文章编号：1000-5773(2013)04-0505-06

瞬态激光拉曼光谱测量系统及其在苯冲击压缩实验中的应用*

陈源福，刘福生，张宁超，赵北京，王军国，张明建，薛学东

（西南交通大学高压科学与技术实验室，四川成都 610031）

摘要：在气体炮加载实验平台上，搭建了一套瞬态激光拉曼光谱测量系统，并用于苯的冲击压缩瞬态拉曼光谱研究。实验中观测到，在 0.8～3.0 GPa 压力范围内苯的 C—H 伸缩振动峰(3061 cm^{-1})的频移随压力呈线性变化，其结果与其它文献报道吻合。实验表明，该测量系统稳定，可重复性好，为研究透明及半透明物质在动态加载实验中的微观结构变化提供了一种有效手段。

关键词：拉曼光谱；冲击压缩；苯；频移

中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

冲击压缩具有加载速率快、压力平衡时间短、样品温度变化迅速等特点，是研究材料动力学问题(如相变、冲击动力学行为等[1-2])的有效手段之一。在动态加载过程中，实时原位观测材料的微观结构变化非常重要，能够为研究者提供丰富的微观动力学信息。目前，应用于动态加载实验的几种主要实时原位测量技术有：光反射法[3]、光透射法[4-6]、VISAR[7]和光谱法[8-9]。其中，前 3 种测量技术只能间接地反映物质的宏观性质在冲击波作用下发生的变化，而不能从微观尺度上获得有关分子结构的信息。光谱技术不仅具有时间分辨能力，还可以在皮秒到纳秒的尺度上直接监测微观分子结构的变化，因此近年来备受关注。在国际上，拉曼光谱[10-11]、红外吸收光谱[12]、非线性相干反斯托克斯拉曼光谱[13-14]、荧光光谱[15]等光谱技术，已经成功应用于冲击加载条件下物质微观动力学研究。然而在国内，光谱技术在高压领域中的应用主要在静高压研究方面，拉曼光谱技术在动高压下的应用才刚刚起步。本文报道一套新搭建的可移动式瞬态拉曼光谱系统，利用该系统观测苯在冲击压缩下的拉曼光谱。

苯作为一种典型的环状类有机物，其分子结构与某些含能材料相似。苯在常压下有两个较强的拉曼特征峰，即 C═C 呼吸振动(992 cm^{-1})和 C—H 伸缩振动(3061 cm^{-1})[16]，它们对结构变化和相变都很敏感[17]。在静高压下，有关苯的研究较多，对其在高压下的分子结构变化及凝聚相变也有了比较多的认识[18-20]，但是对动态冲击高压下苯的拉曼光谱特性研究相对较少，目前仅见到 Kobayashi 等人[21]和 Root 等人[22]的相关报道。他们在 2.5～7.5 GPa 和 4～24 GPa 压缩条件下仅观察到苯的拉曼峰频移随压力呈线性变化，却没有获得苯发生结构相变或化学变化的直接证据。值得注意的是，一方面人们对苯在 2 GPa 附近冲击状态下是否发生液－固相变产生了兴趣[23]，另一方面在 2.5 GPa 动态加载

* **收稿日期**：2011-12-05；**修回日期**：2012-03-22

基金项目：国家自然科学基金(10874141，10974160)

作者简介：陈源福(1985－)，男，硕士研究生，主要从事冲击加载拉曼光谱研究. E-mail：cyfu2006@163.com

通讯作者：刘福生(1966－)，男，博士，研究员，博士生导师，主要从事高压凝聚态物理、原子与分子物理以及冲击波技术研究. E-mail：fusheng_l@sohu.com

下有关苯的 C—H 伸缩振动峰(3 061 cm^{-1})的实验数据很少。针对上述问题,本研究选择苯的 C—H 伸缩振动(3 061 cm^{-1}),对其进行动态加载下的实时在线观测。

2 实验原理与方法

图 1 为实验装置示意图。弹丸由一级轻气炮发射,其速度由安装在炮口处的电磁感应装置测量[24]。飞片和基板的材料均为 304 不锈钢,几何尺寸分别为∅30 mm×12 mm 和∅40 mm×2 mm,表面均经过精密的抛光处理。窗口材料为石英玻璃,尺寸为∅35 mm×6 mm。安装在基板平面的两根电探针用于输出电脉冲触发信号,通过延时器设置脉冲激光的出光时刻,同时控制 Nd:YAG 激光器(波长 532 nm,脉宽 10 ns,脉冲能量 50～100 mJ)及光谱测试系统。整个测试系统集成在一个可移动的光学平台上,实验时平台与气炮靶室之间通过观察窗口对接。激光经反射后直接入射到样品的中心区域,光斑直径小于 9 mm。通过调节光学反射镜,使入射激光经基板抛光面原路反射回来,以保证激光正入射样品腔,且反射激光几乎不直接进入收集光纤中,避免干扰甚至覆盖拉曼信号。在 45°方向用光纤束直接收集散射光,保证被观测区域在样品中心,并尽量提高散射光的收集效率。散射光由光纤经过透镜组聚焦、滤光、再聚焦,然后由光纤收集进入光谱仪。光谱仪的光栅刻线密度为 1 200 条/毫米,光谱峰位的不确定度约为±5 cm^{-1}。在光谱仪出口端,光信号由像增强器放大后,由 CCD(Charge-Coupled Device)探测器记录。在实验中,激光器响应时间与光信号传输到达 ICCD(Intensified Charge-Coupled Device)所需的时间约 150 ns。鉴于施加到样品的冲击压力较低,冲击波在样品中引起的发光背景可以忽略,并且在 3 061 cm^{-1}拉曼峰附近由 532 nm 强脉冲激光引起的荧光背景也很弱。在杂散光和荧光背景比拉曼信号弱得多的条件下,采用一个脉冲信号同时触发像增强器和激光器 Q 开关,并选择像增强器门宽为 200 ns,以确保 ICCD 快门与拉曼信号同步。在这种同步方式下,实验获得了具有较好信噪比的瞬态拉曼光谱信号。

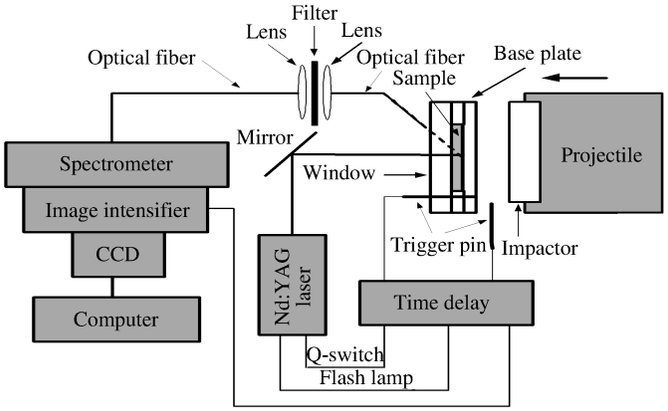


图 1 冲击压缩实验激光拉曼光谱测量系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser Raman system for shock compression experiment

苯在室温常压下有两个较强的拉曼特征峰,即 C═C 呼吸振动(992 cm^{-1})和 C—H 伸缩振动(3 061 cm^{-1})。本实验以 3 000 cm^{-1}为中心波长,对苯的 C—H 伸缩振动(3 061 cm^{-1})进行详细监测。样品苯为光谱纯(质量分数为 99.6%)。实验时,将苯夹在不锈钢基板和石英玻璃窗口之间,厚度为 1～2 mm。由于苯的冲击阻抗低于基板和窗口材料,借助冲击波在基板和窗口之间的来回反射,可以实现样品的多次冲击加载,样品终态的平衡压力将伴随多次冲击加载而逐次升高[25-26]。具体过程为:当飞片与基板正碰撞时,产生的冲击波透过基板向样品内传播;当冲击波到达样品与石英窗口界面时,在界面处出现一列向前的透射波和一列向后传播的反射波(压缩波),该反射波对样品进行第 2 次冲击压缩;当反射波到达样品与基板(340 不锈钢)界面时,同样会反射一列压缩波,对样品进行第 3 次冲击压缩……

这样冲击波在基板与窗口之间来回反射,使样品先后受到多次冲击压缩。由阻抗匹配方法[27],可计算得到样品中的加载压力。计算中采用的有关材料的 Hugoniot 参数如表 1 所示,其中 ρ_0 为密度,C_0、λ 为 Hugoniot 参数。

表 1　不锈钢、苯及石英的冲击 Hugoniot 参数

Table 1　Hugoniot parameters of stainless steel, benzene and quartz

Material	ρ_0/(g/cm^3)	C_0/(km/s)	λ	Ref.
Stainless steel 304	7.896	4.58	1.49	[28]
Benzene ($p<1.5$ GPa)	0.875	1.31	2.238	[29]
Benzene ($p\geqslant1.5$ GPa)	0.875	1.50	1.67	[21]
Quartz	2.203	5.99		[30]

3　实验结果与分析

图 2 为苯的典型拉曼光谱实验测量信号。为了更直观地比较苯的拉曼光谱在冲击前、后的变化,将冲击前的拉曼信号强度按比例缩小,使冲击压缩前、后的信号强度相当。对比冲击前、后苯的拉曼光谱后发现,C—H 伸缩振动峰(3 061 cm^{-1})发生了明显频移,并且随压力的增加,伸缩振动峰向高频移动,峰宽增大。这种变化趋势是合理的,因为压力的增加使原子间的键长变短,分子间的相互作用增强。该现象与理论预言和其它实验结果一致。

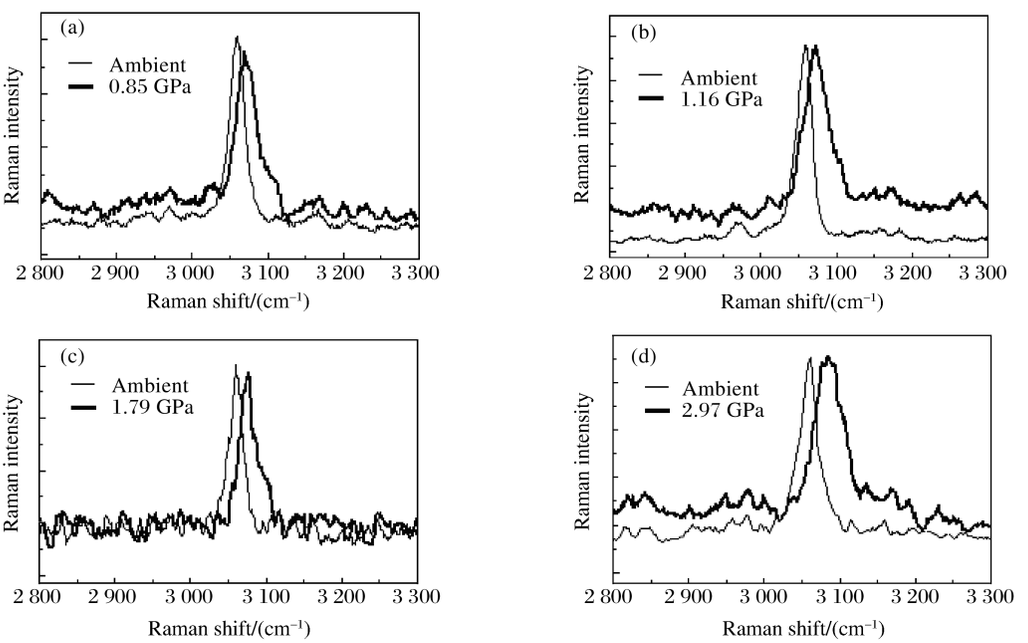


图 2　苯在不同压力下的拉曼光谱

Fig. 2　Raman spectra of benzene under different pressures

苯样品在受到多次冲击压缩过程中,压力分布通常是不均匀的。当冲击波阵面处于基板后表面和窗口前表面之间时,波阵面将样品分为两个区域,每个区域内的压力是均匀的,冲击波运动方向的后方区域的压力比前方区域压力高。只有当冲击波到达基板表面或窗口表面时,整个区域的样品才处于均匀压力状态。在多次冲击过程中,样品各部分的压力演化历史可以依次借助冲击阻抗匹配方法计算[27],计算结果列于表 2,其中 d 为苯样品厚度,v 为飞片速度,t 为冲击时间,p 为冲击压力,上标 a 对应的数据代表拉曼光谱的观测压力,上标 b 对应的数据代表观测压力下测得的拉曼频移。为了获得冲击压力与瞬态拉曼光谱之间的关系,必须将拉曼光谱的采集时间准确控制在冲击波到达基板或窗口时

刻。否则，来自冲击波阵面前、后区域样品的拉曼散射信号叠加在一起，会使信号分析变得比较复杂[31]。Hemmi 等人[11]和 Kobayashi 等人[21]在研究拉曼光谱随时间的变化时也采取这种方法。在实验 Exp. 110708 和 Exp. 110719 中，根据表 2 列出的多次冲击时间数据，控制 Q 开关的触发时间，将激光脉冲进入样品的时刻设置在冲击波第 1 次到达窗口的时刻，使拉曼散射光基本来自冲击压缩部分，而未冲击部分的贡献则降到最小。在实验 Exp. 110802 和 Exp. 111017 中，拉曼光谱的采集时间设置在第 2 次冲击过程结束的时刻，即从窗口表面反射的压缩波到达基板时刻，拉曼散射光主要来自处于第 2 次冲击加载状态的样品。考虑到实验测得的拉曼谱中拉曼峰都具有对称特征(见图 2)，没有峰叠加的明显迹象，因此本研究未进行双峰分解。

表 2 样品苯的实验数据

Table 2 The experimental data for benzene

Exp. No.	v/(m/s)	d/(mm)	t/(ns)			p/(GPa)			Raman shift /(cm^{-1})
			1st shock	2nd shock	3rd shock	1st shock	2nd shock	3rd shock	
Exp. 110708	515	1.775	843	424	287	0.85[a]	1.96	3.31	10[b]
Exp. 110719	658	1.675	731	384	270	1.16[a]	2.63	4.30	12[b]
Exp. 110802	503	1.468	727	398	291	0.79	1.97[a]	2.93	18[b]
Exp. 111017	715	1.454	609	315	219	1.31	2.97[a]	4.85	26[b]

Note: Superscript lowercase letters a and b represent shock pressure for Raman measurement and Raman shift at the observed pressure respectively.

图 3 为苯的 C—H 伸缩振动(3061 cm^{-1})的拉曼频移随压力的变化关系，其中在 0.8～3.0 GPa 压力范围内本实验获得了 4 个数据点。可以看出，拉曼频移随压力的变化呈线性关系，与 Kobayashi 等人[21]及 Root 等人[22]在较高压力下得到的结果一致，并且若将本实验得到的数据点按线性外推，得到的结果也与他们的实验结果相吻合。

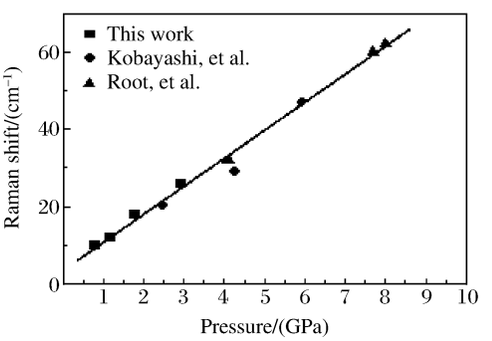


图 3 拉曼频移与冲击压力的关系

Fig. 3 Raman frequency shift versus shock pressure

但在 0.8～3.0 GPa 压力范围内，未分辨出拉曼峰的劈裂和新峰产生，而在静压下这些现象可作为苯发生液－固相变的证据。程小理等人[23]用光透射法观测苯的液－固相变时发现，苯在受到第 2 次冲击加载时，其光透射率才开始降低，并在受到第 3 次冲击压缩时透光率发生明显下降。在本实验所观察的二次冲击压缩(压力为 2.97 GPa)中，苯的拉曼峰在尖峰处出现变宽现象。由于数据点较少，目前还不能判定该状态下苯是否发生了液－固相变。我们将在今后的研究中对苯在动态加载下的二次冲击、三次冲击、四次冲击进行详细研究。若使用更高的光谱分辨率，提高散射光的收集效率，不排除观察到拉曼峰的劈裂和新峰产生的可能性。

4 结 论

在气体炮加载实验平台上搭建了一套瞬态激光拉曼光谱测量系统，并将其应用于苯的冲击瞬态拉曼光谱研究。实验表明，该测量系统具有较好的稳定性和重复性，能够对物质在动态加载下的结构变化进行实时原位监测，从而直接得到微观结构变化信息，为研究微观分子动力学问题提供有效手段。苯在 0.8～3.0 GPa 压力范围内，C—H 伸缩振动(3061 cm^{-1})的拉曼频移随压力呈线性变化，没有发现相变或化学变化的证据，支持了 Kobayashi 及 Root 等人的研究结果。

References:

[1] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, et al. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves [J]. Science, 2002, 296(5573): 1681-1684.

[2] Bancroft D, Peterson E L, Minshall S. Polymorphism of iron at high pressure [J]. J Appl Phys, 1956, 27(3): 291-298.

[3] Walsh J M, Rice M H. Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves [J]. J Chem Phys, 1957, 26(4): 815-823.

[4] Dolan D H, Gupta Y M. Time-dependent freezing of water under dynamic compression [J]. Chem Phys Lett, 2003, 374(5/6): 608-612.

[5] Li Y H, Liu F S, Cheng X L, et al. Technique for measuring transmittance of optical windows under dynamic loading and its application [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(6): 467-471. (in Chinese)
李永宏, 刘福生, 程小理, 等. 气炮加载实验中光学窗口透射率测量技术及其应用 [J]. 高压物理学报, 2010, 24(6): 467-471.

[6] Duvall G E, Ogilvie K M, Wilson R, et al. Optical spectroscopy in a shocked liquid [J]. Nature, 1982, 296: 846-847.

[7] Bastea M, Bastea S, Becker R. High pressure phase transformation in iron under fast compression [J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(24): 241911.

[8] Pakoulev A, Wang Z, Dlott D D. Vibrational relaxation and spectral evolution following ultrafast OH stretch excitation of water [J]. Chem Phys lett, 2003, 371(5/6): 594-600.

[9] Thiery M M, Leger J. High pressure solid phases of benzene. Ⅰ. Raman and X-ray studies of C_6H_6 at 294 K up to 25 GPa [J]. J Chem Phys, 1988, 89(7): 4255-4271.

[10] Schmidt S C, Moore D S, Schiferl D, et al. Backward stimulated Raman scattering in shock-compressed benzene [J]. Phys Rev Lett, 1983, 50(9): 661-664.

[11] Hemmi N, Zimmerman K A, Dreger Z A, et al. High spectral resolution, real-time, Raman spectroscopy in shock compression experiments [J]. Rev Sci Instrum, 2011, 82(8): 083109.

[12] Adams D M, Appleby R. Vibrational spectroscopy at very high pressures. Part 16. A Raman and infrared study of mercury (Ⅱ) bromide [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1977, 16: 1535-1539.

[13] Matsuda A, Kondo K, Nakamura K G. Nanosecond rapid freezing of liquid benzene under shock compression studied by time-resolved coherent anti-Stokes Raman spectroscopy [J]. J Chem Phys, 2006, 124(5): 054501.

[14] Matsuda A, Kondo K, Nakamura K G. Nanosecond time-resolved stimulated Raman spectra of benzene under shock compression up to 4.2 GPa: Observation of liquid-solid phase transition [J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(12): 1614-1616.

[15] Huston A L, Justus B L, Campillo A J. Spectral shifts in the fluorescence spectrum of anthracene under the influence of laser driven shock compression [J]. Chem Phys Lett, 1985, 118(3): 267-270.

[16] Root S, Gupta Y M. Optical spectroscopy and imaging of liquid benzene multiply shocked to 13 GPa [J]. Chem Phys Lett, 2007, 442(4/5/6): 293-297.

[17] Cansell F, Fabre D, Petitet J. Phase transitions and chemical transformations of benzene up to 550 ℃ and 30 GPa [J]. J Chem Phys, 1993, 99(10): 7300-7304.

[18] Piermarini G J, Mighell A D, Weir C E, et al. Crystal structure of benzene Ⅱ at 25 kilobars [J]. Science, 1969, 165(3899): 1250-1255.

[19] Block S, Weir C E, Piermarini G J. Polymorphism in benzene, naphthalene, and anthracene at high pressure [J]. Science, 1970, 169(3945): 586-587.

[20] Ciabini L, Gorelli F A, Santoro M, et al. High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene [J]. Phys Rev B, 2005, 72(9): 094108.

[21] Kobayashi T, Sekine T. *In situ* Raman spectroscopy of shock-compressed benzene and its derivatives [J]. Phys Rev B, 2000, 62(9): 5281-5284.

[22] Root S, Gupta Y M. Chemical changes in liquid benzene multiply shock compressed to 25 GPa [J]. J Phys Chem A,

2009,113(7):1268-1277.

[23] Cheng X L,Liu F S,Li Y H,et al. Solidification transformation of benzene under quasi-isentropic compression [J]. Acta Physica Sinica,2011,60(9):91-94. (in Chinese)
程小理,刘福生,李永宏,等. 冲击加载过程中苯的液－固相转变 [J]. 物理学报,2011,60(9):91-94.

[24] Shi S C,Chen P S,Huang Y. Velocity measurement of magnet induced system for projectile [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1991,5(3):205-214. (in Chinese)
施尚春,陈攀森,黄 跃. 高速弹丸的磁感应测速方法 [J]. 高压物理学报,1991,5(3):205-214.

[25] Pangilinan G I,Gupta Y M. Use of time-resolved Raman scattering to determine temperatures in shocked carbon tetrachloride [J]. J Appl Phys,1997,81(10):6662-6669.

[26] Zheng X P,Liu F S,Zhang M J,et al. Multi-shock Hugoniot equation of state of liquid carbon monoxide measured by an optical analysis technique [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(4):419-424. (in Chinese)
郑雪萍,刘福生,张明建,等. 利用光分析方法测量液态 CO 多次冲击 Hugoniot 状态方程 [J]. 高压物理学报,2008,22(4):419-424.

[27] Zhang M J,Liu F S,Tian C L,et al. Multi-shock compression of dense hydrogen-helium mixture beyond 100 GPa [J]. Chin Phys Lett,2006,23(8):2190-2193.

[28] Marsh S. LASL Shock Hugoniot Data [M]. Berkeley,USA:University of California Press,1980.

[29] Lysne P C. Nonlinear $U(u)$ Hugoniots of liquids at low pressures [J]. J Chem Phys,1972,57(1):492-494.

[30] Li Y H. Research on crystallization of water induced by fused quartz under shock compression [D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University,2011:50-52. (in Chinese)
李永宏. 冲击加载过程中石英诱导水的晶化效应研究 [D]. 成都:西南交通大学,2011:50-52.

[31] Wang Z,Pakoulev A,Pang Y,et al. Vibrational substructure in the OH stretching transition of water and HOD [J]. J Phys Chem A,2004,108(42):9054-9063.

Measurement System of Transient Raman Spectroscopy and Its Application to Benzene under Shock Compression

CHEN Yuan-Fu,LIU Fu-Sheng,ZHANG Ning-Chao,ZHAO Bei-Jing,
WANG Jun-Guo,ZHANG Ming-Jian,XUE Xue-Dong

(*Laboratory of High Pressure Science and Technology,*
Southwest Jiaotong University,Chengdu 610031,*China*)

Abstract:A new measurement system for transient Raman spectroscopy under gas-gun loading and the Raman spectra of shocked benzene have been reported in this paper. The experimental results show that the Raman shifts of C－H stretching mode (3 061 cm^{-1}) are linearly dependent of shock pressure between 0.8 GPa and 3 GPa. The extrapolation of the present results agrees well with the published experimental data. It shows that the new measurement system has good stability and repeatability,and it is an effective method to study the structural changes at the molecular level of transparent and semi-transparent materials under dynamic loading conditions.

Key words:Raman spectroscopy;shock compression;benzene;Raman shift