

## 精确测量谱线位移的 CARS 装置及 气-液相变中的谱线位移

王庆宇 董耕发 金耀根 钱士雄 李郁芬

(复旦大学物理系)

**提要:** 建立了一套精确测量谱线位移的 CARS 装置, 用它测量了氮气和液氮、  
气态和液态硝基苯 CARS 的谱线位移和形状变化。

### A CARS setup for precise measurement of spectral shift and study of spectral shifts in gas-liquid phase changes

Wang Qinyu, Dong Genfa, Jin Yaogen, Qian Shixiong, Li Yufen

(Physics Department, Fudan University)

**Abstract:** A CARS arrangement for measurement of Raman frequency shift has been established. The frequency shifts and the shape change in nitrogen and nitrobenzene gas-liquid phase changes have been measured.

### 一、引言

在对物质进行光谱研究时常常需要测量谱线随各种条件的变化。例如同一种物质处于气态、液态和固态时喇曼谱线的频率、宽度和形状的不同以及物质处于纯态及溶液中时谱线的位移。从这些变化可以分析在不同状态下分子间的相互作用。由于激光扫描和信号记录等方面都存在误差, 每次记录谱时的实验条件不能控制得完全相同, 因此对于谱线的微小频率位移和线形变化是很难精确测量的。为此我们建立了一套利用同一激光光源并能同步记录二个体系 CARS 光谱的实验装置, 以便在同一实验条件下同时获得二个

体系的 CARS 光谱, 消除由于分别测量引进的系统误差。

### 二、实验

实验装置如图 1 所示。主要由 Nd:YAG 激光器、染料激光器、二套 CARS 光路和测量系统组成。Nd:YAG 激光器振荡级采用双  $45^\circ$  LiNbO<sub>3</sub> 晶体调 Q, 脉宽为 8 ns。为得到较好激光线宽, 在腔内插入二块玻璃标准具, 一块厚度为 2 mm 未涂膜的标准具放置在输出反射镜和 YAG 棒之间, 另一块厚度为 5 mm 涂有反射率为 50% 的标准具插在调 Q 晶体与 YAG 棒之间, 二标准具都与腔

收稿日期: 1985 年 10 月 22 日

轴略偏一角度,以防止产生附加振荡,采用此结构激光线宽可优于  $0.3\text{ cm}^{-1}$ 。激光经一级放大后由 KDP 晶体倍频获得  $25\text{ mJ}$  的绿光输出。绿光分束后取一部分作为两套 CARS 装置的  $\omega_p$ , 主要部分泵浦染料激光器的振荡级和放大级, 得到的染料激光作为两套 CARS 装置的  $\omega_s$  光束。染料激光器用双棱镜扩束, 双光栅掠入射形式, 激光线宽小于  $0.3\text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围从  $560.0$  至  $585.0\text{ nm}$ 。在染料激光的光路中放置适当的透镜以调节染料激光的发散程度, 使之尽可能与绿光的发散程度一致。

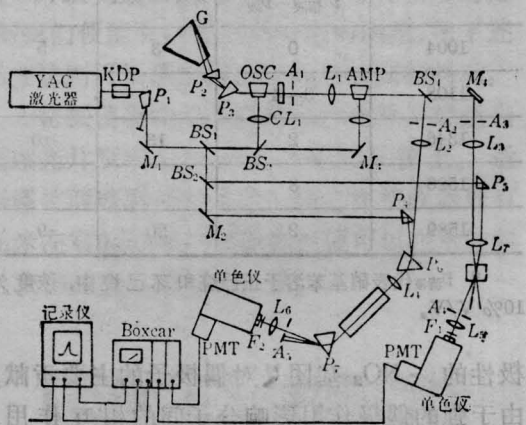


图1 测量谱线位移的 CARS 装置图

CL—柱面透镜; G—光栅; P—棱镜;  
L—透镜; M—反射镜; A—小孔;  
BS—分束镜; F—滤光片

CARS 是一种非线性光学的四波混频过程, 必须考虑由于动量守恒要求的位相匹配条件。对于液体样品的位相匹配角  $\theta$  可由下式计算<sup>[1]</sup>:

$$\cos \theta = \frac{4n_p^2 \omega_p^2 + \omega_s^2 n_s^2 - n_a^2 \omega_a^2}{4n_p n_s \omega_p \omega_s} \quad (1)$$

通常气体的色散很小, 按理论计算<sup>[1]</sup> 位相匹配角几乎为零, 因此在测量气体样品时可以采用共线位相匹配的形式。共线匹配有利于获得较强的 CARS 信号。

虽气体的共线匹配有利于获得强的 CARS 信号, 但在同时测量气液样品时, 两套 CARS 装置的入射激光能量分配一般取气体

CARS 装置的入射光强比液体大一个数量级。对液体样品入射激光不宜太强以免引起液体的气化而影响 CARS 谱的测量。

测量液氮 CARS 谱所用的样品池是口径为  $12\text{ cm}$  留有通光窗口的玻璃杜瓦瓶。氮气 CARS 就以空气中的氮气作为样品。气体硝基苯 CARS 采用长  $300\text{ mm}$  玻璃样品池, 池内加入足够的硝基苯液体, 将池内的空气抽空后封闭然后放置在装有加热炉的样品架上, 调节炉温可以改变样品的蒸气压力。

从液体和气体样品池得到的 CARS 信号分别经小孔空间滤波和干涉滤光片、单色仪的频率滤波后由光电倍增管接收, 然后送双通道 Boxcar 积分平均, 再由双笔 X-Y 记录仪同时记录液体和气体样品的 CARS 光谱, 从记录谱直接测出谱线的位移和形状变化。

利用建立的实验装置我们进行了氮气与液氮、气态与液态硝基苯的 CARS 光谱研究。

### 三、结果与讨论

#### 1. 硝基苯气液相 CARS 谱线变化

图 2 是气相和液相硝基苯不同喇曼模的 CARS 光谱。液相硝基苯的 CARS 谱是在  $20^\circ\text{C}$  时测量的, 气相硝基苯的 CARS 谱是在  $200^\circ\text{C}$  (蒸气压  $\sim 600\text{ Torr}$ ) 时测量的。气液相 CARS 谱由同一台 x-y 记录仪记录, 双笔的起点相差  $4\text{ cm}^{-1}$ 。光谱图的上方是各喇曼模对应的振动形式。

由图 2 归纳出的实验结果展示在表 1。硝基苯各喇曼模气液相的谱线频移很不相同。  $-\text{NO}_2$  的对称伸缩振动  $\tilde{\nu}_{\text{液}} = 1346\text{ cm}^{-1}$  气液相变中有较大的谱线位移,  $\tilde{\nu}_{\text{气}} - \tilde{\nu}_{\text{液}} = 7\text{ cm}^{-1}$ 。而苯环的呼吸振动  $\tilde{\nu}_{\text{液}} = \tilde{\nu}_{\text{气}} = 1004\text{ cm}^{-1}$ , 没有可测出的位移。在硝基苯溶液中,

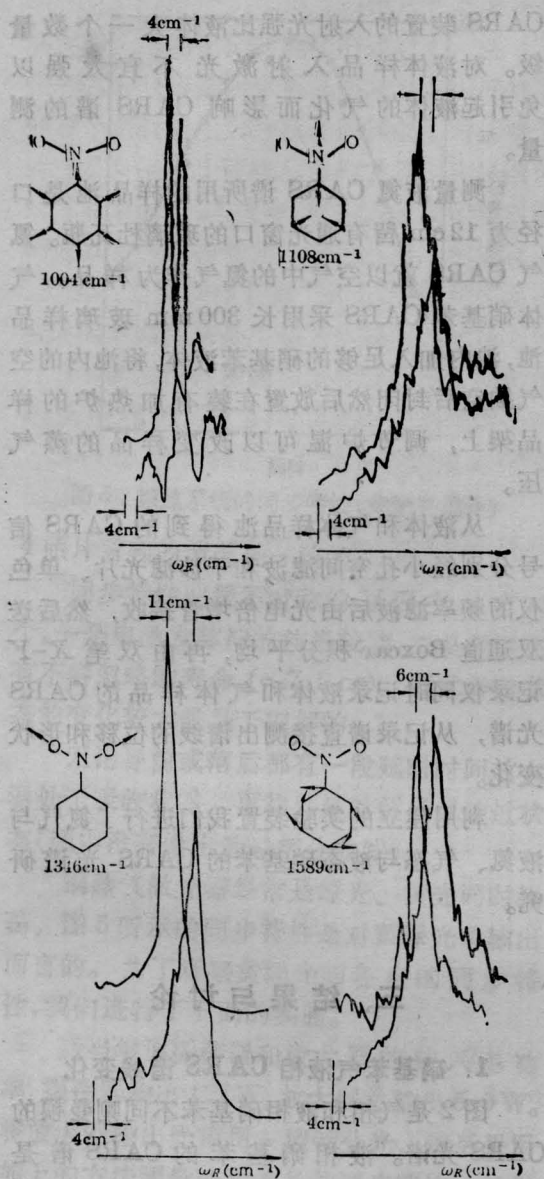


图2 气液相硝基苯不同喇曼模的 CARS 光谱

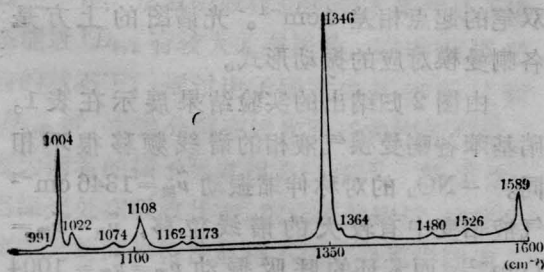


图3 硝基苯(液)的喇曼光谱

表1 硝基苯的不同喇曼频率在气液相和溶液中的频移及线型变化

喇曼频率(液) (cm <sup>-1</sup> )	振动类型	对称类	频移(cm <sup>-1</sup> )
			CARS $\tilde{\nu}_{液} - \tilde{\nu}_{气}$
1004	苯环呼吸	A <sub>1</sub>	0
1108		A <sub>1</sub>	
1346	-NO <sub>2</sub> 对称伸缩	A <sub>1</sub>	7
1526	-NO <sub>2</sub> 反对称伸缩	B <sub>2</sub>	
1589	C-C 键伸缩	B <sub>2</sub>	2

喇曼频率(液) (cm <sup>-1</sup> )	频移(cm <sup>-1</sup> )	线宽(FWHM)	
	Raman $\tilde{\nu}_{液}^* - \tilde{\nu}_{液}$	$\Gamma_{气}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{液}$ (cm <sup>-1</sup> )
1004	0	3	5
1108	3~4		
1346	2	13	10
1526	8		
1589	2	20	9

\*  $\tilde{\nu}_{液}^*$ 代表硝基苯溶于正己烷和环己烷中,浓度为10% V/V。

极性的  $-NO_2$  基团是对偶极子的主要贡献,由于强的偶极作用影响分子间的相互作用,使与  $-NO_2$  有关的振动频率发生变化。基于这种分析,我们认为与极性强的基团有关的振动频率,在气液相之间可能有较大位移。我们试图测量  $-NO_2$  反对称振动的气液相喇曼谱线位移,其  $\tilde{\nu}_{液} = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 。因此模强度甚弱,气相的 CARS 谱很难测得。考虑到在非极性溶剂中溶质分子间的相互作用可大为减弱,情况与气体较为接近,我们将硝基苯溶解于非极性溶剂己烷中(浓度为10%),测量它的喇曼光谱,与纯硝基苯液体的光谱相比较,发现对应  $-NO_2$  反对称伸缩振动喇曼模  $\tilde{\nu}_{液} = 1534 \text{ cm}^{-1}$ ,向高频方向移动了  $8 \text{ cm}^{-1}$ ,与预计的结果一致。环呼吸振动与  $-NO_2$  没有关系,因而没观测到谱线位移。

## 2. 不同温度的液态硝基苯的 CARS 光谱

我们对液态硝基苯的  $-\text{NO}_2$  对称伸缩振动模  $1346\text{ cm}^{-1}$  不同温度的 CARS 光谱进行了观察, 实验以  $20^\circ\text{C}$  液态硝基苯为基准测量了  $20\sim 200^\circ\text{C}$  范围谱线变化, 发现在此范围内喇曼峰没有频率位移。图 4 是  $20^\circ\text{C}$  和  $170^\circ\text{C}$  的液态硝基苯  $1346\text{ cm}^{-1}$  喇曼振动的 CARS 谱。对气态硝基苯在  $143\sim 243^\circ\text{C}$  范围内, 我们曾测量它们的 CARS 光谱, 也没有发现频移<sup>[2]</sup>。由此看来, 气液相硝基苯的频率位移不是因温度变化引起的, 主要是相变引起的。

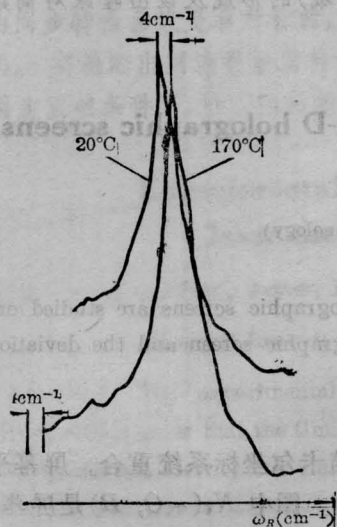


图 4 不同温度下的液态硝基苯 CARS 光谱

### 3. 氮气与液氮的 CARS 谱

图 5 是测得的温度为  $77\text{ K}$  的液氮和  $293\text{ K}$  的氮气的 CARS 谱。发现两者之间存在较大差别: ① 氮气谱的转动结构清晰, 液氮谱的转动结构消失, 线形趋于对称; ② 液氮谱线的宽度变得极窄, 约  $0.6\text{ cm}^{-1}$ , 它受到激光线宽的限制, 谱线的本身宽度可能更窄; ③ 液氮 CARS 谱与氮气相比峰值

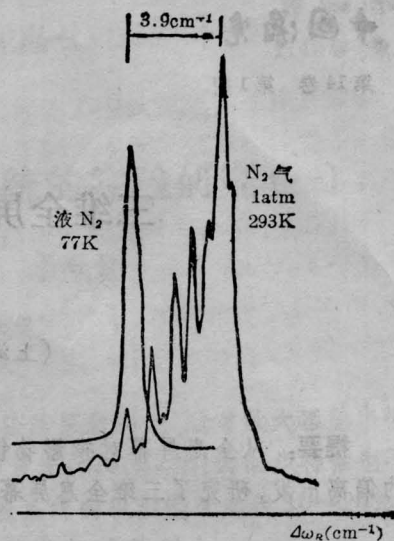


图 5 液氮与氮气的 CARS 光谱

向低频方向移动了  $3.9\text{ cm}^{-1}$ 。

液氮 CARS 谱的这些变化趋势与我们所研究的高气压氮气 CARS 谱非常相似。高气压时, 氮气谱的转动结构消失, 谱线变窄并趋于对称, 但其谱带宽度 ( $100\text{ atm}$ ) 要比液氮谱宽得多, 约是其四倍。有关高气压氮气 CARS 谱的量子力学处理可参考 [3]。高气压体系的相互作用主要是碰撞引起的分子转动能量的转移, 而液氮除了碰撞以外, 还须考虑其他相互作用。其中可能包括相变引起的谱线形状的变化, 所以不能从高压谱简单地以增加压力外推得到液氮谱, 对此还有待进一步的研究。

### 参 考 文 献

- [1] G. L. Esley; "Coherent Raman Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford (1981).
- [2] 金耀根等; 《中国激光》, 1984, 11, No. 1, 24~27.
- [3] R. J. Hall et al.; *Opt. Commun.*, 1980, 35, No. 1, 69.