

近三相点温度低温固体氘的红外吸收谱

刘江平¹⁾²⁾ 毕鹏¹⁾²⁾ 雷海乐^{2)†} 黎军²⁾ 韦建军¹⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2013年4月1日收到; 2013年5月2日收到修改稿)

基于量子力学理论和 D_2 的零点振动能, 计算出了 D_2 的低模式能量, 分析判断出了发生振转能量跃迁概率最大模式. 利用自主研制的低温平面冷冻靶系统和低温红外测量系统, 制备出了光滑、均匀、透光性好的平面固体氘膜, 测得了其红外吸收谱. 其中吸收明显的峰位主要由于 $Q_1(0) + S_0(0)$, $Q_1(0) + S_0(1)$, $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 振动、转动模式构成. 实验结果与理论计算结果一致.

关键词: 固体氘, 振转跃迁, 红外加热, 红外光谱

PACS: 33.20.Ea, 33.20.Vq, 78.30.-j, 67.63.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.163301

1 引言

氘作为氢同位素的一种, 是自然界中最简单的原子之一. 氘分子固体是分子晶体, 也是一种量子晶体^[1-3]. 对氘分子晶体的研究可以有效验证固体物理理论, 探索新的凝聚态物理现象和机理. 红外光谱是基于分子(原子)的振(转)动特性的一种测试技术, 在低温条件下, 国外已对固体氘的红外吸收谱进行了理论和实验方面的研究, 而国内鲜有这方面的研究^[4-11].

根据氘分子的量子动力学, 氘分子处于气态或液态时, 分子呈现长程无序排列状态, 氘分子是同核双原子分子, 由于其对称性, 没有固有的电子偶极距的变化, 因此气态下的氘无红外活性. 液态时, 氘的密度开始增大, 氘分子大量聚集, 邻近分子间的相互作用将诱导氘分子间的电偶极距发生瞬间变化, 而在固态时主要是电四极距 (EQQ) 的作用, 从而使液氘和固氘表现出红外活性^[12-15]. 一般纯转动的能量跃迁出现在远红外区, 振(转)动能跃迁出现在中红外区^[16-18]. 在国内, 文献[19—23]在实验上已测得了液体氢的红外吸收谱, 并用非谐理论解释了液氢出现的谱线位置. 其中的一些实验发现: 在把液氢/氘冷冻成固体时, 该固体的表面

一般比较粗糙, 厚度分布不均匀, 不透光, 属于多晶结构, 无法直接测量其红外吸收谱. 同时他们提出利用红外光加热均化可得到均匀的固体, 而后测量其红外吸收谱. 但是到目前为止尚未见到国内有关固体氘红外吸收谱的相关报道. 在氘的三相点 (18.71 K) 附近, 固态氘为六角密排 (hcp) 结构^[24]. 本文首先在考虑了低温下 D_2 的零点振动能的基础上, 利用量子力学振转理论计算出了 D_2 的振(转)动跃迁能量; 并根据分子振转能量跃迁的基本定则分析出了低温下最有可能出现的跃迁方式; 而后通过自主研制的低温平面冷冻靶系统和红外测量系统制备出了理想的固体氘膜并测出了其红外吸收谱. 理论和实验结果相符得很好.

2 理论计算

对于氘分子来说, 随着温度的改变, 其运动行为也会发生明显的变化. 一般情况下 D_2 在气态时运动最为剧烈. 随着温度的降低, 在液态和固态时 D_2 的运动明显变弱, 此时, D_2 将处于低能量状态, 一般认为此时 D_2 处于基态. 在低温下, 当 D_2 变成固体时, D_2 的运动虽然相比其液态时更弱, 不过分子的振动却不会完全被抑制, 因为 D_2 还存在零点振动能, 而这个能态就是最低能量状态. 同时 D_2 的

† 通讯作者. E-mail: hailelei@caep.ac.cn

纯转动同样不会被限制, 只是由于纯转动能量跃迁较小, 一般出现在远红外区和微波区, 而中红外区的跃迁主要来自于振动能量跃迁 [25,26]. 毕鹏等 [19] 所测的液氢红外吸收谱强吸收峰位出现在中红外区, 也充分证明了低温下液氢的能量跃迁主要以振动跃迁为主. 同样对 D_2 来说, 其能量的跃迁也一定以振动跃迁为主. 根据量子力学振转理论, 可以计算出 D_2 振(转)能量跃迁, 其中振动能可由(1)式得出 [27]:

$$E(\text{vib}, v)^* = N_0 h \left\{ v_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - (v_e x_e) \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + (v_e y_e) \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right\}. \quad (1)$$

根据量子力学理论, 当振动量子数 $v = 0$ 时, D_2 所处的能态就为零点振动能, 因此由(1)式可知:

$$E_0 = N_0 h \left\{ \frac{v_e}{2} - \frac{v_e x_e}{4} + \frac{v_e y_e}{8} \right\}, \quad (2)$$

其中(1)和(2)式的各物理参数如下 [27]: N_0 为阿伏伽德罗常数, h 是普朗克常数, $v_e, v_e x_e, v_e y_e$ 分别表示 D_2 的振动光谱常数. 其光谱项常数大小分别如下: $v_e = 3112.661 \text{ cm}^{-1}, v_e x_e = 596.716 \text{ cm}^{-1}, v_e y_e = 0.2878 \text{ cm}^{-1}$. 考虑到 D_2 在 $v = 0$ 时处于最低能量状态, 因此可通过(1), (2)式来计算出 D_2 在低温下的振动跃迁能量, 即:

$$E(\text{vib}, v) = E(\text{vib}, v)^* - E(\text{vib}, 0). \quad (3)$$

根据(3)式计算出了 D_2 的振动跃迁能量, 由于 $v = 2$ 及其以上的振动跃迁出现在近红外区, 一般情况下这种跃迁在实验中很难被观测到, 因此我们仅计算 $v = 0, v = 1, v = 2$ 的振动跃迁. 对于 D_2 转动能量跃迁, 可根据(4)式得到:

$$E(\text{rot}, J) = N_0 h \left\{ B_v J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 \right\}, \quad (4)$$

其中(4)式中的物理参数 B_v 可由(5)式得到:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (5)$$

(4)和(5)式的各物理参数 $B_e, \alpha_e, \gamma_e, D_e$ 分别表示 D_2 的转动光谱常数, 其大小分别为 $B_e = 30.4403 \text{ cm}^{-1}, \alpha_e = 1.0623 \text{ cm}^{-1}, \gamma_e = 0.0144 \text{ cm}^{-1}, D_e = 0.0116 \text{ cm}^{-1}$. 由于低温下 D_2 的基态转动能态为 0 或 1, 故 D_2 的转动能量跃迁为 $J = 0$ 或 1 到转动量子态较高的能量跃迁. 根据(1)—(5)式我们计算出了 D_2 的振转跃迁能量, 其中振动量子数 $v = 0, 1, 2$. 转动量子数 $J = 0 \rightarrow 1, \dots, 0 \rightarrow 8$ 以及 $J = 1 \rightarrow 2, \dots, 1 \rightarrow 8$. 计算结果如表 1 所示.

根据能量跃迁基本定则: $\Delta v = 0, \pm 1; \Delta J = 0, \pm 2$, 用 $Q_v(J)$ 和 $S_v(J)$ 来表示 $\Delta J = 0, \pm 2$ 的跃迁能量. 由于 $\Delta J = 2$ 的整数倍也存在能量跃迁的可能性, 但这种跃迁概率相对较小, 其中可用 $U_v(J), W_v(J)$ 分别来表示 $\Delta J = 4$ 以及 $\Delta J = 6$ 的能量跃迁. 根据表 1 的计算结果并结合振转能量跃迁基本规律, 表 2 列出了 $Q_v(J), S_v(J), U_v(J), W_v(J)$ 跃迁能量.

表 1 D_2 的振转跃迁能量/ cm^{-1}

v/J	0→0	0→1	0→2	0→3	0→4	0→5	0→6	0→7	0→8
$v = 0$	0	59.78	179.06	357.28	593.61	886.91	1235.81	1638.62	2093.39
$v = 1$	2994.25	3051.97	3167.11	3339.13	3567.18	3850.16	4186.65	4574.99	5013.23
$v = 2$	5871.75	5927.46	6038.58	6204.58	6424.59	6697.52	7021.95	7396.23	7818.39
v/J	—	1→1	1→2	1→3	1→4	1→5	1→6	1→7	1→8
$v = 0$	0	0	119.28	297.49	533.82	827.13	1176.03	1578.84	2033.61
$v = 1$	2994.25	2992.19	3107.33	3279.35	3507.41	3790.38	4126.88	4515.22	4953.45
$v = 2$	5871.75	5867.68	5978.81	6144.79	6364.81	6637.74	6962.17	7376.45	7758.61

表 2 D_2 的 Q, S, U, W 跃迁能量

D_2 的 Q, S, U, W 跃迁能量/ cm^{-1}							
$Q_0(0)$	0	$S_0(0)$	179.06	$U_0(0)$	593.61	$W_0(0)$	1235.81
$Q_0(1)$	0	$S_0(1)$	297.49	$U_0(1)$	827.13	$W_0(1)$	1578.84
$Q_1(0)$	2994.25	$S_1(0)$	3167.11	$U_1(0)$	3567.18	$W_1(0)$	4186.65
$Q_1(1)$	2992.19	$S_1(1)$	3279.35	$U_1(1)$	3790.38	$W_1(1)$	4515.22
$Q_2(0)$	5871.75	$S_2(0)$	6038.58	$U_2(0)$	6424.59	$W_2(0)$	7021.95
$Q_2(1)$	5867.68	$S_2(1)$	6144.79	$U_2(1)$	6637.74	$W_2(1)$	7376.45

根据对 D_2 振转跃迁能量的计算结果, 本文分析认为 D_2 在低温条件下, 更多的 D_2 将被限制在基态上, 因此即使 D_2 发生跃迁, 其向第一激发态发生跃迁的概率最大, 对振动能量来说, 从 $v=0 \rightarrow 1$ 的跃迁概率最大. 由于在低温条件下, $\Delta J=1$ 的转动能量跃迁被抑制, 因此对 D_2 的转动能量跃迁来说, $J=0 \rightarrow 2, J=1 \rightarrow 3$ 的跃迁概率较大, 相应的 $J=0 \rightarrow 4, J=0 \rightarrow 6$ 的跃迁概率就小得多. 因此从 D_2 振转能量跃迁概率角度来分析, 我们认为: $Q_v(J) > S_v(J) > U_v(J) > W_v(J)$, 具体而言就是 D_2 在低温下能够发生振转跃迁的能量分别为 $Q_1(0), S_0(0), S_0(1), U_0(0), W_0(0)$. 其中 $Q_1(0)$ 为振动基频. 而 D_2 在低温条件下的振转能量跃迁主要由 $Q_1(0)$ 决定. 由于分子的转动能量跃迁一般出现在远红外区, 即 $25\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 由此可知转动对整个振转能量的跃迁影响较小. 因此从转动能量跃迁出现的区域以及转动能量跃迁的基本选择定则出发, 我们认为转动跃迁发生概率最大模式就是 $S_0(0), S_0(1)$, 而 $U_0(0), W_0(0)$ 出现的可能性非常小. 综上所述, 我们认为低温下 D_2 的振转跃迁主要以振动基频 $Q_1(0)$ 为主, 相应的该振动跃迁与 D_2 的转动能量跃迁共同作用出现的概率也最大. 由于我们已经分析得出的 D_2 在低温下转动跃迁概率最大模式是 $S_0(0), S_0(1)$, 因此振动和转动模式 $Q_1(0) + S_0(0),$

$Q_1(0) + S_0(1), Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 出现的概率也最大. 而这三种模式中均以 $Q_1(0)$ 为主, 说明低温下 D_2 振转能量跃迁的最强位置都在基频 $Q_1(0)$ 附近. 根据表 1, 表 2 计算结果可知这三种振转跃迁模式大小分别为 $3173.31, 3291.74$ 和 3471.05 cm^{-1} .

3 实验验证与结果分析

为了验证本文的理论分析结果, 需要通过实验获得固体氘的红外吸收谱. 其中该实验的全部过程均在我们自主研制的平面低温冷冻靶系统和低温红外测量系统上进行. 该系统装置的详细介绍可见文献 [19—21]. 为了测量固体氘的红外吸收光谱, 必须先制备出表面粗糙度小、结晶程度好的固体氘膜. 由于最初制备出的固体氘膜表面粗糙, 使其对入射光造成了强烈的漫反射, 从而造成获得的红外光强度显著降低, 因此直接测量固体氘红外吸收谱有较大困难. 为此我们利用低温平面冷冻靶系统, 通过对靶盒进行充气 and 冷冻过程后, 利用一定功率和波长的红外光进行加热均化, 固体氘膜最终变得均匀透光 [23]. 图 1 表示了固体氘膜由最初的厚度不均匀, 表面粗糙最终转变为表面光滑、均匀、透光性好变化过程.

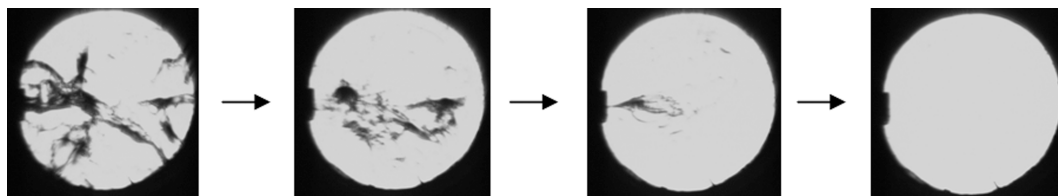


图 1 固体氘的均化过程示意图

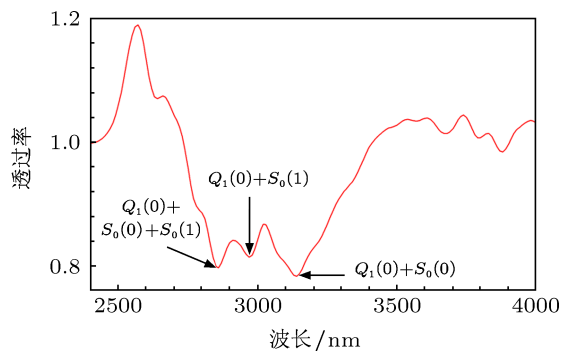


图 2 实验下的固体氘的红外吸收谱图

利用红外测量系统获得了已经均化好的固体氘膜的红外吸收谱, 实验结果如图 2 所示. 在低温

条件下, D_2 几乎全部以 $o\text{-}D_2$ 形式存在 [28]. 因此在氘的近三相点实验测得的红外吸收谱主要以 $o\text{-}D_2$ 为主. 由图 2 可以看出, 固体氘的红外吸收谱中出现了 3 个较强的吸收带, 它们分别为: 3520 cm^{-1} (带宽为 80 cm^{-1}); 3340 cm^{-1} (带宽为 170 cm^{-1}); 3175 cm^{-1} (带宽为 400 cm^{-1}). 根据文献 [25] 关于固体氘的红外吸收数据: $Q_1(0) + S_0(0)$ 在 3165 cm^{-1} , $Q_1(0) + S_0(1)$ 在 3286 cm^{-1} , 可知我们测得的固体氘的红外吸收谱中 $3175\text{ cm}^{-1}, 3340\text{ cm}^{-1}$ 位置分别为 $Q_1(0) + S_0(0), Q_1(0) + S_0(1)$. 通过比较发现两者之间分别存在 $10\text{ cm}^{-1}, 54\text{ cm}^{-1}$ 的差异, 即分别有 $0.32\%, 1.62\%$ 的误差. 我们认为这主要是由于固体氘膜的厚度、透光性以及光栅的分辨率等

因素造成的, 而从误差范围可以看出, 本文获得的固体氘红外吸收谱的结果是比较准确和可靠的. 另外从图 2 可知, 固体氘在波长增大的方向上, 出现了部分弱的吸收峰, 由于其吸收强度以及带宽相对于主吸收带小得多, 我们认为其主要来源于氘的次级振动能量跃迁. 从已经分析出的固氘吸收方式来看, 说明低温下 D_2 在晶体内发生振动能量跃迁时总伴随有转动能量的跃迁, 因此我们认为在固体氘的最强吸收位置也存在 $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 的振转跃迁模式. 由图 2 可知, 第一个强吸收带即为 $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$, 其所在位置为 3484 cm^{-1} . 由于我们在理论计算中已经分析了 $Q_1(0) + S_0(1)$, $Q_1(0) + S_0(0)$ 和 $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 模式, 因此要验证我们的理论分析结果, 可对理论计算结果与实验数据做一比较. 表 3 为理论计算出的 D_2 的振转跃迁概率最大模式 $Q_1(0) + S_0(1)$, $Q_1(0) + S_0(0)$ 和 $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 与实验结果的比较, 表明理论计算结果与实验结果基本一致. 由实验结果发现固体氘的最强吸收位置在 $Q_1(0)$ 附近, 这与我们理论分析的振动基频跃迁概率最大相一致. 而转动能量的跃迁 $S_0(0)$, $S_0(1)$ 也被包含在内, 从而验证了我们对转动能量跃迁概率的分析是正确的. 同时振动

基频跃迁总伴随有转动能量的跃迁也说明了 D_2 在固态时的转动依然比较明显. 而振动和转动能量的跃迁均以低模式能量为主.

表 3 固氘低模式能量跃迁与实验结果对比

跃迁模式	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}
$Q_1(0) + S_0(0)$	3173.31	3175
$Q_1(0) + S_0(1)$	3291.74	3340
$Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$	3471.05	3520

4 结论

本文通过量子振转理论计算出了 D_2 在低温下的振转能量跃迁, 根据跃迁基本定则分析了振动和转动跃迁概率最大模式. 通过一定功率和波长的红外光加热能够制备出理想的固体氘膜, 基于此, 实验测量了固体氘的红外吸收谱, 分析判断主吸收峰主要由于 $Q_1(0) + S_0(0)$, $Q_1(0) + S_0(1)$, $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ 振动和转动跃迁能量构成. 实验结果与理论计算结果基本一致, 说明了 D_2 在低温下主要以低模式能量为主. 同时, 红外光对固体氘的加热均化实验也对以后对氢及其同位素冷冻靶的制备提供了借鉴意义.

- [1] Pickard C J, Martinez-Canales M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214114
- [2] Barrett C S, Meyer L, Wasserman J 1966 *J. Chem. Phys.* **5** 834
- [3] Benson S W, Marchi R P 1964 *J. Chem. Phys.* **42** 574
- [4] Toyoda A, Ishida K, Shimomura K K, Matsuda Y, Higemoto W, Nakamura S N, Matsuzaki T, Nagamine K 2011 *Phys. Rev. B* **509** 30
- [5] Demin D L, Grafov N N, Grebinnik V G, Pryanichnikov V I, Rudenko A I, Yukhimchuk S A, Zinov V G 2000 *J. Low Temp. Phys.* **120** 45
- [6] Chen Q F, Cai L C, Chen D Q, Jing F Q 2004 *Physica B* **348** 299
- [7] Korolyuk O A, Gorodilov B Y, Krivchikov A L, Dudkin V V 2000 *Low Temp. Phys.* **26** 235
- [8] Hardy W N, Silvera I F 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 291
- [9] Mucker K F, Tachouk S, Harris P M, White D 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 799
- [10] Buechner J, Maris H J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 316
- [11] Young D A, Ross M 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 6950
- [12] Sokol P E, Simmons R O 1985 *Phys. Rev. B* **31** 620
- [13] Harris A B 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1881
- [14] Kranendonk J V 1983 *Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H_2 , HD, D_2* (New York: Plenum Press)
- [15] 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) [米勒 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]
- [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] Xu G X, Wang X Y 2010 *Structure of Substance* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) p125 (in Chinese) [徐光宪, 王祥云 2010 物质结构 (第一版)(北京: 科学出版社) 第 125 页]
- [18] Li Q, Ma Y M 2011 *Prog. Chem.* **23** 830 (in Chinese) [李全, 马琰铭 2011 化学进展 **23** 830]
- [19] Bi P, Liu Y Q, Tang Y J, Yang X D, Lei H L 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 7351 (in Chinese) [毕鹏, 刘元琼, 唐永建, 杨向东, 雷海乐 2009 物理学报 **59** 7351]
- [20] 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]
- [21] Lei H L, Li J, Tang Y J, Shi H L, Liu Y Q 2009 *High Power Laser and 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]
- [22] Lei H L, Li J, Tang Y J, Liu Y Q 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 03310
- [23] 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
- [24] Root J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 102
- [25] Zhang J C, Wang H Y, Tang Y J, Zhu Z H, Wu W D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1221 (in Chinese) [张继成, 王红艳, 唐永建, 朱正和, 吴卫东 2002 物理学报 **51** 1221]
- [26] Nie Q H, Wang G X, Wang X S, Xu T F, Dai S X, Shen X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7949 (in Chinese) [聂秋华, 王国祥, 王训四, 徐铁峰, 戴世勋, 沈祥 2010 物理学报 **59** 7949]
- [27] Souers P C 1985 *Hydrogen Properties for Fusion Energy* (California: University of California Press) pp324-335
- [28] 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]

Infrared absorption spectrum of solid deuterium at near-triple point temperature

Liu Jiang-Ping¹⁾²⁾ Bi Peng¹⁾²⁾ Lei Hai-Le^{2)†} Li Jun²⁾ Wei Jian-Jun¹⁾

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

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

(Received 1 April 2013; revised manuscript received 2 May 2013)

Abstract

The low mode energy of deuterium is calculated by quantum mechanics theory and deuterium zero-point vibration energy. The smooth, uniformity, euphotic solid deuterium film is obtained by home-made planar cryotarget system. The infrared absorption spectrum of solid deuterium film is studied by infrared spectroscopy system. The strong absorption peaks mostly result from the $Q_1(0) + S_0(0)$, $Q_1(0) + S_0(1)$, $Q_1(0) + S_0(0) + S_0(1)$ vibration, rotation modes. The experimental data are in good agreement with the analysis results.

Keywords: solid deuterium, vibration-rotation transitions, infrared heating, infrared spectrum

PACS: 33.20.Ea, 33.20.Vq, 78.30.-j, 67.63.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.163301

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