

# 红外激光引起 $\text{BCl}_3$ 可见荧光的激发频率特性

蒋义枫 黄南堂 朱 彤 栾松岩 卢忠章 徐积仁

(中国科学院物理研究所)

1980年7月14日收到

分子在强红外场中的高振动激发,是激光化学及激光分离同位素的重要问题,通过碰撞的能量交换,可以使分子分解发出可见荧光<sup>[1,2]</sup>. 依赖激光与分子弛豫参数之间的相对选择,表现的激发机制是不同的<sup>[3]</sup>. 用可调频率激光,共振或近共振地激发分子,出现的非线性激发特性是一个引人注意的问题. 因为,正确选择激发频率,对红外多光子分离同位素,探索激光控制化学反应都是直接相关的. 倘若不考虑激发频率效应,分子分解荧光近似用折断简谐振子处理,原则上可用完全共振激发解决  $\text{BCl}_3$  可见荧光动力学<sup>[4]</sup>. 若考虑到实际分子的振动非谐性,选择最佳的激发频率,以实现振、转能级补偿,则存在最佳输入频率通道. 实验表明,红外多光子激发  $\text{SF}_6$  的频率,偏离基态吸收的极大值红移  $\sim 5 \text{ 厘米}^{-1}$ ,有最佳的分解值,与三级振、转补偿模型是一致的<sup>[5]</sup>. 但是,在  $\text{BCl}_3$  的红外多光子分离硼同位素的实验中,观察到最大离解的激发频率,红移量达  $17 \text{ 厘米}^{-1}$ <sup>[6]</sup>. 远远超出了三级补偿模型的红移量,在  $\text{BCl}_3$  及  $\text{SF}_6$  激光引起的电导性实验中,也观察到  $\sim 19 \text{ 厘米}^{-1}$  的红移值. 可是在  $\text{SF}_6$  可见荧光观察中,对应于红外吸收最强处是极小值,而没有给出可见荧光激发频率极大值的对应值<sup>[3]</sup>. 因之,用  $\text{BCl}_3$  作激发对象,观察激发可见荧光的频率特性,将可能检验用可见荧光判断红移量,是否亦是非线性激发的可行的方法. 探讨大红移量的起因,当然有理论上的兴趣.

本项实验中所用 TEA  $\text{CO}_2$  激光器是双放电结构,用  $80 \text{ 线} \cdot \text{毫米}^{-1}$  的光栅选线,光栅转角读数  $2''$ ,输出频率经过校正,误差不超过 1 支

线. 激光输出能量通常  $< 1$  焦耳,激光脉冲主峰半宽度  $\sim 100$  毫微秒,有 2 微秒底部. 为了保证不同支线的激发能量相等,在光路中同时进行了能量校准.  $\text{BCl}_3$  的气室与文献[4]一致,  $f = 4.5 \text{ 厘米 Ge}$  透镜直接置于气体室内,焦点处功率密度  $\sim 10^9 \text{ 瓦} \cdot \text{厘米}^{-2}$ ,  $\text{BCl}_3$  纯度 99.9%,气压 0.5—30 托改变,一般测试方法与文献[4]相同,在 8 厘米的吸收程长中,激光的吸收饱和现象是明显的,在 20 托气压下,仍有  $\sim 20\%$  激光能量透过,在 1 托气压下,透过激光能量超出 70%,依赖于不同支线. 线性吸收系数最大点,透过光强仍然最低.

图 1 中列出一组用选支 TEA  $\text{CO}_2$  激光,不同频率激发  $\text{BCl}_3$ ,获得的可见荧光强度随激发频率的依赖. 为了对比图 2 给出  $\text{BCl}_3$  红外吸收谱图. 由图 1,图 2 比较可知,可见荧光强度

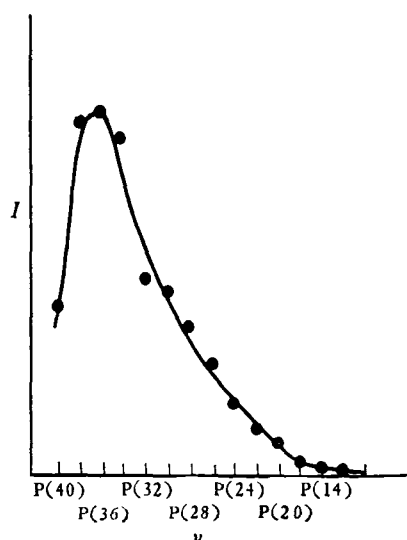


图 1(a)  $P_{\text{BCl}_3} = 20$  托;激光能量 0.26 焦耳

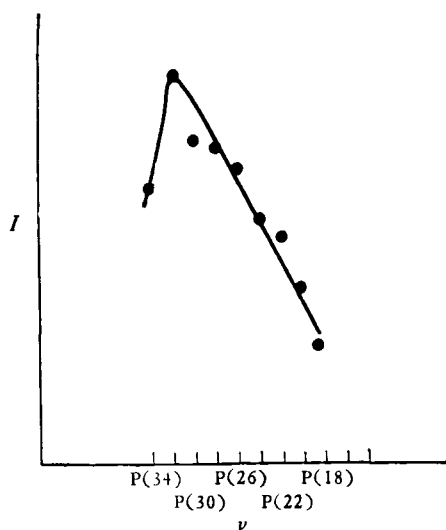


图 1(b)  $P_{\text{BCl}_3} = 1$  托; 激光能量 0.26 焦耳; 焦点区取样

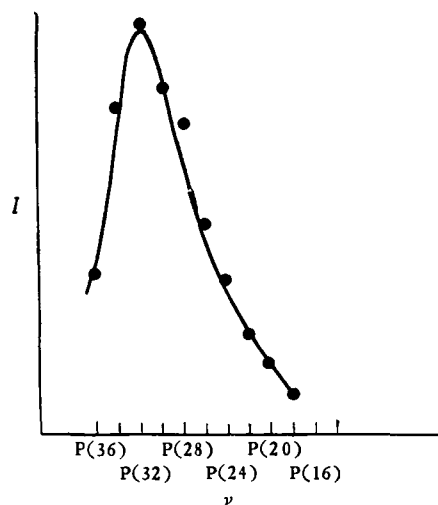


图 1(d)  $P_{\text{BCl}_3} = 1$  托; 激光能量 0.26 焦耳; 偏离中心 8mm 处取样

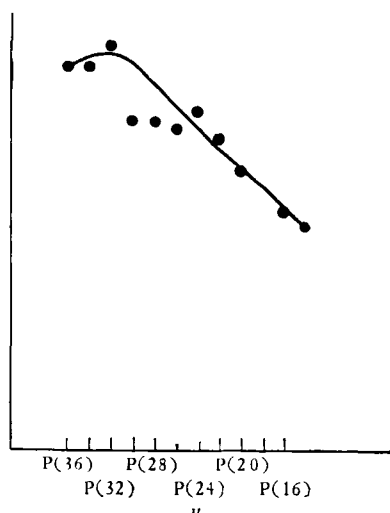


图 1(c)  $P_{\text{BCl}_3} = 1$  托; 激光能量 0.57 焦耳; 焦点区取样

最大点相对于  $\text{BCl}_3$  线性吸收最大点 ( $956 \text{ cm}^{-1}$ ) 处红移  $23\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$ 。在 20 托纯  $\text{BCl}_3$  气体中可见荧光极值明显地对应于  $\text{CO}_2$  激光  $00^01\text{--}10^00$  的 P(36) 支线, 如果认为可见荧光强度相关于分子的线性吸收系数, 考虑到  $\text{BCl}_3$  在  $956 \text{ cm}^{-1}$  [P(6)] 的线性吸收系数比 P(36) 处高出  $\sim 30$  倍, 而可见荧光强度在 P(36) 处反而高出 P(6) 处  $\sim 30$  倍, 在强光下, 实际有效的非线性激发达  $\sim 10^3$  倍。在 1 托时, 红移  $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ , 稍少于高压的红移量, 其强度也相对变化平缓。

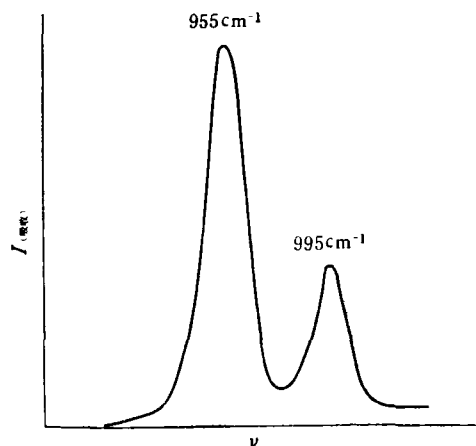


图 2  $\text{BCl}_3, \nu$ , 红外吸收谱

$\text{BCl}_3$  非线性激发可见荧光极值红移超过  $20 \text{ cm}^{-1}$  的现象, 可能有比单光子三阶振转跃迁更为复杂的过程。因为当仅仅考虑  $\Delta J = \pm 3$  的跃迁也参与了红外多光子串级吸收<sup>[9]</sup>, 则仅能解释  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  的红移量。因而, 应当考虑还可能有某种附加的红移项。我们估计, 在碰撞参与条件下, 由于碰撞引起分子转动温度的升高, 粒子数在转动能级间的再分布, 可能是引起红移量大于  $20 \text{ cm}^{-1}$  的主要附加项。因为当  $\tau_r < \tau_p, \tau_r \sim \tau_{\nu\nu'}$ , 由于碰撞引起的能量转移,  $\text{BCl}_3$  分子吸收红外光子在  $10^{-7}\text{--}10^{-6}$  秒间隔, 已可能引起分子平动及转动温度升高。因

而, 当有碰撞的条件下, 激光脉冲作用的后沿, 尤其是其尾部能量, 已经作用于随时间改变了的粒子分布状态. 这将在实际上影响可见荧光强度的频率依赖. 由于强场效应, 在一定范围内转动量子数对激发频率的限制已经减少, 因而参与跃迁  $\Delta J$  的局域内的粒子数的数量, 将直接影响可见荧光强度. 倘若在碰撞参与下, 转动分布是平衡的, 则

$$N_0^J = N \frac{(2J+1)}{\Sigma} \exp\{-BJ(J+1)/kT_r\},$$

其中  $T_r$  是分子转动温度,  $\Sigma$  为分子转动统计和. 当  $T_r = 300\text{K}$ , 对应粒子极大值分布的转动量子数  $J_0 \cong 36$ .  $B_0 = 0.07 \text{ 厘米}^{-1}$ ,  $6B_0(J_0 + 1) \sim 15 \text{ 厘米}^{-1}$ . 已知  $\tau_{v,v'}(\text{BCl}_3) = 0.5 \text{ 微秒} \cdot \text{托}$ ,  $\tau_{v,T'} = 5.8 \text{ 微秒} \cdot \text{托}$ . 则在  $10^{-7} - 10^{-6}$  秒内, 若有一个振动量子转变为其他自由度的能量, 认为是合理的. 则平均地讲转动能量增加  $\sim \frac{1}{6} h\nu_0$ , 由此估计其转动温度增加  $230\text{K}$ , 相应转动量子数极大值分布  $J_m \cong (kT_r/2Bhc)^{\frac{1}{2}} = 48$ , 则  $6B(J_m + 1) \cong 21 \text{ 厘米}^{-1}$ . 因为正确地选择  $J_m$  值对估计红移量是相关的. 因之, 在实验误差内, 可以解释红外激光引起  $\text{BCl}_3$  可见荧光的激发极值红移  $\geq 20 \text{ 厘米}^{-1}$  的非线性激发现象. 此外, 随着激光功率的增加, 其他更高阶的跃迁过程, 也有可能参与吸收. 在聚焦光束中

观察可见荧光的复杂几何形状, 更为精确的分析仍待进行.

考虑到随着  $\text{BCl}_3$  气压增加, 更易于建立转动平衡的碰撞再分布. 所以, 有可观察的更大及稳定的红移量. 此外, 当激发频率选择对应于  $\text{B}^0\text{Cl}_3$  的吸收峰, 由于快速能量转移, 其可见荧光强度远远小于同位素含量比, 表明在高气压中, 红外激光引起分子多光子分解, 有利于高同位素分量的碰撞离解, 强场下将降低选择性. 由此, 可以说明所观察到的现象.

致谢: 作者感谢张志三先生、唐福海同志关心, 分子光谱组同志协助, 林光海同志讨论.

### 参 考 文 献

- [1] B. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljegov, V. S. Letokhov & E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974), 515.
- [2] 徐积仁、唐福海、蒋义枫、黄南堂, 科学通报, **24-4** (1979), 153.
- [3] В. Т. Галочкин, А. Н. Ораевский *Кван. Элект.*, **6** (1979), 885.
- [4] 徐积仁、蒋义枫、黄南堂、林光海, 物理学报, **29**(1980), 732.
- [5] Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма в жэтф*, **23-26** (1976).
- [6] Ю. Р. Коломыйский, Е. А. Рябов, *Кван. Элект.*, **5** (1978), 651.

## 氧离子导体离子迁移数的测量与温差电势

李世椿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1980年4月12日收到

离子导体和混合导体的电导率为

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e' + \sigma_e^0, \quad (1)$$

式中  $\sigma_t$  为总电导率,  $\sigma_i$  为离子电导率,  $\sigma_e'$  为电子电导率,  $\sigma_e^0$  为空穴电导率. 在离子导体中  $\sigma_e' = \sigma_e^0 \approx 0$ ,  $\sigma_t \approx \sigma_i$ . 在混合导体中  $\sigma_e'$  和  $\sigma_e^0$

则不可忽略. 为了表明离子电导率在总电导率中占有的分数, Wagner 定义了离子迁移数  $t_i$ , 即

$$t_i = \sigma_i / \sigma_t. \quad (2)$$

在离子导体中,  $t_i \approx 1$ , 在混合导体中,  $t_i < 1$ .