促使氘分子电偶极距发生变化, 因此液氘将表现出红外活性^[1-3], 并且此时氘分子基本处于基态^[4]. 红外光谱测试技术以分子(原子)的振(转)动特性为基础. 国外学者已对低温下氘的红外吸收情况作了相关研究^[5-8], 而目前国内尚未开展这方面的研究. 毕鹏等^[9-11]在实验上测得了三相点附近液体氘的红外吸收光谱, 并用非谐振子模型理论计算并解释了液氘的基频峰位置, 此方法仅计算了氢分子的振动情况而并未考虑分子的转动. 本文采用基于第一性原理的从头计算方法研究了 D_{2d} 和 D_{2h} 两种构型的基态 $(D_2)_3$ 分子的能量模式以及红外谱图^[12-14]. 并且利用自主研制的低温平面冷冻靶系统和红外光谱测量系统获得了液氘的红外吸收谱^[4]. 结果表明, 实验测得的液氘红外吸收谱的主吸收峰所在位置与理论计算得到的基态 $(D_2)_3$ 分子的红外强度最强位置一致, 这说

明处于基态的 D_{2d} 和 D_{2h} 两种构型的 $(D_2)_3$ 分子能够模拟研究低温下液氘的红外吸收特性.

2 计算方法

本文计算是在基于第一性原理的单双取代耦合簇 (CCSD) 方法结合 cc-PVTZ 基组的框架下进行, 即所有计算均利用了 CCSD 理论并考虑了氘的 3s, 2p, 1d 价极化函数的基组. 计算过程首先对 D_{2d} 结构以及 D_{2h} 结构的 $(D_2)_3$ 分子进行完全弛豫优化, 再进行频率分析并消去可能存在的虚频, 最后得到稳定的基态结构, 如图 1 所示. 上述的所有计算均使用 Gaussian03 程序完成.

3 结果与讨论

在完全弛豫优化的基础上, 计算得到了 $(D_2)_3$ 分子最终的 D_{2d} 稳定结构和 D_{2h} 稳定结构. 在 D_{2d} 结构中, 第一个氘分子和第二个氘分子位于同一平面, 第三个氘分子垂直于该平面, 三个氘分子的连线互成 90° 角. 在 D_{2h} 结构中, 三个氘分子均在同一个平面, 分子相互连线互成 90° 角. 处于最低能量状态的这两种构型中氘分子的键长均为

† 通讯作者. E-mail: hailelei@acep.ac.cn

0.074 nm.

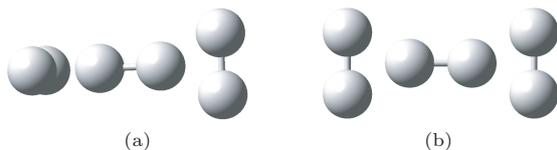


图1 (D₂)₃ 分子的 D_{2d} 和 D_{2h} 构型示意图 (a) D_{2d} 结构; (b) D_{2h} 结构

表 1 给出了计算得到的基态 (D₂)₃ 分子 D_{2d} 和 D_{2h} 两种结构的所有能量模式的对称性以及相应位置. 从表 1 可以发现, D_{2d} 构型的许多能量模式发生了简并. 基态 (D₂)₃ 分子的能量模式主要分为低波数区和高波数区, 低波数区主要来源于 (D₂)₃ 中分子的转动和平动, 高波数区主要以分子的振动为主 [15,16]. 在 D_{2d} 结构中, 高波数区的能量模式有 A₁, B₂, A₁, 位置分别为 3118.4, 3118.4, 3119.2 cm⁻¹. 而在 D_{2h} 构型中, 这三个高波数区位置分别为 3118.1, 3118.1, 3119.1 cm⁻¹, 其对应的对称性分别是 A_g, B_{1u}, A_g.

表 1 (D₂)₃ 分子 D_{2d} 和 D_{2h} 两种结构的能量模式及其位置

D _{2d} 结构		D _{2h} 结构	
能量模式	位置/cm ⁻¹	能量模式	位置/cm ⁻¹
B ₂	5.3	B _{2u}	8.6
E	6.8	B _{3u}	8.8
E	6.8	A _u	19.7
A ₁	28.6	A _g	28.5
E	36.2	B _{3g}	31.7
E	36.2	B _{1u}	49.4
B ₂	49.2	B _{2u}	51.2
E	78.3	B _{2g}	70.8
E	78.3	B _{3g}	84.5
A ₁	3118.4	A _g	3118.1
B ₂	3118.4	B _{1u}	3118.1
A ₁	3119.2	A _g	3119.1

根据计算得到的基态 (D₂)₃ 分子 D_{2d} 和 D_{2h} 两种结构的能量模式红外强度的差别, 我们分别做出了基态 (D₂)₃ 分子的 D_{2d} 构型和 D_{2h} 构型的红外谱图, 结果如图 2 和图 3 所示.

由图 2 可知, 对于 D_{2d} 结构的基态 (D₂)₃ 分子, 在低波数区出现的分立的能量模式红外强度相对较小, 而在高波数区出现的能量模式红外强度最大.

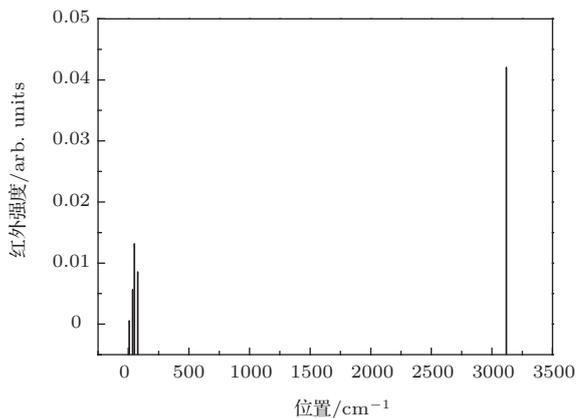


图 2 D_{2d} 结构的 (D₂)₃ 分子的红外谱图

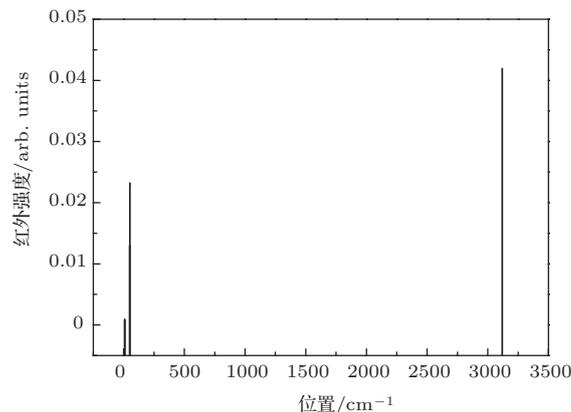


图 3 D_{2h} 结构的 (D₂)₃ 分子的红外谱图

比较图 2 和图 3 可以看出, D_{2h} 结构的基态 (D₂)₃ 分子在低波数区的能量模式的红外强度要大于 D_{2d} 结构在低波数区所表现出的能量模式的红外强度. 同样, D_{2h} 结构在高波数区的能量模式红外强度最大. 利用 A_v(J) 表示分子的振动能量跃迁和转动能量跃迁, 其中, v 为跃迁后的振动量子态, J 为跃迁前的转动量子态, A 为由 ΔJ 的大小所决定的跃迁标记. 由于 D₂ 分子为同核双原子分子, 它的振(转)动能量跃迁必然遵循能量跃迁基本定则: Δv = 0, ±1; ΔJ = 0, ±2. 我们分别用 Q_v(J) 和 S_v(J) 表示 ΔJ = 0 和 ΔJ = ±2 的能量跃迁, Q₁(0), Q₁(1), S₀(0), S₀(1), S₁(0), S₁(1) 分别表示 v = 0 → 1, J = 0 → 0; v = 0 → 1, J = 1 → 1; v = 0 → 0, J = 0 → 2; v = 0 → 0, J = 1 → 3; v = 0 → 1, J = 0 → 2; v = 0 → 1, J = 1 → 3 的能量跃迁. 另外, 根据能量跃迁基本定则: ΔJ 等于 2 的整数倍时能量跃迁也会发生, 这里用 U_v(J) 和 W_v(J) 表示 ΔJ = 4 和 ΔJ = 6 的能量跃迁, U₀(0), U₀(1), W₀(0), W₀(1) 分别表示 v = 0 → 0, J = 0 → 4; v = 0 → 0, J = 1 → 5; v = 0 → 0, J = 0 → 6; v = 0 → 0, J = 1 → 7 的能量跃迁. 由于低温条

件下 D_2 分子几乎全部被限制在基态上, 因此 D_2 分子发生振转能量跃迁时, 基本跃迁模式是由基态向第一激发态的跃迁. 对 D_2 分子的振动能量跃迁而言, 最大概率跃迁方式为 $v = 0 \rightarrow 1$. 同时, 在低温下 D_2 分子 $\Delta J = 1$ 的跃迁形式被限制^[4], 因此 D_2 分子转动能量跃迁的最大概率跃迁方式为 $J = 0 \rightarrow 2$. 由上述分析可知, 对于低温下液氘的能量跃迁, 振动方式以 $Q_1(0)$ 为主, 转动方式主要为 $S_0(0)$, 振动和转动的共同作用 $Q_1(0) + S_0(0)$ 也是最有可能出现的跃迁模式. 由表 1 计算结果并结合上述分子振转能量跃迁理论可知, 基态 $(D_2)_3$ 分子的 D_{2d} 结构和 D_{2h} 结构表现出的红外强度最大位置 $3119.2, 3119.1 \text{ cm}^{-1}$ 均为 $Q_1(0) + S_0(0)$ 模式.

4 实验验证

液氘红外吸收测量实验全部在低温平面冷冻靶系统和红外光谱测量系统上完成^[17]. 关于该实验系统的具体的装置介绍见文献^[17]. 首先利用低温平面冷冻靶系统, 在真空条件下 (真空度达到 10^{-4} Pa) 把平面靶盒温度降至接近氘的三相点温度 (氘的三相点为 18.71 K), 然后再以 2.0 ml/min 的进气速率向靶盒内充入氘气, 直至最后靶盒内充满液氘且整个系统状态稳定^[18]. 图 4 给出了通过红外成像获得的向平面靶盒中充入液氘以及充满液氘后系统最后处于一个稳定状态的过程^[19,20].

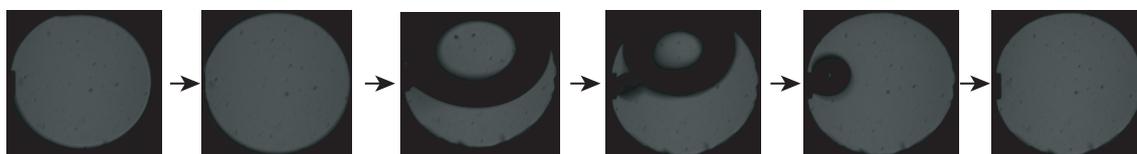


图 4 平面靶盒中液氘的变化过程

待充满液氘的靶盒处于一个稳定状态后 (系统处于恒定的温度场), 通过自主研发的低温红外光谱测量系统, 我们获得了低温条件下液氘的红外吸收谱, 结果如图 5 所示.

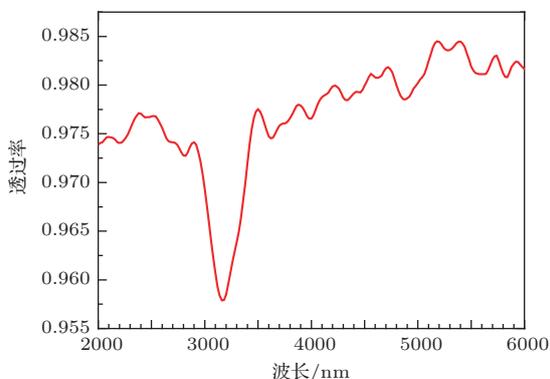


图 5 液氘的红外吸收谱

从图 5 可以发现, 液氘在 $2900\text{—}3500 \text{ nm}$ ($3448\text{—}2857 \text{ cm}^{-1}$) 波长范围内出现了一个强的吸收谱带, 其中在 3160 cm^{-1} 处出现强吸收峰. 文献^[21, 22]报道了伴有分子转动的固体氘的基频峰位置在 3159 cm^{-1} 处, 由此可知本实验中液氘红外吸收谱中位于 3160 cm^{-1} 处的主吸收峰对应的跃迁模式为 $Q_1(0) + S_0(0)$. 这与上述理论计算得到的 D_{2d} 构型和 D_{2h} 构型的基态 $(D_2)_3$ 分子红外强度最大位置 ($3119.2, 3119.1 \text{ cm}^{-1}$) 基本一致. 液氘

的能量模式 $Q_1(0) + S_0(0)$ 位置的实验结果和理论模拟计算结果列于表 2.

表 2 液氘的能量模式 $Q_1(0) + S_0(0)$ 位置的实验结果和理论模拟计算结果 (单位为 cm^{-1})

$(D_2)_3$ 分子 D_{2d} 结构	$(D_2)_3$ 分子 D_{2h} 结构	液氘
理论计算结果	理论计算结果	实验结果
3119.2	3119.1	3160

由实验结果以及理论计算分析可知, 低温下液氘的能量跃迁以 $Q_1(0)$ 为主, 同时伴有分子的转动能量跃迁 $S_0(0)$. 振动能量跃迁和转动能量跃迁的共同作用 $Q_1(0) + S_0(0)$ 模式不仅从理论上验证了低温下液氘的基本跃迁方式, 也验证了低温下氘分子大部分处于基态上, 同时说明低温下液氘的能量跃迁主要以低模式为主.

5 结 论

基于第一性原理的从头计算方法研究了处于基态的 $(D_2)_3$ 分子的 D_{2d} 构型和 D_{2h} 构型的能量模式, 根据不同模式红外强度的差异分别做出了基态 $(D_2)_3$ 分子这两种构型的红外谱图. 通过自主研发的低温平面冷冻靶和红外光谱测量系统获得了液氘的红外吸收谱, 结果发现主吸收峰位置与理

论计算得到的基态(D₂)₃分子这两种不同构型的红外强度最大位置一致. 这说明液氘的跃迁模式为Q₁(0) + S₀(0), 即低温下液氘的能量跃迁主要以低模式为主.

参考文献

- [1] Harris A B 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1881
- [2] Kranendonk J V 1983 *Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H₂, HD, D₂* (New York: Plenum Press)
- [3] Sokol P E, Simmons R O 1985 *Phys. Rev. B* **31** 620
- [4] Liu J P, Bi P, Lei H L, Li J, Wei J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 163301 (in Chinese)[刘江平, 毕鹏, 雷海乐, 黎军, 韦建军 2013 物理学报 **62** 163301]
- [5] Warren J A, Smith G R, Guillory W A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4901
- [6] Gillard P G, Prasad R D G 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3458
- [7] Chan M C, Xu L W, Gabrys C M 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 9404
- [8] Miller R G J, Stace B C (Translated by Yu Q L) 1985 *Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy* (2nd ed) (Beijing: Mechanical Industry Press) p67 (in Chinese) [密勒 R G J, 斯特斯 B C 著 (于铨林译) 1985 红外光谱学的实验方法 (第二版) (北京: 机械工业出版社) 第 67 页]
- [9] Bi P, Liu Y Q, Tang Y J, Yang X D, Lei H L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7351 (in Chinese)[毕鹏, 刘元琼, 唐永建, 杨向东, 雷海乐 2009 物理学报 **58** 7351]
- [10] Bi P, Lei H L, Liu Y Q, Li J, Yang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 062802 (in Chinese)[毕鹏, 雷海乐, 刘元琼, 黎军, 杨向东 2012 物理学报 **61** 062802]
- [11] Bi P, Xie D, Lin W, Wang K, Liu J P, Tang Y J, Yang X D, Lei H L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 034401
- [12] Ching Y L, Gilbert A T B, Walker M A 2011 *Astrophys. J.* **736** 91
- [13] Cao H H, Chen Q 2004 *Chin. Phys. B* **13** 2121
- [14] Wu W D, Zhu Z H, Tang Y J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1221 (in Chinese)[吴卫东, 朱正和, 唐永建 2002 物理学报 **51** 1221]
- [15] Xu Y Z 1988 *Theory of Molecule Spectroscopy* (Beijing: Tsinghua University Press) p174 (in Chinese) [徐亦庄 1988 分子光谱理论 (北京: 清华大学出版社) 第 174 页]
- [16] Li Y J, Xie K, Xu J, Li X D, Han Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1082 (in Chinese)[李宇杰, 谢凯, 许静, 李效东, 韩喻 2010 物理学报 **59** 1082]
- [17] Lei H L, Li J, Tang Y J, Shi H L, Liu Y Q 2009 *High Power Laser Particle Beams* **21** 53 (in Chinese) [雷海乐, 黎军, 唐永建, 师洪丽, 刘元琼 2009 强激光与粒子束 **21** 53]
- [18] Chen G B, Bao R, Huang Y H 2006 *Cryogenic Engineering Technical Data* (Vol.2) (Beijing: Chemical Industry Press) p122 (in Chinese) [陈国邦, 包锐, 黄永华 2006 低温工程技术数据 (第二卷) (北京: 化学工业出版社) 第 122 页]
- [19] Liu Y Q, Zhao X S, Lei H L, Xie D, Gao D Z 2010 *High Power Laser Particle Beams* **22** 2880 (in Chinese) [刘元琼, 赵学森, 雷海乐, 谢端, 高党忠 2010 强激光与粒子束 **22** 2880]
- [20] Wang K, Lin W, Liu Y Q, Xie D, Li J, Ma K Q, Tang Y J, Lei H L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 195204 (in Chinese)[王凯, 林伟, 刘元琼, 谢端, 黎军, 马坤全, 唐永建, 雷海乐 2012 物理学报 **61** 195204]
- [21] Lei H L, Li J, Tang Y J, Liu Y Q 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 03310
- [22] Souers P C 1985 *Hydrogen Properties for Fusion Energy* (California: University of California Press) pp324-335

Infrared absorption of deuterium molecules at low temperature

Liu Jiang-Ping¹⁾²⁾ Li Jun¹⁾ Liu Yuan-Qiong¹⁾ Lei Hai-Le^{1)†} Wei Jian-Jun²⁾

1) (Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 22 September 2013; revised manuscript received 18 October 2013)

Abstract

The vibration/rotation modes and the corresponding infrared spectra of deuterium molecules with the D_{2d}/D_{2h} structures are calculated using the coupled cluster singles and doubles method with the cc-PVTZ basis sets within the framework of the density function theory. The infrared (IR) absorption spectrum of liquid deuterium is experimentally measured in a home-made cryogenic target system by a home-made low-temperature infrared spectroscope. The experimental results show that the strongest IR absorption peak of liquid deuterium is related to the $Q_1(0) + S_0(0)$ mode, which is in good agreement with the theoretical calculation.

Keywords: cryogenic target system, liquid deuterium, infrared spectrum, density functional theory

PACS: 33.20.Ea, 67.80.ff, 68.43.Bc, 07.20.Mc

DOI: 10.7498/aps.63.023301

† Corresponding author. E-mail: hailelei@acep.ac.cn