

近三相点氮分子固体的低温红外吸收特性研究

曹山 刘江平 黎军 王凯 林伟 雷海乐

Infrared absorption characteristics of solid nitrogen at near-triple point temperatures

Cao Shan Liu Jiang-Ping Li Jun Wang Kai Lin Wei Lei Hai-Le

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 073301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.073301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.073301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

可调谐二极管激光吸收光谱测量真空环境下气体温度的理论与实验研究

Theoretical and experimental study of measuring gas temperature in vacuum environment using tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2014, 63(8): 083301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083301>

基于可调谐半导体激光吸收光谱的酒精蒸汽检测方法

Ethanol vapor measurement based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2014, 63(4): 043301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.043301>

低温下氘分子红外吸收特性研究

Infrared absorption of deuterium molecules at low temperature

物理学报.2014, 63(2): 023301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023301>

近三相点温度低温固体氘的红外吸收谱

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

物理学报.2013, 62(16): 163301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.163301>

基于人工复合材料的太赫兹波双波段滤波

Direct fabrication of terahertz dual-band resonator

物理学报.2011, 60(9): 093301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.093301>

近三相点氮分子固体的低温红外吸收特性研究

曹山¹⁾²⁾ 刘江平²⁾ 黎军²⁾ 王凯²⁾ 林伟²⁾ 雷海乐^{2)†}

1)(西南科技大学, 材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

2)(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2014年10月6日收到; 2014年11月1日收到修改稿)

利用自主研制的低温液体/固体制备系统制备出了均匀、透光性好的氮分子固体冰层, 测量了其近三相点的红外吸收谱, 在频率 2222—2439 cm^{-1} 处观察到了一个宽的吸收带, 且最强峰位位于 2288 cm^{-1} . 基于非谐振子模型计算了氮分子的振动频率, 解释了实验中得到的固体中氮分子的红外吸收带主要由氮分子的基频振动及基频振动与转动耦合引起.

关键词: 低温, 氮分子固体, 红外吸收谱, 振动频率

PACS: 33.20.Ea, 31.70.Ks, 07.20.Mc

DOI: 10.7498/aps.64.073301

1 引言

氮是地球大气中含量最多的单质分子气体. 由于它的三键的稳定性及其低原子数计算的简单性, 使之成为了一个典型的分子体系^[1]. 对氮分子固体的研究可以验证固体物理基本理论, 并探寻新的凝聚态现象和机理, 为其进一步的实际应用提供参考. 常压气态氮分子是无红外活性的. 早期的研究^[2,3]表明: 在高压或低温下分子间的碰撞可以诱导氮分子的红外活性. 液态时, 氮的密度增大, 分子间作用力随之增大, 这将诱导氮分子电偶极矩发生瞬时变化而使其具有红外活性; 固态时主要是电四极矩的作用使同核双原子的氮分子也表现出红外活性^[4]. 国外大都在电场诱导、高压低温条件下进行氮分子的红外吸收谱^[5-7]、氮分子晶体结构、热力学性质等方面的研究等^[8-13]. Crawford等^[14]首次观察到氮分子的最强红外吸收带波数位于 2331 cm^{-1} . Courtois等^[15]又在 160 kV/cm 电场的诱导下观察到了同样的吸收带. Tryka^[16]对 35—60 K 温度下氮分子固体 (β 相) 的红外吸收谱进行了研究, 他通过对不同温度下氮分子固体的基频区和泛频区红外吸收谱的测量后发现: β 相中的

基频和第一泛频区域的吸收峰位都与温度有关, 且当发生 β 相向 α 相转变时, 泛频吸收带的形状有很大的变化. 在国内, 仅有少量同核双原子分子红外吸收谱的报道, 主要是氢及其同位素氘的红外吸收特性研究^[17-19]. 毕鹏等^[17]测得了液氢的红外吸收谱, 并用非谐振理论解释了实验结果; 他们还提出可以采用红外加热的方法获得表面光滑、透光性好的低温分子固体样品, 并在实验上测得了固体氘分子的红外吸收谱, 理论上利用非谐振理论及第一性原理预测了红外吸收峰的位置, 确定了固体氘中的基本跃迁模式. 但是到目前为止尚未见到国内有关氮分子红外吸收的相关报道. 相比于国外在高压下研究氮分子的红外吸收光谱, 本文先将氮分子由气相冷凝成液相, 而后将温度降至氮的三相点以下, 使液相氮分子经固化形成氮分子固体, 最后原位测量其红外吸收谱. 在三相点 (63.15 K^[20]) 附近, 氮分子固体为密排六方的 β 相结构^[10]. 我们首先利用自主研制的低温液体/固体制备系统制备出均匀、透光性好的氮分子固体, 然后原位对氮分子固体的红外吸收谱进行测量, 并基于非谐振子模型理论计算了氮分子的振动和转动频率, 很好地解释了实验结果.

† 通信作者. E-mail: hailelei@caep.ac.cn

2 实 验

本实验在自主研制的低温液体/固体制备系统上进行. 低温液体/固体制备系统主要由低温制冷子系统、充气子系统、真空子系统、温度测量与控制子系统、样品室、光学成像子系统、红外吸收测量子系统组成. 红外吸收测量子系统由硅碳棒红外光源、单色仪、斩波器、HgCdTe 红外探测器、锁相放大器、数据采集处理单元等组成. 实验装置和实验方法的更多细节见文献 [17—19, 21].

实验中, 首先将温度由常温降至 65 K, 略高于氮的三相点温度. 然后, 通过一微管(内径 0.5 mm) 以 0.2 mL/min 的速率向一圆柱形样品室($\Phi 1.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 两端面用石英玻璃密封) 内充入氮气分子. 实验发现: 一旦样品室内的气压高于氮分子的饱和蒸汽压 (65 K 时约为 17.41 kPa [22]),

氮分子将在样品室内形成液体 [23]. 待样品室内完全形成液氮后, 继续缓慢降温至 62 K, 液氮逐渐固化形成氮分子固体. 为了使氮分子固体均匀分布, 降低其表面粗糙度, 我们反复在 58.5—61.3 K 温度范围内升降温 5—6 次, 升降温速率均为 0.1 K/min. 事实上, 我们发现每经过一次降温-升温循环后, 氮分子固体的均匀性、透光性都得到了改善, 我们由此进行了多次这样的循环得到了结晶性、均匀性、表面光洁度好的氮分子固体冰层.

实验过程中, 利用背光-阴影成像技术 [24] 实时原位观察固体氮冰层的均化程度. 图 1 为其中一次降温-升温过程中样品室内氮分子结晶生长变化的光学图像; 在降温过程中, 固体氮中逐渐出现类似于气泡状的瑕疵, 待温度降到 58.5 K 时升温, 在该过程中, 这些气泡状瑕疵向充气孔方向移动, 最后与气孔连通并逐渐消失, 此即为一个循环过程.

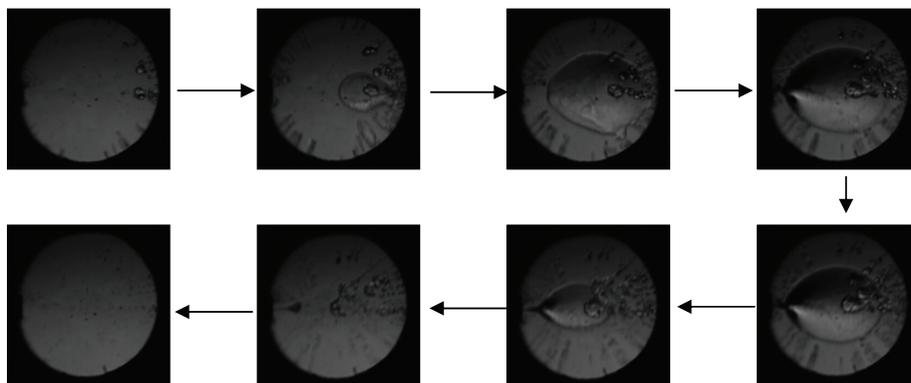


图 1 一次降温-升温循环中固体氮冰层的变化图像

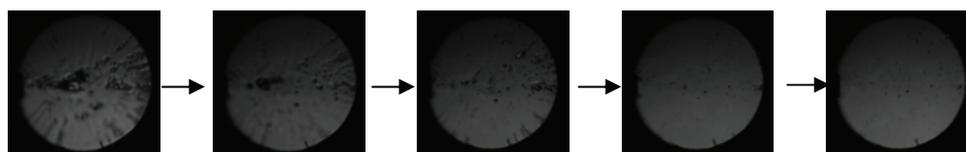


图 2 每次温度循环后的固体氮背光-阴影图像 (61.3 K)

我们取每次升温后在 61.3 K 氮分子固体的图像, 以示出每次循环后的效果, 如图 2 所示. 从图中可以看到, 经过温度循环处理后, 氮冰层逐渐变得均匀、光滑.

在获得均匀和表面光滑的氮分子固体冰层后, 测量其红外吸收谱, 测量红外吸收谱的具体方法, 参见文献 [18]. 为提高信噪比, 降低测量误差, 共测量 5 次, 并对 5 次测量取平均值, 所得结果如图 3 所示. 从图中可以看到一个宽的吸收带 (2222—2439 cm^{-1}), 最强峰位位于 2288 cm^{-1} 处, 对应波长为 4370 nm.

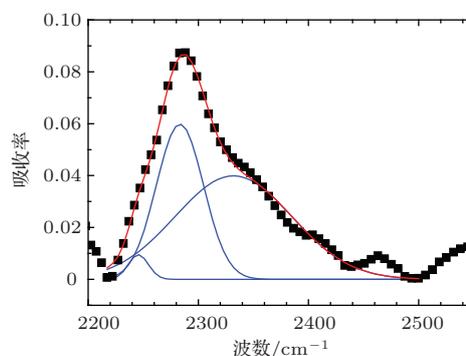


图 3 固体氮的红外吸收谱 (61.3 K) (方块代表实验值, 曲线为 Gaussian 拟合值)

3 氮分子的振动、转动频率及结果讨论

红外吸收谱主要反映的是分子的振动特性, 可以通过双原子分子振转理论来计算分子的振动、转动频率, 以预测红外吸收峰的位置. 利用非谐振子模型, 氮分子的振动光谱项^[25]为

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \omega_e, \quad (1)$$

式中, v 为振动量子数, ω_e 和 $\chi_e \omega_e$ 为氮分子的振动光谱常数, 其中, χ_e 为非谐性常数, 氮分子在基态的光谱常数 ω_e 和 $\chi_e \omega_e$ 的值^[26] 分别为 2358.57 cm^{-1} 和 14.32 cm^{-1} , 则当氮分子振动能级从 v 跃迁到 $v+1$ 时, 分子所吸收的光子的频率为

$$\nu(v) = G(v+1) - G(v)$$

表1 计算的氮分子振动频率, $G(v+1) - G(v)/\text{cm}^{-1}$

v	0	1	2	3	4	5
$G(v+1) - G(v)$	2329.93	2301.29	2272.65	2244.01	2215.37	2186.73

表2 计算的氮分子转动频率/ cm^{-1}

v/J	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$
$v = 0$	3.98	11.94	23.87	39.78

从表1中可以看到, 计算得出的氮分子的基频振动频率为 2329.93 cm^{-1} , 这与以前观察到的吸收带 2331 cm^{-1} 符合很好^[14,15]. 将我们的实验测得的红外谱与表1结合起来可以发现: 实验测得的红外吸收峰频率似乎包含了氮分子的三个振动能级 $v = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ 跃迁叠加. 我们对该峰进行三峰 Gaussian 分解拟合, 以便进行进一步分析. 分解得到了三个吸收峰(如图3所示), 分别位于 $2247 \text{ cm}^{-1}, 2283 \text{ cm}^{-1}$ 和 2336 cm^{-1} 处. 从图中还可以看出, 三个吸收峰的强度大小顺序为 2283 cm^{-1} 处最强, 2336 cm^{-1} 处次之, 2247 cm^{-1} 处最弱.

在我们的低温条件下, 绝大多数固体氮分子处于基态, 分子振动能级从基态到第一激发态的跃迁概率最大, 出于这一考虑, 我们认为分解得到的最强吸收峰对应的频率 2283 cm^{-1} 为氮分子的基频振动 $Q_1(0)$ 频率, 即振动能级跃迁为 $v = 0 \rightarrow 1$. 该频率与理论结果相差 46.93 cm^{-1} , 误差约为2%.

$$= \omega_e - 2(v+1)x_e \omega_e. \quad (2)$$

对于氮分子的转动频率, 可以由下式得到:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2, \quad (3)$$

式中, J 为转动量子数, $D_v = D_e$, D_e 为转动光谱常数, 值为 $5.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, B_v 是与分子的振动状态有关的物理量, 由下式给出:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (4)$$

其中 B_e, α_e 为转动光谱常数, 它们的值^[26] 分别为 1.9982 cm^{-1} 和 0.0173 cm^{-1} . 由于分子的振动状态对其转动频率的影响很小, 且在我们的低温条件下, 氮分子一般处于基态, 因此, 我们仅计算了 $\nu = 0$ 时氮分子的转动频率. 根据(2)–(4)式, 得到氮分子的振动、转动频率分别如表1和表2所示.

由于分子在振动能级跃迁的过程中总会伴随转动能级跃迁, 且分子的纯转动能级跃迁能量较小, 一般出现在远红外区和微波区, 即出现在中红外区的概率较小. 另外, 在低温条件下, 分子的转动能量几乎全部处于最低状态, 且 $\Delta J = 1$ 的转动能级跃迁被禁止, $J = 0 \rightarrow 2$ 的转动能级跃迁概率最大, 从表2中可知, 该频率为 11.94 cm^{-1} . 我们分析认为实验测得的次强峰 (2336 cm^{-1}) 是由氮分子的基频振动与转动耦合引起的, 即 $Q_1(0) + S_0(0)$, 其理论计算频率为 2341.97 cm^{-1} , 与我们的实验结果非常接近. 由于处于高振动能级的分子较少, 从高能级跃迁的概率也小, 我们将最弱的吸收峰 (2247 cm^{-1}) 归因于振动能级 $v = 1 \rightarrow 2$ 的跃迁. 从以上分析可以知道, 我们的实验结果中, 高能级的振动能级跃迁概率较小, 而以氮分子的基频振动跃迁模式及基频振动与转动耦合跃迁模式为主. 实验结果与理论计算有一些误差, 我们认为一个主要原因是此处的理论值为仅考虑理想的孤立氮分子的振动时计算出来的, 其中, 我们所用到的非谐振模型在导出的过程中所使用的势函数仅是孤立单个氮分子中两个原子核之间的相互作用势, 未考虑氮分子所处实际环境(结晶状态)的影响, 而事实上, 实验中的氮分子是处于结晶状态的, 即其不是一个孤立

的氮分子,其周围的氮分子必然会对其振动频率造成一定的影响:相比于孤立氮分子的振动频率,固相中氮分子的振动频率应该更低,即发生红移.由于集体效应,氮分子固体声子能隙变得更窄,相应的,振动频率也有所降低,对于这一问题,还有待进一步的研究.

4 结 论

采用非谐振子模型计算了氮分子的振动频率和转动频率,其基频振动频率为 2329.93 cm^{-1} .利用自主研制的低温冷液体/固体制备系统制备出了均匀、透光性好的固体氮冰层,测量了 β 相氮分子固体的红外吸收谱,在频率 $2222\text{--}2439\text{ cm}^{-1}$ 处观察到了一个宽的吸收带,且最强峰位位于 2288 cm^{-1} .将理论计算与实验结果相结合,我们将固体中氮分子的红外吸收带主要归因于氮分子的基频振动及基频振动与转动耦合.在后续理论和实验研究中,我们将分析晶体结构对氮分子固体红外吸收特性的影响.

参考文献

- [1] McCluskey M D, Zhuravlev K K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1607
- [2] Sheng D T, Ewing G E 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 5425
- [3] Manzanares C I, Muñoz A, Hidalgo D 1984 *Chem. Phys.* **87** 363
- [4] Herzberg G 1938 *Astrophys. J.* **87** 428
- [5] Gebbie H A, Stone N W B, Williams D 1963 *Mol. Phys.* **6** 215
- [6] Reddy S P, Cho C W 1965 *Can. J. Phys.* **43** 2331
- [7] Dressler K 1962 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **4** 683
- [8] Brooker H R, Haigh P J, Scott T A 1961 *Phys. Rev.* **123** 2143
- [9] Fuller G H 1976 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** 835
- [10] Scott T A 1976 *Phys. Rep.* **27** 89
- [11] Venables J A, English C A 1974 *Acta Crystallogr. B* **30** 929
- [12] Bolz L H, Boyd M E, Mauer F A, Peiser H S 1959 *Acta Crystallogr.* **12** 247
- [13] Jordan T H, Smith H W, Streib W E, Lipscomb W N 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 756
- [14] Crawford M F, Welsh H L, Locke J L 1949 *Phys. Rev.* **75** 1607
- [15] Courtois D, Jouve P 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **55** 18
- [16] Tryka K A 1995 *Icarus.* **166** 409
- [17] Bi P, Liu Y Q, Tang Y J, Yang X D, Lei H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7531 (in Chinese) [毕鹏, 刘元琼, 唐永建, 杨向东, 雷海乐 2010 物理学报 **59** 7531]
- [18] Liu J P, Bi P, Lei H L, Li J, Wei J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 163301 (in Chinese) [刘江平, 毕鹏, 雷海乐, 黎军, 韦建军 2013 物理学报 **62** 163301]
- [19] 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
- [20] Giaque W F, Clayton J O 1933 *J. Amer. Chem. Soc.* **55** 4875
- [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] Nowak P, Kleinrahm R, Wagner W 1997 *J. Chem. Thermodyn.* **29** 1157
- [23] Lei H L, Li J, Tang Y J, Liu Y Q 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 033103
- [24] Wang K, Lin W, Liu Y Q, Xie D, Li J, Ma K Q, Tang Y J, Lei H L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 195204 (in Chinese) [王凯, 林伟, 刘元琼, 谢端, 黎军, 马坤全, 唐永建, 雷海乐 2012 物理学报 **61** 195204]
- [25] Xu G X, Wang X Y 2010 *Structure of Substance* (2nd ED.) (Beijing: Science Press) p441 (in Chinese) [徐光宪, 王祥云 2010 物质结构(第二版)(北京: 科学出版社)第441页]
- [26] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV) (New York: Van Reinhold Press) p420

Infrared absorption characteristics of solid nitrogen at near-triple point temperatures

Cao Shan¹⁾²⁾ Liu Jiang-Ping²⁾ Li Jun²⁾ Wang Kai²⁾ Lin Wei²⁾ Lei Hai-Le^{2)†}

1) (*Department of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

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

(Received 6 October 2014; revised manuscript received 1 November 2014)

Abstract

The smooth, uniform, and transparent solid nitrogen-molecular film was grown by applying the slow thermal cycles near the triple-point temperature to the growth process in our home-made liquid/solid preparation apparatus. The infrared absorption spectra of solid nitrogen at near-triple point temperature are measured by the infrared spectroscopy system. A broad absorption band can be observed from 2222 to 2439 cm^{-1} with the strongest peak at 2288 cm^{-1} . This has been well explained theoretically on the basis of the ground-state vibration and the coupling between the ground-state vibration and rotation at low temperatures within the framework of anharmonic approximation.

Keywords: low temperature, nitrogen, infrared absorption, vibration

PACS: 33.20.Ea, 31.70.Ks, 07.20.Mc

DOI: [10.7498/aps.64.073301](https://doi.org/10.7498/aps.64.073301)

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