

硝基苯蒸气的 CARS 谱

金耀根 徐兆顺 董根发 钱士雄 吕诚哉 李郁芬

(复旦大学物理系)

提要: 建立了气体 CARS 实验装置, 并进行了硝基苯蒸气 CARS 谱的初步研究。发现硝基苯的—NO₂ 对称伸缩振动模($\tilde{\nu}=1345$ 厘米⁻¹) 在相变时有频率位移, 气相谱线较液相的明显展宽, 并呈现不对称性。

CARS spectrum of nitrobenzene vapor

Jin Yaogeng, Xu Zaoshun, Dong Genfa, Qian Shixiong, Lu Chenzai, Li Yufen

(Physics Department, Fudan University)

Abstract: An experimental set-up for CARS investigation of gas systems has been established and CARS spectrum of nitrobenzene vapor has been measured. In comparison with the CARS spectrum of liquid phase nitrobenzene, a frequency shift of the NO₂-symmetric stretching mode($\tilde{\nu}_{142}=1345$ cm⁻¹) was observed for the vapor phase. Besides, the CARS spectrum line of nitrobenzene vapor was found to be asymmetric and much broader than that of liquid nitrobenzene.

CARS 是一种非线性四波混频过程。将频率为 ω_p 的泵浦光束和 ω_s 的 Stokes 光束作用于具有 Raman 活性的样品, 由于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的作用, 产生频率为 $2\omega_p - \omega_s$ 的 CARS 信号。根据动量守恒要求, 入射光束必须满足位相匹配条件才能有效地产生 CARS 信号, 匹配条件取决于 Raman 位移的大小和样品的色散。对于气体样品, 由于其色散极小, 要采用共线匹配^[1] 或箱式交叉光束匹配(称 BOXCARS)^[2]。

在位相匹配条件下 CARS 信号的强度可用下式表示^[3]:

$$P_a = \left(\frac{16\pi^3}{\lambda_p \lambda_s c} \right)^2 |\chi^{(3)}|^2 P_p^2 P_s \quad (1)$$

而 $\chi^{(3)}$ 可表示为:

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} + \sum_{v,R} \frac{2Nc^4}{\hbar\omega_s^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,R} \times \frac{\omega_{v,R} A_{v,R}}{\omega_{v,R}^2 - (\omega_p - \omega_s)^2 - i\Gamma_{v,R}(\omega_p - \omega_s)} \quad (2)$$

式中 $\chi_{NR}^{(3)}$ 为非共振极化率, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,R}$ 为自发 Raman 散射截面, $\Gamma_{v,R}$ 为 Raman 谱线宽度, $N A_{v,R}$ 为跃迁上下能级粒子数之差。当 $\chi_{NR}^{(3)}$ 较小时, CARS 信号强度与被测样品的粒子密度有平方关系:

$$P_a \propto N^2 \quad (3)$$

由于气态介质的粒子密度一般比凝聚态低数个量级, 因此气体 CARS 实验要求激励光源具有较高的功率, 同时还要求其有足够

收稿日期: 1982 年 12 月 13 日。

窄的线宽及良好的模式。为此,我们建立了一套以脉冲 Nd:YAG 二次谐波及由它泵浦的染料激光作光源的气体 CARS 实验装置,利用它研究了硝基苯蒸气的 CARS 谱。

实验装置

整个气体 CARS 实验装置示于图 1,它由激光器、光路系统和测量记录系统组成。

脉冲 Nd:YAG 激光器振荡级采用双 45° 钽酸锂晶体调 Q, 经放大后输出基波能量单脉冲约 200 毫焦耳,脉宽 8 毫微秒。用 KDP 倍频,效率约 12%。产生的二次谐波(0.532 微米)由分束片 SB_1 分束 30% 作为 CARS 的泵浦光 ω_p , 其余的用于横向泵浦染料激光器,其中用于染料激光振荡级与放大级的比例约 1:4。染料振荡级采用双棱镜扩束,双光栅(2400 线/毫米的全息光栅)调谐。为了提高放大级输出功率并获得较好的激光模式,级间采用短焦距透镜耦合。在染料激光器输出端放置补偿透镜用以调节染料激光光束的发散度,使之尽可能与泵浦光束的发散度(~ 0.5 毫弧度)接近。染料介质采用若丹明 6G/乙醇溶液(浓度为 $(1-1.5) \times 10^{-3} M$), 染

料激光线宽约 0.1 \AA , 单脉冲能量约 0.5 毫焦耳。染料激光器波长调谐由同步马达控制,并与记录系统同步。

泵浦光束 ω_p 经适当的光学延迟,使 ω_p 和 ω_s 两光束经相同光程到达样品。借助于色散棱镜使 ω_p 和 ω_s 共线进入 $f=450$ 毫米的消色差透镜,待测样品放置在焦点处。CARS 信号经棱镜色散,空间滤波后进入单色仪,由光电倍增管接收经 BOXCAR 采样积分,最后送 X-Y 记录仪。

玻璃样品池长 300 毫米,池内加入足够气化的硝基苯液体,把空气抽出后封闭。玻璃样品池放在长 500 毫米的加热管内,温度可调节以改变样品蒸气密度。

我们测量了硝基苯(c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-])的一 NO_2 对称伸缩振动模($\tilde{\nu}_{\text{osc}}=1345 \text{ 厘米}^{-1}$) 在气相与液相状态下的 CARS 谱。测量蒸气样品时采用共线匹配,测量液体样品时匹配角(介质内)约为 2° , 且光束 ω_p, ω_s 均经适当衰减。

结果及讨论

一、硝基苯蒸气的 CARS 谱

硝基苯的沸点为 211°C 。我们在 $246 \sim 250^\circ\text{C}$ 温度范围内测量了硝基苯蒸气的 CARS 谱,结果见图 2。

硝基苯的饱和蒸气压 P 和温度 T 满足以下经验公式^[4]:

$$\log P (\text{托}) = -\frac{0.05223}{T} A + B \quad (4)$$

式中常数 A 、 B 在 $385 \sim 482 \text{ K}$ 范围内为 $A=48955$, $B=8.192$ 。图 2 所示谱线强度随温度的变化与(3)式有较大偏离,主要原因在于炉管内温度梯度相当大,而温度计指示的只是炉管内近样品池一端的温度。采用适当措施减小炉内温度梯度,并控制 ω_p 和 ω_s 的强度以防止饱和效应对 CARS 信号强度的影响,可以得到与(3)式比较接近的结果,如图 3。

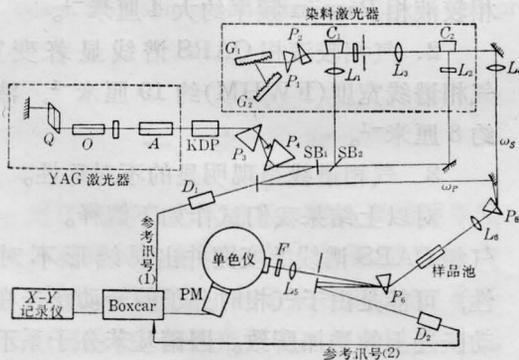


图 1 共线气体 CARS 实验装置示意图

Q—双 45° LNQ 开关; O—YAG 振荡级; A—YAG 放大级; G_1, G_2 —全息光栅; P_1, P_2 —扩束棱镜; C_1, C_2 —染料池; L_1, L_2 —柱面透镜; $P_3 \sim P_6$ —色散棱镜; L_3, L_4 —耦合透镜; L_5 —消色差透镜; D_1, D_2 —硅光二极管; PM—光电倍增管; F—滤色片; SB_1, SB_2 —分束片

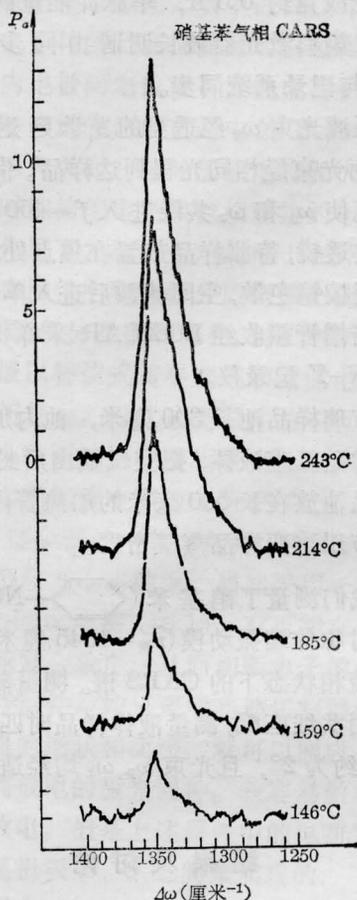


图2 不同温度下硝基苯饱和蒸气的 CARS 谱
($\tilde{\nu} = 1349 \text{ 厘米}^{-1}$)

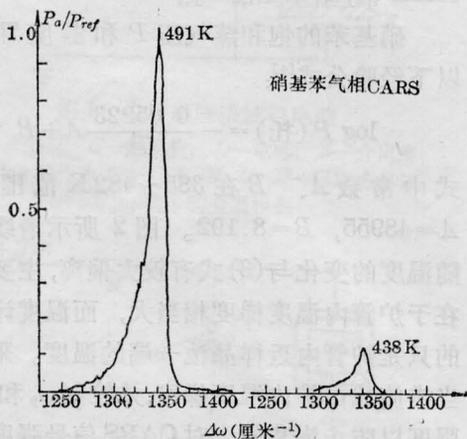


图3 硝基苯饱和蒸气的 CARS 强度与温度的关系

值得指出的是在近一百度的温度范围内，硝基苯蒸气的这个 CARS 峰的频率位置和谱线半宽度均无明显变化。

二、与液相 CARS 谱的比较

硝基苯气相(250°C 的饱和蒸气)和液相(室温)的 CARS 谱比较于图 4。可以看到，相变引起了 CARS 谱的明显变化，主要表现在：

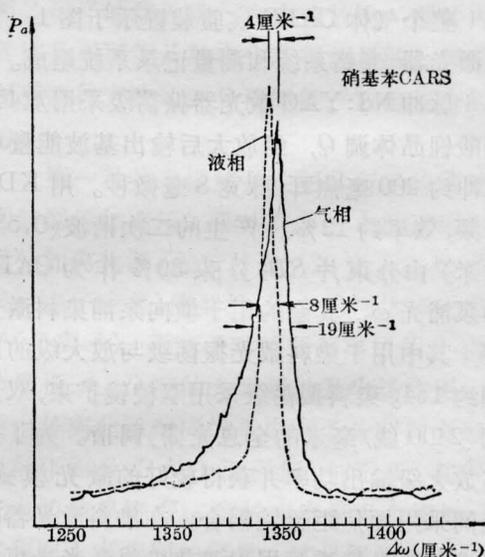


图4 硝基苯气相和液相 CARS 谱的比较
($\tilde{\nu}_{液} = 1345 \text{ 厘米}^{-1}$)

1. $-\text{NO}_2$ 振动模($\tilde{\nu}_{液} = 1345 \text{ 厘米}^{-1}$) CARS 谱线的峰值频率随相变略有位移，气相较液相 Raman 频率约大 4 厘米^{-1} 。

2. 气相较液相 CARS 谱线显著变宽。气相谱线宽度(FWHM)约 19 厘米^{-1} ，液相约 8 厘米^{-1} 。

3. 气相谱线呈现明显的不对称性。

对以上结果我们试作如下解释。

气相 CARS 谱线的变宽并出现线形不对称性，可能是由于气相时分子的转动跃迁在振动跃迁上的迭加所致。因硝基苯分子系不对称陀螺型分子，且转动惯量比较大，其气态分子振转光谱中的转动结构必然十分密集而难以分辨，因而在我们测得的 CARS 谱中仅显示其转动迭加造成的谱线展宽及不对称，而不能显示出转动结构。此外，硝基苯蒸气的振

转光谱中可能包含着热带, 因为硝基苯分子中 NO_2 —基团绕 C—N 键扭动的频率很低 ($\sim 50 \text{ 厘米}^{-1}$)^[6], 而热带的存在也会使振转光谱的轮廓变宽。这样的解释是否合乎实际, 还需进一步的研究。

我们测得的硝基苯谱线在相变中的位移与 H. S. Green 等人^[6]在普通 Raman 谱及红外谱中所得的结果是一致的, 他们得出硝基苯此谱线的红外相变频移为 6 厘米^{-1} , 频移方向和本实验相同。A. V. Sechkarev 等人^[7]对硝基苯气、液、固三相 Raman 谱的测量表明, 硝基苯的 Raman 谱线中由 $-\text{NO}_2$ 基团决定的振动模, 其 Raman 频率多数随相变发生位移。 $-\text{NO}_2$ 基团的强极性使硝基苯分子在液态时由于强偶极相互作用而有形成二聚物的倾向(与结晶态中的相似), 而在气

相中分子可以比较自由地转动。这可能是液相 Raman 频率与气相不同的主要原因。 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动模的气液相变位移可达 23 厘米^{-1} ^[6], 频移方向与对称振动模相同。

参 考 文 献

- [1] W. Nitsch, W. Kiefer; *Opt. Commun.*, 1977, **23**, No. 2, 240.
- [2] A. C. Eckbreth; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, 421.
- [3] W. M. Tolles *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, No. 4, 253.
- [4] International Critical Table, Vol. III, p. 221.
- [5] Jens H. Hg *et al.*; *J. Mol. Structure*, 1971, **7**, 111.
- [6] J. H. S. Green *et al.*; *Spectrochimica Acta*, 1961, **17**, 486.
- [7] A. V. Sechkarev *et al.*; *Chemical Abstract*, 1971, **74**, 17789.

(上接第 33 页)

4. 特性的温度效应控制和利用

实用中把激光器与散热器或致冷器组装在一起能起到稳定内部温度的作用。也有考虑用珀尔帖器件等控制和稳定有源区的温度^[1]。

其实, 半导体激光器特性的温度效应并不都是坏事, 可利用温度变化改变激光波长的原理, 已制出发射波长 $2\sim 34$ 微米的铅盐材料可调谐半导体激光器, 且波长变化与上述相反, 温升时, 铅盐材料激光峰值波长往短波方向移动。

最后, 作者感谢支持过本工作的各位同志。

参 考 文 献

- [1] M. Asada *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1981, **QE-17**, 611, 619, 787, 796.
- [2] D. Botez; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1981, **QE-17**, 2300~2302.
- [3] 郑广富等; 《半导体光电》, 1982, No. 2, 10~14, 19~26.
- [4] 郑广富等; 《半导体学报》, 1983, **4**, No. 2, 199~204.
- [5] H. C. Casey, Jr., M. B. Panish; "Heterostructure Lasers, Part A, Part B"; Academic Press, 1978.
- [6] 陈新之等; 《激光》, 1982, **9**, No. 2, 77~80.
- [7] H. Kressel, J. K. Butler; "Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs"; Academic Press, 1977, 253.