

# 氢和甲烷混合气体的受激喇曼散射

赵震声 潘忠汉 沈德立 崔益本 胡雪金

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

## 提 要

使用调 Q Nd<sup>3+</sup>:YAG 激光的二次谐波(532 nm)作为泵浦源,探讨了氢和甲烷混合气体的受激喇曼散射效应。利用光学光谱分析仪(OSA)监测,在不同比例的混合气体中,观测到氢和甲烷各自的 SRS 谱线以及两种气体的联合谱线  $[\bar{\nu} = \bar{\nu}_p + m\Delta\bar{\nu}_1(\text{H}_2) + n\Delta\bar{\nu}_2(\text{CH}_4)]$ ,  $m, n, = 0, |\pm 1, \pm 2, \dots|$ ; 观察到斯托克斯和反斯托克斯的谱线频移。实验表明两种气体的混合使得氢和甲烷的受激喇曼散射过程发生了竞争和耦合。

关键词: 受激喇曼散射, 联合谱线, 频移。

## 一、引 言

不同介质的混合受激喇曼散射效应是 SRS 研究的一个重要领域。由于混合介质的相互作用,可能会影响各级 SRS 谱线的分布,产生和频和差频效应,从而获得新的 SRS 谱线<sup>[1,2]</sup>;不同介质的喇曼谱线相互耦合和加宽,可能使 SRS 的单线调谐转换成较大范围的调谐;在喇曼介质中加入各种惰性气体,还可研究谱线的碰撞加宽和 Dicke 变窄效应<sup>[3]</sup>。因而研究混合介质的 SRS 效应,具有一定的学术意义和实用价值。我们使用 532 nm 激光作为泵浦源,探讨了氢和甲烷混合气体的受激喇曼散射效应。希望通过两种气体的混合产生新的 SRS 谱线,以满足激光光谱学对可调谐光源日趋增长的需要。

## 二、实验装置和条件

实验装置如图 1 所示。

用脉冲 Nd<sup>3+</sup>:YAG 激光的二次谐波作为 SRS 的泵浦源。YAG 激光器包括振荡和一级放大器,振荡器为平面腔结构型,用双 45° 铌酸锂晶体以线偏振加压型式进行电光调 Q,小孔选横模,激光发散角约 1 mrad。经一级放大后,铌酸锂晶体倍频的二次谐波(532 nm)能量为 25 mJ,脉宽 10 ns,重复频率 1 pulse/sec。经  $f=500$  mm 的透镜进入喇曼管中央的 532 nm 激光功率密度约 255 mW/cm<sup>2</sup>。喇曼管长 1 m,内径 15 mm,两端窗口为石英。我们首先在喇曼管内充入 10 atm 的氢气,然后逐步加入甲烷气体,直至混合气体的总气压达 34 atm。利用 WP-4 型光学光谱分析仪(OSA)监测不同混合比条件下的 SRS 谱线。受单色仪光栅的限制,OSA 的可测光谱范围为 250~900 nm,故没有测量高阶的 SRS 谱线。选择氢和甲烷两种气体作为喇曼介质,因为这两种介质都具有比较简单、频移较大的光谱特

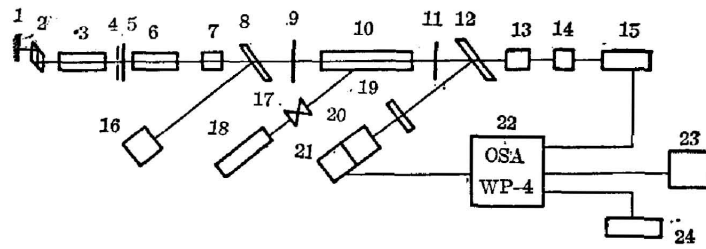


Fig. 1 An arrangement of the experiment

1—reflective mirror; 2—Q-switch; 3, 6—Nd<sup>3+</sup>:YAG laser; 4—aperture; 5—coupling mirror; 7—LN doublefrequency crystal; 8, 12—splitters; 9, 11—lenses  $f=500$  mm; 10—H<sub>2</sub> Raman cell; 13—G7-44 multiplier phototube; 14—oscilloscope SBM-14; 15—synchrotrigger; 16—energy meter; 17—valve; 18—bottle of CH<sub>4</sub>; 19—filter; 20—monochromator; 21—pickup camera; 22—OSA WP-4; 23—display; 24—printer

性, 在高气压时它们可以任意比例混合, 同时在紫外、可见和红外光谱区都具有良好的透明度。实验所用的氢纯度为 99.9999%, 甲烷为色谱纯。

### 三、实验结果和分析讨论

实验中观察到: 随着混合气体中氢和甲烷比例的变化, 它们本身的 SRS 谱线的强度、级次也变化, 并产生氢和甲烷的联合喇曼谱线, 且按下式混频:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_p + m\Delta\tilde{\nu}_1(\text{H}_2) + n\Delta\tilde{\nu}_2(\text{CH}_4) \quad (1)$$

式中  $m, n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ;  $\tilde{\nu}_p$  为泵浦激光的波数;  $\Delta\tilde{\nu}_1(\text{H}_2) = 4155 \text{ cm}^{-1}$  是氢的喇曼振动波数;  $\Delta\tilde{\nu}_2(\text{CH}_4) = 2917 \text{ cm}^{-1}$  是甲烷的喇曼振动波数。

实验所观测到的联合谱线见表 1。

各种实验现象分析如下:

#### 1. 氢和甲烷本身的受激喇曼散射

氢的 SRS 阈值比较低。在我们的实验条件下, 5 atm 的氢气即可产生 SRS 效应。在 10 atm 纯氢气时, 观测到四条 SRS 谱线 ( $S_2, S_1, AS_1$  和  $AS_2$ )。在混合气体中, 当少量甲烷 (< 2 atm) 加入氢喇曼池时, 仅产生氢的 SRS 谱线。但可明显地观察到, Stokes 光强减弱, Anti-Stokes 光强增加。随着甲烷的增多, 使氢的 SRS 级次减少, 整个 SRS 光强减弱。加入 6 atm 的甲烷时, 开始观测到甲烷的  $S_1$  和  $AS_1$  谱线。随着甲烷的增加, 甲烷的 SRS 谱线增至四条, 即  $S_2, S_1, AS_1$  和  $AS_2$ ; 当加入 16 atm 以上时, 甲烷的 SRS 谱线减少为三条, 而氢的 SRS 谱线却全部消失。但在同样的泵浦光源条件下, 喇曼管长 420 mm<sup>[4]</sup>, 纯甲烷的 SRS 效应与本实验混合气体中的甲烷 SRS 效应有所不同。当混合气压为 24 atm (10 atm H<sub>2</sub> + 14 atm CH<sub>4</sub>) 时, 观察到甲烷的四条 SRS 谱线 ( $S_2, S_1, AS_1$  和  $AS_2$ ); 混合气压为 34 atm (10 atm H<sub>2</sub> + 24 atm CH<sub>4</sub>) 时, 仅能观测到甲烷的三条 SRS 谱线 ( $S_2, S_1$  和  $AS_1$ )。高压条件下, 由于压力加宽效应会引起喇曼增益下降, 同时使得相位失配因子增大, 因而对甲烷的高级次喇曼频移不利。

混合介质中氢和甲烷的竞争激烈。532 nm 激光作泵浦源时, 甲烷的喇曼散射截面 ( $d\sigma/d\Omega = 3.50 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ ) 比氢的喇曼散射截面 ( $d\sigma/d\Omega = 1.31 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ ) 约大 2.5

Table 1 Combination Raman Lines

Experimental Condition	Measured Value (Å)	$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_P + m\Delta\tilde{\nu}_1 + n\Delta\tilde{\nu}_2$		Calculated Value (Å)
		$m$	$n$	
10 atm H <sub>2</sub> + 4 atm CH <sub>4</sub>	4509	-2	4	4514
	4428	3	-3	4442
	3860	1	1	3866
	3540	3	-1	3528
	3472	1	2	3474
	3146	1	3	3154
10 atm H <sub>2</sub> + 6 atm CH <sub>4</sub>	3149	1	3	3154
	4702	2	-2	4701
10 atm H <sub>2</sub> + 10 atm CH <sub>4</sub>	8845	1	-4	8852
	8544	-1	-1	8529
	7477	-2	1	7460
	4879	-1	2	4884
	4506	-2	4	4514
10 atm H <sub>2</sub> + 12 atm CH <sub>4</sub>	8519	-1	-1	8529
	7968	2	-5	7986
	7042	1	-3	7042
	6874	-1	2	4884
	4282	-1	3	4275
	3529	3	-1	3528
10 atm H <sub>2</sub> + 14 atm CH <sub>4</sub>	3521	3	-1	3528
10 atm H <sub>2</sub> + 16 atm CH <sub>4</sub>	3521	3	-1	3528
10 atm H <sub>2</sub> + 24 atm CH <sub>4</sub>	3517	3	-1	3528

$$\Delta\tilde{\nu}_1 = 4135 \text{ cm}^{-1}; \Delta\tilde{\nu}_2 = 2917 \text{ cm}^{-1}.$$

倍。因而一旦混合介质中甲烷的含量达到一定浓度时,将有利于甲烷的 SRS 谱线产生。混合介质的 SRS 效应属于非共振喇曼散射。从共振失谐量考虑,

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_P - a\tilde{\nu}_R \quad (2)$$

式中  $\tilde{\nu}_P$  为泵浦激光波数,  $\tilde{\nu}_R$  为介质的喇曼频移,  $a$  为常数。根据(2)式可得: 氢的失谐量为  $1978 \text{ cm}^{-1}$ ; 甲烷的为  $1295 \text{ cm}^{-1}$ 。即甲烷的共振失谐量小于氢的共振失谐量。喇曼散射截面和共振失谐量两个因素说明当混合气体中的甲烷增多时,甲烷更容易获得泵浦激光能量,从而抑制了氢的喇曼散射。

## 2. 氢和甲烷的联合喇曼散射

联合谱线的产生是一种受激喇曼过程。(1)式给出两种混合介质的联合谱线计算公式。

从表(1)中可看出,实验值和计算值基本吻合。当氢和甲烷的混合比改变时,联合喇曼谱线的级次出现几率也不相同。在混合比  $\text{H}_2:\text{CH}_4=0.83\sim 2.5$  时,可观测到丰富的联合喇曼谱线。甲烷较少时,联合谱线主要出现在短波区域,且级次较多;当甲烷增多时,联合谱线主要出现在长波区,级次减少。

与文献[1]的结论不同,在我们的实验中,10 atm 氢和 4 atm 甲烷混合时,甲烷本身的 SRS 谱线并没出现,但却观察到了联合谱线。这时由于甲烷的含量较少,没有达到最低压力阈值,因而产生不了 SRS 谱线。而此时氢的 SRS 谱线已产生,且具有良好的方向性,脉宽压窄,功率密度提高(达  $600 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ),可视为新的泵浦源直接激发混合气体中甲烷。这样尽管 532 nm 激光泵浦的甲烷 SRS 谱线没有出现,却可能产生氢和甲烷的联合喇曼谱线。反之,当甲烷增至 16 atm 以上时,氢的 SRS 谱线消失,却产生联合谱线  $3521 \text{ \AA}$ 。此时由于甲烷的增多压抑了氢的 SRS 谱线产生,而甲烷的 SRS 谱线同样具有较好的光束质量,也可直接激发混合气体中的氢气体,由此产生氢和甲烷的联合谱线。

### 3. 混合气体的 SRS 起伏效应

实验中明显观察到随着甲烷的增多,喇曼起伏现象加剧。即使在同一个混合比的条件下,谱线的产生也不相同,两种气体各自的 SRS 谱线及联合谱线的竞争十分明显。实验中还可观察到后向受激喇曼散射,其强度比前向散射弱,起伏现象与前向散射一致。引起 SRS 起伏的因素很多,外部原因主要是由泵浦光的起伏引起。并且氢和甲烷还将互相竞争,各自所获得的能量比单一介质时要低得多,泵浦能量的降低更加剧了喇曼的起伏。实验结果也说明了这一点,当泵浦激光的能量控制在  $25 \text{ mJ} \pm 1 \text{ mJ}$  时,喇曼起伏仍然十分明显。在机制上,主要是介质的量子噪声引起喇曼起伏。另外,在混合气体中,除了产生氢和甲烷各自的 SRS 谱线,还将产生两种介质的联合线,这里存在着泵浦光能量的分配以及谱线间的相互竞争。

### 4. 混合气体的 SRS 频移

当两种气体混合时,观察到氢和甲烷的 SRS 谱线发生了频移。除去仪器和实验误差,实验观测值和理论值约差  $10 \text{ \AA}$ 。在各种混合比的条件下,频移量的大小不一,表现了随机性。一般来说,当两种气体混合时,在低气压下基本没有相互作用;在高气压时,由于粒子数的增加,可能会有较微弱的相互作用。分子间相互作用的哈密顿量可以表示为:

$$\mathcal{H}' = bq_1q_2, \quad (3)$$

式中  $b$  为分子间相互作用系数,  $q_1$  和  $q_2$  为分子振动坐标,则混合体系的总哈密顿量为:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \mathcal{H}_{10} + \mathcal{H}_{20} + \mathcal{H}' \\ &= \left( a_1^\dagger a_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1 + \left( a_2^\dagger a_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_2 + bq_1q_2. \end{aligned} \quad (4)$$

把较弱的分子间相互作用看作微扰,经数学处理,得到体系的总能量为

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \sum_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \left[ \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{b^2}{4\omega_1^2\omega_2^2} \right] \hbar \omega_1 + \left[ \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) - \frac{b^2}{4\omega_1^2\omega_2^2} \right] \hbar \omega_2. \end{aligned} \quad (5)$$

由(5)式看出,由于两种分子间的相互作用,使得分子的振动能级发生移动,移动的大小与相互作用系数  $b$  有关,而  $b$  又直接依赖于气压。因而随着气压的变化,可以定性地看出混合气

体中的氢和甲烷的SRS谱线将发生频移。

参加本工作的还有李承祥、李昭临、车明瑜、曹洪如、陈永荣和殷保龙。

刘颂豪教授对本工作给予了热情地指导；蔡晓鸿、洪杰和邓玉妹等帮助了测量工作。在此特致谢忱。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] J. A. Duardo *et al.*; *J. Chem. Phys.* 1967, **46**, No. 9 (Sep), 3285~3291.
- [ 2 ] T. R. Loree *et al.*; *IEEE. J. Quantum Electron.*, 1979, **QE-15**, No. 5 (May), 337~342.
- [ 3 ] B. K. Gupta *et al.*; *Can. J. Phys.*, 1972, **50**, No. 15 (Aug), 1747~1755.
- [ 4 ] 崔益本等;《中国激光》,待发表。

## Stimulated Raman scattering in hydrogen and methane mixture

ZHAO ZHENSHENG, PAN ZHONGHAN, SHEN DELI, CUI YIBEN AND HU XUEJIN  
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 15 December 1986; revised 27 February 1987)

### Abstract

Stimulated Raman scattering effect in hydrogen and methane mixture is investigated, using the frequency-doubled output (532nm) of a Nd<sup>3+</sup>:YAG lasers as the pumping source. For different ratios of the mixture, both SRS lines and combinations ( $\tilde{\nu} \doteq \tilde{\nu}_P + \Delta m \tilde{\nu}_1(\text{H}_2) + n \Delta \tilde{\nu}_2(\text{CH}_4)$ ,  $m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are observed by an optical spectrum analyser (OSA WP-4); and shifts of SRS lines are found. It shows suppression and coupling between hydrogen and methane in the mixture. A preliminary explanation about the experimental results is discussed in the paper.

**Key Words:** Stimulated Raman scattering; Combination lines; Frequency shift.