

强红外激光引起 BCl_3 可见荧光的 动力学研究*

徐积仁 蒋义枫 黄南堂

(中国科学院物理研究所)

林光海

(中国科学院力学研究所)

提 要

用 TEA CO_2 激光辐照纯 BCl_3 气体,观察到可见荧光具有多种过程.系统地测量了可见荧光的空间、时间、光谱结构,以及它们随激光能量、 BCl_3 气压等参数的依赖关系.用简化碰撞动力学模型讨论了 BCl_3 可见荧光过程,得到有效振动温度、可见荧光强度的分析表达式和 $p\tau_{\text{延}} \cong C/K(T_v)$ 的简单关系.理论与实验结果一致.

一、引 言

BCl_3 等简单多原子分子,在强红外共振辐射场作用下,发射可见荧光的现象,是一个复杂而重要的现象.因为 CO_2 红外激光光子只有 0.11eV 能量,而发射一个可见光子至少需要几个 eV,这意味着分子必需有积累足够内能的过程.这种过程可以通过不同途径实现,当激光场强 $> 10^{10} - 10^{11} \text{w/cm}^2$ 时,气体出现光学击穿^[1],表现出大量离化谱线和自由基带,形成等离子态,其光强比可见荧光强 $10^3 - 10^5$ 倍.用连续大功率 CO_2 激光辐照 20—500torr 的高气压 BCl_3 气体,也能产生可见发光^[2],这是通过共振吸收加热气体,形成热发射作用,气体处于准平衡状态.这两类发光的过程,只具有低同位素选择性作用,其光谱结构是不相同的.在激光场强 $10^6 - 10^9 \text{w/cm}^2$ 、气压 20torr 以下,由红外多光子共振或准共振吸收引起的可见荧光^[3,4],具有特别兴趣.因为荧光出现的时间行为,不再可能用单一过程来描述,存在与激光时间同步的“瞬时”发光项,由分子间碰撞交换能量的“延时”发光项,以及非线性弛豫的光-声-光效应等^[5].考虑到 BCl_3 分子已广泛用于红外多光子法分离同位素研究^[6],观察碰撞荧光过程,将有助于了解分子间的能量交换,对强光物理,激光分离同位素,激光诱导化学反应将是重要的.

虽然 BCl_3 是最早研究的分子之一,但至今对其可见荧光的行为与概念仍缺乏了解.如 BCl_3 可见荧光的起源至今还很少讨论.可以提出下述问题:分子被强红外场“瞬时”激发至离解,是否必须伴随有可见荧光发射?若忽略碰撞在荧光发射中的影响,则“瞬时”荧光意味着分子被激发到的激发态是一个短寿命的高能态.又如“延时”荧光极值位置 $p\tau_{\text{延}} = 2.3 \mu\text{s} \cdot \text{torr}$ 的关系^[3],在焦点区的实际大小不甚明确的条件下,就有含糊之处. BCl_3

* 1979 年 5 月 31 日收到.

可见荧光 $4400-6000 \text{ \AA}$ 的准连续可见荧光光谱, 是以往 BCl_3 光谱研究中缺少的^[7], 是否存在极值等都有待澄清. 此外, BCl_3 的振动带在 CO_2 激光 $10.6 \mu\text{m}$ 频率附近有大吸收系数, 常用于 TEA CO_2 器件中作 Q 调制、锁模、选频等材料. 它与红外场相互作用的机理也是值得注意的. 基于上述考虑, 本工作中重新观测了 BCl_3 被红外激光引起的可见荧光动力学行为. 与前人工作相比, 在提高 BCl_3 纯度的基础上, 进行了空间逐点的可见荧光时间行为、光谱行为的测量, 扩展了光谱测量范围, 观察了它们对激光能量以及气体气压的依赖关系. 此外还对可见荧光的动力学过程, 给予碰撞动力学的讨论.

二、实验装置和条件

可见荧光的实验观测装置由图 1 所示. TEA CO_2 激光器为双放电结构, 放电源由二

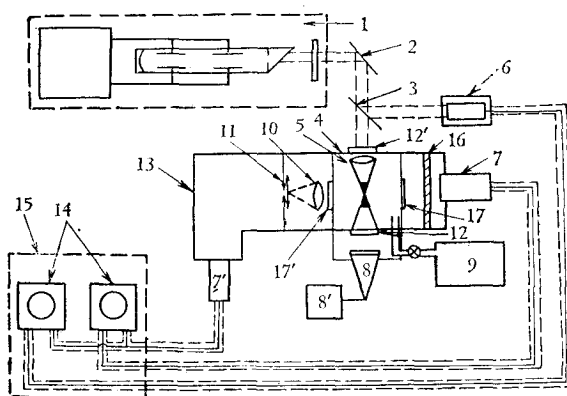


图 1 可见荧光观测实验装置图

1 为 TEA CO_2 激光器; 2 为全反射镜; 3 为 Ge 分束镜;
4 为反应室; 5 为镀减反射膜 Ge 透镜; 6 为光子曳引红外
探测器; 7, 7' 为光电倍增管; 8, 8' 为炭斗能量计; 9 为
 BCl_3 真空配气系统; 10 为短焦距玻璃透镜; 11 为可调节
狭缝光阑; 12, 12' 为 NaCl 窗口; 13 为 GW5A 单色仪;
14 为示波器; 15 为屏蔽室; 16 为中性衰减器; 17, 17' 为
石英窗片

级 $0.2 \mu\text{F}$ 低感电容组成的马克斯迺路, 每级电压可使用至 30 kV . 管内 CO_2 , N_2 , He 的比例为 $1:1:6$, 大气压工作. 半外腔结构适合器件改装于不同条件工作. 用炭锥卡计测量能量, 常用能量为 $0.5-1 \text{ J}$, 在电源电压 $15-20 \text{ kV}$ 的工作范围内, 激光输出能量与输入能量保持很好的线性关系. 图 2 给出其结果. 用光子曳引探测器测量激光波形, 并用作激光同步测量讯号, 激光脉冲主峰半宽度 $\sim 100 \text{ ns}$, 其波形由图 3 给出. 用自制 1 m 红外光栅光谱仪, 测得不加选频的器件谱线, 通常为 CO_2 激光 $00^0 1-10^0 0$ 输出 $10.6 \mu\text{m}$ 附近的 $P(12)-P(18)$ 支线, 其频率正好与 BCl_3 的 ν_3 吸收带相匹配. 观察 BCl_3 可见荧光的气体反应室是用正交打通一对 $\phi 4 \text{ cm}$ 孔的整块黄铜制成. 装有一对透过红外激光的 NaCl 窗口及一对石英观测窗口. 镀有增透膜 $f = 4 \text{ cm}$ 的 Ge 会聚透镜直接置于反应室内, 其焦点正好落于石英观测窗口的中心位置. 在石英窗口外部, 用短焦距透镜 $1:1$ 成像, 可见

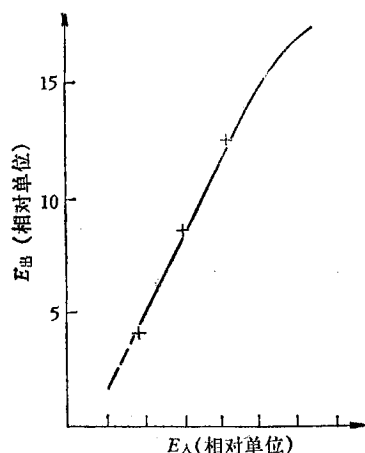


图2 激光输出能量与输入能量的关系

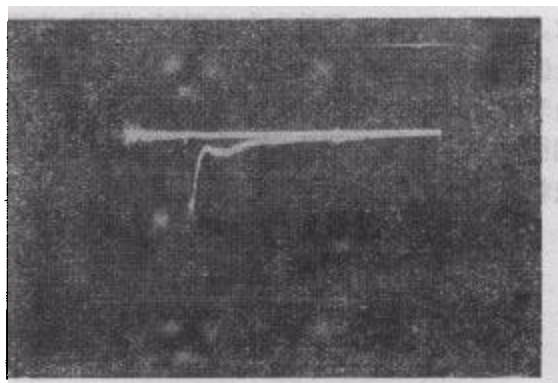


图3 激光脉冲的波形图 500ns/cm

荧光于狭缝光阑上,该光阑是由相互正交的一对可移动狭缝组成,狭缝可以 1mm 宽度,或 1mm × 1mm 对发光区空间各点进行 X, Y 两维的空间取样观测。记录可见荧光波型的光电倍增管直接置于狭缝光阑后侧,选用 EMI9816 及 GDB-28 等型号。另一石英窗口用于目视监视,或用固定条件的光电倍增管,记录荧光的积分波型,以作比较信号,可监控激光器每个脉冲引起可见荧光的稳定性。在激光光束通道中,用了一块 Ge 片分束器,以同时测量 TEACO₂ 激光与可见荧光的同步波型。光谱测量时用 GW5-A 单色仪的入口狭缝代替前述的狭缝光阑,光电倍增管改置于单色仪输出狭缝后侧,这可以同时观测不同空间位置的可见荧光光谱随时间的变化。光谱的强度分布是逐点用示波器照相测量的。测试中使用了 Tektronix551 双束示波器、SS-6300 及 R.F.T 存储示波器。整个系统进行了仔细的光、电屏蔽,保证所测讯号是可见荧光讯号,并进行了线性范围校准。

实验中使用了自制的及市场购得的 B. D. H BCl₃ 样品,其纯度不低于 98%。为保证样品稳定可靠,BCl₃ 的气体反应室是直接与真空充气系统相联结,采用特制抗化学全氟碳脂作真空密封油脂,系统真空度 $\sim 2 \times 10^{-2}$ torr,样品进入反应室前还进行低温精制,氧的含量低于 10^{-4} 。从无极放电光谱没有观察到 BO 光带,保证观测的是纯 BCl₃ 荧光。工作气压 0.5—20 torr。红外光谱分析表明,10.6 μm 激光辐照样品几千次,未观察到样品的改变。用干燥空气为化学清除剂,观察到了红外多光子吸收引起的同位素选择性反应,及 B₂O₃ 生成物。

三、实验结果

可见荧光肉眼清晰可见,与前人^[2-4]报道的黄绿色荧光略有差别,荧光为土黄色,焦点处荧光表现为暗点¹⁾。荧光颜色及外观还依赖杂质含量。发光区域的大小及外形依赖于激光功率及光束模式。低功率时荧光为几毫米小亮点,随功率升高,发光区延伸至 4cm

1) 参见 1978 年物理杂志第 1 期封面。

以上,且中心呈一相对暗区,随气压增高暗区逐渐消失,在更高气压下,焦点附近荧光消失,可见荧光直接呈现于聚焦 Ge 透镜的前后.显然与固定的激光强度不足以饱和前段气体,造成较大的吸收及损耗.选择适当的观测条件,记录了各种典型的可见荧光的时间波型(参见文献[5]).在图4中还给出低气压同时记录的“瞬时”及“延时”荧光波型,“瞬时”荧光与激光同步不大于 5×10^{-8} sec,考虑到 1 torr 气体在室温的平均碰撞时间 $t_{\text{碰}} \cong (4\sqrt{2}\pi r^2 \cdot n \cdot (8RT/\pi M_{\text{BCl}_3})^{1/2})^{-1} \cong 2 \times 10^{-7}$ sec,“瞬时”荧光是无碰撞荧光^[3,4].无疑,离开激光脉冲以后出现的“延时”荧光,是振动激发态分子碰撞转移能量引起的荧光,是碰撞荧光.

实验中测量了可见荧光若干参数随外部条件的依赖关系.其中 $I_{\text{瞬}}$, $I_{\text{延}}$ 表示“瞬时”及“延时”荧光的峰值强度,其单位为相对值, E 代表激光能量, $\tau_{\text{延}}$ 是两荧光极值间的时差,因为 $\tau_{\text{瞬}}$ 是与激光脉冲同步的,所以 $\tau_{\text{延}}$ 也是“延时”荧光极大值离开激光峰值的时延量. x 为激光束方向,设 $x=0$ 为激光焦点位置.图5为 $I_{\text{瞬}}$ 随输入能量及气压的依赖关系,随着气压增高 $I_{\text{延}}$ 比 $I_{\text{瞬}}$ 增长更快.在不同气压条件下,荧光强度随能量增长的速率

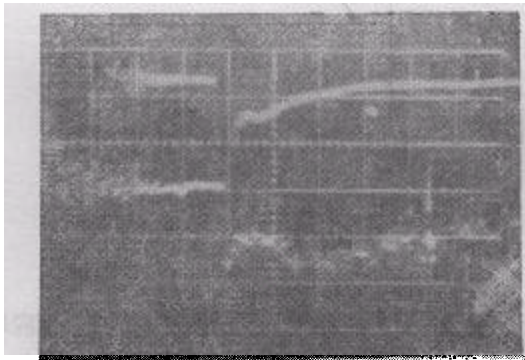


图4 可见荧光的时间波型照片
500ns/cm

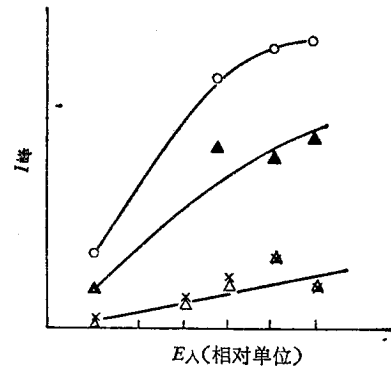


图5 焦点区 $I_{\text{瞬}}-E_{\text{入}}$ 关系
▲ 为 $I_{\text{瞬}}$ 气压 1.1 torr; ○ 为 $I_{\text{延}}$ 气压 1.1 torr;
△ 为 $I_{\text{瞬}}$ 气压 0.5 torr; × 为 $I_{\text{延}}$ 气压 0.5 torr

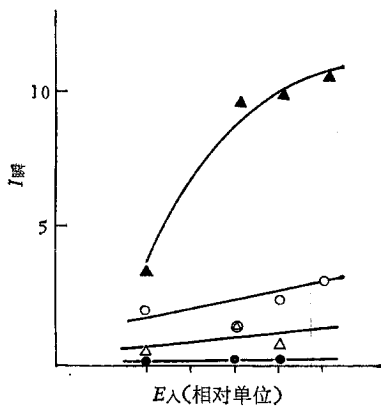


图6 焦点区 $I_{\text{瞬}}-E_{\text{入}}$ 关系
▲ 为气压 14 torr; ○ 为气压 6 torr;
△ 为气压 3.5 torr; ● 为气压 2 torr

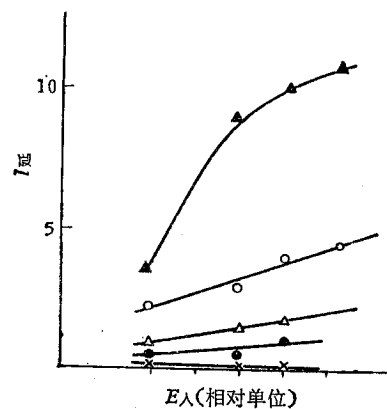


图7 焦点区 $I_{\text{延}}-E_{\text{入}}$ 关系
▲ 为气压 14 torr; ○ 为气压 6 torr;
△ 为气压 3.5 torr; ● 为气压 2 torr;
× 为气压 1.1 torr

是不相同的。图6和图7分别给出在不同气压下 $I_{\text{瞬}}$ 及 $I_{\text{延}}$ 随输入能量的变化。在较高气压 $I_{\text{瞬}}$ 很快增长,实际上 $I_{\text{延}}$ 与 $I_{\text{瞬}}$ 已无法区别。图8给出 $x = -4\text{mm}$ 处, $I_{\text{延}}$ 随气压的变化。在不同输入能量的条件下, $I_{\text{延}}$ 随气压 P 线性增长的斜率是不同的。因为可见荧光的强度分布是空间依赖的,实验中测量了在固定输入能量条件下 $I_{\text{延}}$ 在不同气压下的空间分布,在低气压 $I_{\text{延}}$ 在中心区为极小值,且为暗区。随着气压增长 $I_{\text{延}}$ 在中心区的强度逐渐增长成为极大值。这与目视结果是一致的,图9给出测量结果。在低气压下中心暗区可能

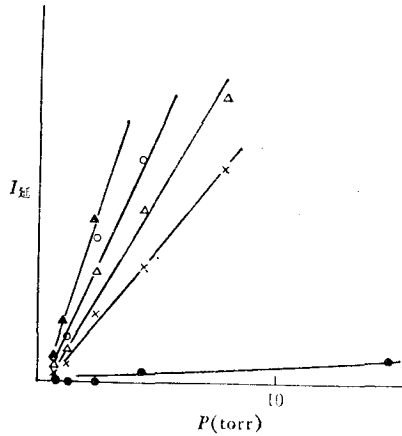


图8 偏离中心4mm取样 $I_{\text{延}}-P$ 关系

● 为16kV; × 为18kV; △ 为19kV;
○ 为20kV; ▲ 为21kV

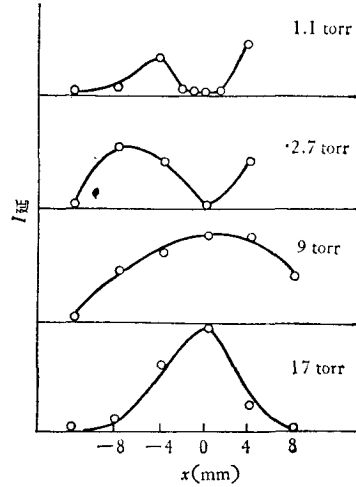


图9 $I_{\text{延}}-x$ 关系

与“瞬时”荧光及瞬时离解现象加强有直接联系。随着气压增加,碰撞加强,故 $I_{\text{延}}$ 相应增加,中心也成为亮区。在高气压 $I_{\text{延}}$ 随 $|x|$ 增长而迅速减少,说明 $I_{\text{延}}$ 是激光能量密度依赖的。图10给出不同气压下 $\tau_{\text{延}}$ 随空间位置改变,由于 x 不同即相当激光能量密度改变,因此 $\tau_{\text{延}}$ 是激光能量密度依赖量。即依赖于激光激发所引起的振动态粒子初值分布。图11

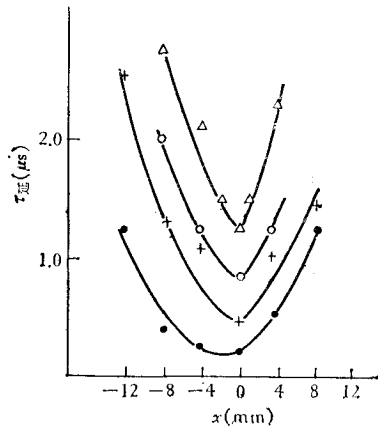


图10 $\tau_{\text{延}}-x$ 关系

● 为17torr(16kV); + 为9torr(17kV);
○ 为2.7torr(18kV); △ 为1.1torr(18kV)

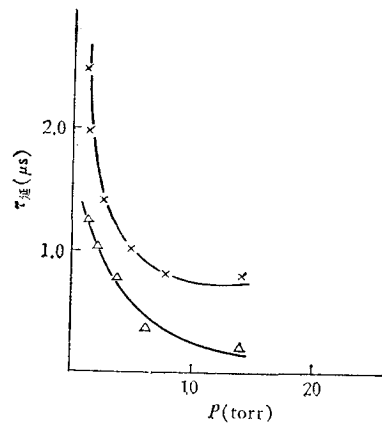


图11 $\tau_{\text{延}}-P$ 关系

△ 为焦点位置 ($x=0$); × 为 $x=4\text{mm}$

给出在固定激光能量条件下, 空间不同位置 $\tau_{\text{延}}-p$ 的关系. 既然 $\tau_{\text{延}}$ 依赖于激光能量密度、气压、空间位置, 一般地讲, $p\tau_{\text{延}} = 2.3\mu\text{s} \cdot \text{torr}$ 的关系不再是单一的量^[3]. $\tau_{\text{延}}$ 随气压增长而缩短, 当气压大于 6—7torr 时, $\tau_{\text{延}}$ 渐趋于不依赖气压的量, 因为 $I_{\text{解}}$ 与 $I_{\text{延}}$ 已无法精确分辨.

实验中对 10.6 μm 激光引起的纯 BCl₃ 可见荧光光谱进行了测量, 在 GW5A 单色仪的分辨率范围内, BCl₃ 可见荧光光谱与文献[3, 4]相似, 是准连续分布. 用逐点记录方法对中心区及非中心区进行了空间分辨的光谱测量, 没有观察到“瞬态”与“延时”荧光光谱有明显差别. 与文献[3, 4]的 4400—6000 Å 相比较, 本工作中测量的荧光光谱覆盖区从 4200 Å 延伸到至少 1 μm 附近 (由光电倍增管响应极限限制). 其光谱峰值约在 5800—6100 Å 附近, 这与可见荧光颜色相一致.

四、理论模型及讨论

BCl₃ 是一个由 4 个原子组成, 具有 D_{3h} 对称的平面型分子. 为了完全描述分子运动, 应共有 12 个自由度, 其中 6 个振动自由度. 若考虑对称特性, 存在 4 种振型, 分别用 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 表示. ¹¹BCl₃ 的 ν_3 振动频率为 955 cm^{-1} , 是二次简并态, 与 CO₂ 激光 00⁰1—10⁰0 的 P 支频率相匹配, $\nu_4 = 243\text{cm}^{-1}$, 简并度亦为 2, $\nu_1 \approx \nu_2 \approx 2\nu_4$.

高强度 CO₂ 激光脉冲照射到 BCl₃ 分子时, 设想由于多光子串接吸收作用, 发生如下两种过程. BCl₃ 分子的离解; 由 ν_3 激发通道, 通过 ν_2 预离解态离解^[2], 则其分解方程可写为



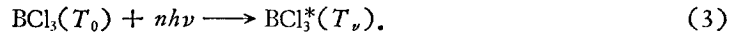
考虑到 Cl₃ 是化学亚稳分子^[6], 其分解能约合 4 kcal/mol, 低于 2 个 CO₂ 红外光子能量, 所以平均碰撞一次或直接吸收一个红外光子很容易分解. 此外, Cl₃ 形成热 $\sim 25\text{kcal/mol}$, 其相继离解返回稳态将释放相应的能量, 若以辐射形式发射, 其光子频率将处于可见荧光光谱观测范围. 由本工作和前人实验都测得可见荧光光谱是属可见至近红外准连续谱. 实际上, 用 UCN-51 型光谱仪作了 8500 个荧光脉冲的照相记录, 未观察到可见荧光具有线状或带状结构的谱. 因为一般说来, 分子的连续发射谱是由下能级为排斥态的跃迁所形成, 则 Cl₃ 准分子的分解荧光还是可以接受的, 能量分析也说明此点. 反之, 如果认为可见荧光是由 Cl₂ 激发态发光, 因为 Cl₂ 基态是稳态, 根据 Franck-Condon 原理, 一般应为带状光谱. 如果考虑 Cl₂ 上能级为排斥态或复合发光, 则有两个矛盾尚待澄清: (1) 可见荧光在瞬时及延时阶段的光谱相同, 复合发光只能在延时荧光中出现. (2) 如果上能级是排斥态, 则跃迁至基态的光谱应在紫外波段. 如果是排斥态与某激发态之间的光谱, 其光谱结构将更复杂. 诚然, 从紫外及远红外继续寻找 Cl₂ 的荧光光谱, 尚可进行. 因为, BCl₃ 分子分解发光不可能是 BCl₃ 本身基电子态内的跃迁, 最终回到 Cl₂ 基态的光谱在实验上尚未记录到. 则可假定可见荧光起源于:



即 Cl₃ 激发态准分子分解发光. 另一方面, 由最低能分解 Cl 原子与 B 原子断裂比较只差约 0.5eV 的能量, 在强碰撞条件下, 高激发态分子的能量交换是可以高于此值的. 此

外,在低气压焦点区荧光变暗的现象,也不排斥最低能分解通道的同时存在.尽管如此,也可普遍假定存在某一碎片的 τ_1 短寿命态过程.基于上述考虑,可以假定具有 τ_1 寿命不稳定分子 Cl_3 的粒子数密度为 n_3 ,假设激光很短,则激光照射完瞬间, Cl_3 粒子数密度为 n_{30} . n_{30} 是与激光脉冲、气体浓度有关而与碰撞无关的量.

另一过程即 BCl_3 吸收红外光子形成振动激发.即相当 BCl_3 分子振动温度升高.



设激光的辐射能量密度为 ρ ,为了计算简单起见,采用了截断谐振子考虑^[9],即假定跃迁是简谐振子跃迁,不考虑相干作用,激光以阶梯向上激发, $\Delta\nu = \pm 1$,则 ν 态粒子数密度 n_ν 的动力学耦合方程组为

$$\frac{dn_\nu}{dt} = n_{\nu-1}vB\rho - n_\nu vB\rho - n_\nu(\nu+1)B\rho + n_{\nu+1}(\nu+1)B\rho, \quad (4)$$

式中 B 为基态的爱因斯坦受激跃迁系数,是与分子参数有关的常数.若假设 ν 振型的粒子数分布符合有等效振动温度 T_ν 的玻耳兹曼分布,

$$n_\nu(t) = N[1 - \exp(-h\nu/kT_\nu(t))] \exp(-\nu h\nu/kT_\nu(t)), \quad (5)$$

N 为 BCl_3 粒子密度,解方程(4),并用(5)式得

$$T_\nu(t) = \frac{h\nu}{2k} \left[\text{Coth}^{-1} \left(2B \int_0^t \rho dt + \text{Coth} \frac{h\nu}{2kT_0} \right) \right]^{-1}. \quad (6)$$

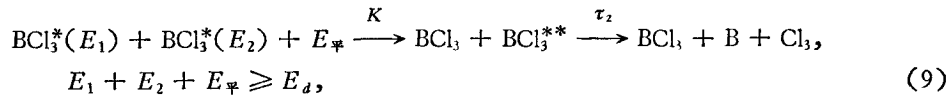
当 $T_\nu \gg T_0$, T_0 为初态平动温度,则激光照射完的瞬间,等效振动温度 T_ν 为

$$T_\nu(\Delta t) \cong T_0 + \frac{h\nu B}{k} \int_0^{\Delta t} \rho dt, \quad (7)$$

式中 Δt 是激光脉宽,(7)式的物理意义是很清楚的.在激光作用下,简谐振子振动温度的升高正比于分子吸收的总能量.若考虑到碰撞,振动模式之间的能量迅速弛豫,振动温度升高的表达式应考虑各振型间能量的重新分布,预期振动温度的升高仍与吸收激光的总能量成正比,并可近似写成

$$T_\nu \cong T_0 + \frac{h\nu B}{6k} \int_0^{\Delta t} \rho dt. \quad (8)$$

对于内部总能量 $> E_d$ 离解能的分子,将会发生直接的离解,对于内部振动能量 $< E_d$ 的分子,将可能通过非弹性碰撞的能量交换发生离解.设若两个发生非弹性碰撞的分子,其振动能量与相对于质量中心平动能量之总和大于 E_d 的分子对(平动能量系指碰撞瞬时沿分子对质量中心连线方向部分),则其中一个分子将有一定几率跃迁到大于离解能的高振动激发态 BCl_3^{**} ,经过其振动内弛豫的平均寿命 τ_2 ,发生分子的离解;即



而后继续方程(2)的过程发出可见荧光.在这里考虑延时的碰撞荧光时,取激光照射后的瞬间为时间的零点,设 BCl_3^* 的粒子数密度为 n_1 , BCl_3^{**} 的粒子数密度为 n_2 ,则其动力学方程为

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -Kn_1^2 & n_1(0) &= n_{10} - n_{30}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= -n_2/\tau_2 + Kn_1^2 & n_2(0) &= 0, \\ \frac{dn_3}{dt} &= -n_3/\tau_1 + n_2/\tau_2 & n_3(0) &= n_{30}. \end{aligned} \quad (10)$$

该方程中忽略了方程(9)的逆向复合几率, 只要 τ_1/τ_2 足够小, 这个假定是合理的. 此外, 还假定在感兴趣的时间范围内 ($1-5\mu\text{s}$), 振动与平动之间的能量交换较少, 亦即振动与平动温度的变化不大, K 可近似看作常数, 解方程(10), 得

$$n_1 = (n_{10} - n_{30})[1 + (n_{10} - n_{30})Kt]^{-1}, \quad (11)$$

$$n_2 = e^{-t/\tau_2} \int_0^t K n_1^2 e^{t'/\tau_2} dt', \quad (12)$$

$$n_3 = n_{30} e^{-t/\tau_1} + K(n_{10} - n_{30})^2 e^{-t/\tau_2} (1 - e^{-t/\tau_1}) \frac{\tau_1}{\tau_2} \times \int_0^t [1 + (n_{10} - n_{30})Kt']^{-2} \cdot e^{t'/\tau_2} dt'. \quad (13)$$

由此得到可见荧光强度 I 为

$$I \propto h\nu \frac{n_3}{\tau_1} = h\nu \left\{ \frac{n_{30}}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} + \frac{K}{\tau_2} (n_{10} - n_{30})^2 e^{-t/\tau_2} (1 - e^{-t/\tau_1}) \times \int_0^t e^{t'/\tau_2} [1 + (n_{10} - n_{30})Kt']^{-2} dt' \right\}. \quad (14)$$

与实验比较, 可估计 $\tau_1 < 10^{-7}\text{sec}$, $\tau_2 \sim 10^{-6}\text{sec}$, 选择适当感兴趣的温度范围及参数, 用数值积分可解(14)式, 得 I 随 t 的变化. 图 12 给出在焦点区可见荧光强度随时间的变化. 图 13 给出在非焦点区可见荧光强度随时间的变化. 为了进一步比较理论与实验结

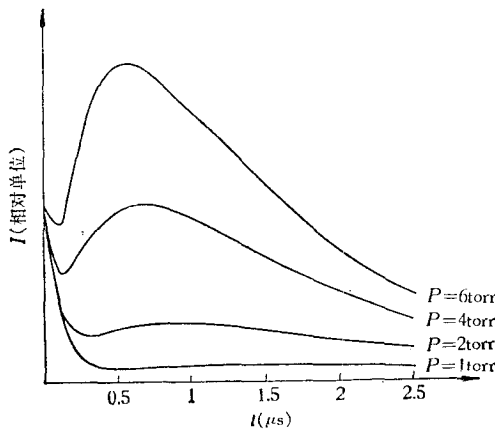


图 12 焦点区可见荧光强度随时间变化

参数: $N_{30} = 0.483 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$;
 $K = 1.3 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$;
 $\tau_2 = 0.8 \times 10^{-6} \text{sec}$;
 $\tau_1 = 0.1 \times 10^{-6} \text{sec}$

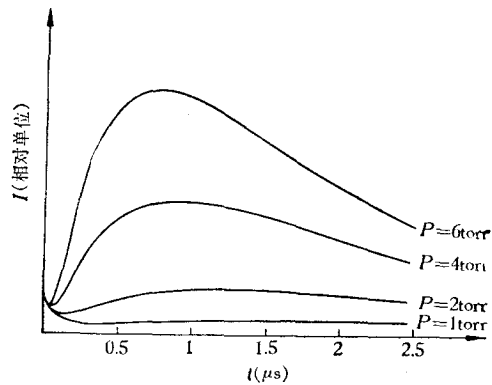
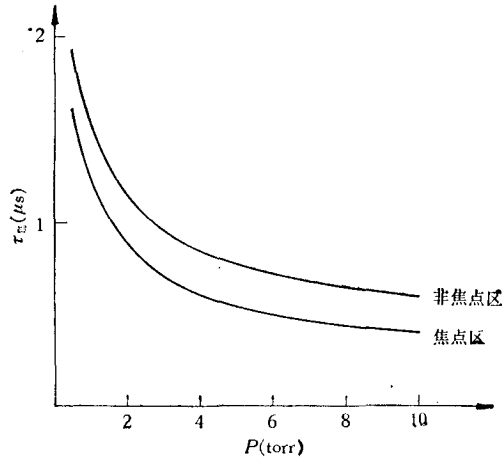


图 13 非焦点区可见荧光强度随时间变化

参数: $N_{30} = 0.805 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;
 $K = 0.6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$;
 $\tau_2 = 0.8 \times 10^{-6} \text{sec}$;
 $\tau_1 = 0.1 \times 10^{-6} \text{sec}$

果, 图 14 还给出相应 $\tau_{\text{振}}$ 随气压 p 的变化. 图 12 和图 13 的计算荧光波形及实验观测与图 4 的可见荧光及相当的波形很好吻合, 图 14 中计算 $\tau_{\text{振}}$ 随气压 p 的变化, 与图 11 的实验结果也是一致的, 理论与实验都表明焦点区及非焦点区, 即相当空间不同位置 $\tau_{\text{振}} p$ 的绝对值是不同的. 为了理解这些表达式的物理意义, 还可作下述讨论. K 是与振动温度及平动温度有关的速率常数, 其关系式可作这样估计, 即当两个具有 6 个振动自由度的分

图 14 $\tau_{延}$ 随气压 P 的关系

子相碰,其振动能量之和大于 E_d 的碰撞数 A 为^[10]

$$A = Z e^{-E_d/kT_v} \sum_{r=0}^5 \frac{1}{r!} (E_d/kT_v)^r. \quad (15)$$

而振动能量小于 E_d , 加上分子连线方向碰撞的相对平动能大于 E_d 的碰撞数 B 为

$$B = Z e^{-E_d/kT_v} \sum_{i=0}^5 \frac{(-1)^{i+1} (E_d/kT_v)^i}{i! \left(\frac{T_v - T}{T}\right)^{6-i}} + Z e^{-E_d/kT} \left(\frac{T}{T_v - T}\right)^6. \quad (16)$$

因此,由于碰撞,二粒子的振动及平动能和大于 E_d 的碰撞数总和为 $A + B$, 在 $E_d > kT_v \gg kT_0$ 的条件下,

$$A + B \cong Z e^{-E_d/kT_v} \left[\frac{1}{5!} \left(\frac{E_d}{kT_v}\right)^5 \frac{T_v}{T_v - T_0} \right] + \dots, \quad (17)$$

其中 Z 为分子之间的总碰撞数

$$Z = C \sqrt{T_0} n_1^2, \quad (18)$$

C 是与分子参数有关的常数,则 K 近似表示为

$$K \cong C \sqrt{T_0} e^{-E_d/kT_v} \frac{1}{5!} \frac{(E_d/kT_v)^5 T_v}{T_v - T_0}. \quad (19)$$

从图 10, 11 及方程(14)可知,可见荧光由两项产生. 第一项表示瞬时荧光,在 $t = 0$ 点光强最大,极大值由 n_{30} , 也即激光强度决定,曲线以指数下降,原则上由此可决定荧光能态寿命 τ_1 , 实际上若 $\tau_1 \ll$ 激光脉冲后沿,则瞬时荧光强度的轮廓主要由激光脉冲主峰决定,这已为实验所证实. 第二项表示延时荧光波型,在 $t = 0$, 强度为零,经过 $\tau_{延}$ 时间达极大值,然后再逐渐减弱. $\tau_{延}$ 时间由 $\frac{\partial I}{\partial t} = 0$ 决定. 在考虑延时峰时忽略瞬时荧光作用,

则有

$$e^{-(\tau_{延}/\tau_2)} - 2(n_{10} - n_{30})\tau_2 K + 2(n_{10} - n_{30})K\tau_2 e^{-(\tau_{延}/\tau_2)} + (n_{10} - n_{30})K\tau_{延} e^{-\tau_{延}/\tau_2} = 0. \quad (20)$$

由(20)式可知,一般地讲, $\tau_{延}$ 是 τ_2 , $K(T_v)$, $(n_{10} - n_{30})$ 的函数,但当 $\tau_2 > \tau_{延}$, 或气压比

较高的条件下,

$$\tau_{\text{延}}(n_{10} - n_{30})K \cong 1. \quad (21)$$

如若气压较高, n_{30} 相对较少, 则 $(n_{10} - n_{30}) \propto P$, 即

$$P\tau_{\text{延}} \cong \frac{C}{K}. \quad (21)'$$

实际上 K 是依赖于振动温度的量, 由(19)式知, 随着振动温度增高, K 亦增加, 在 K 一定即能量密度一定, 或空间位置一定. $P\tau_{\text{延}} \cong$ 常数, 但随着位置, 即能量密度不同, $P\tau_{\text{延}}$ 将发生改变, 其结论与图 10 和图 11 实验结果一致, 即图 14 的近似分析表达式. 同时也说明焦点处光强大, 振动温度高, $P\tau_{\text{延}}$ 为极小值, 并且随气压增高, $\tau_{\text{延}}$ 减少. 延时荧光的峰值强度近似为

$$\begin{aligned} I_{\text{延}} &\propto K \left[\frac{n_{10} - n_{30}}{1 + (n_{10} - n_{30})K\tau_{\text{延}}} \right]^2 (1 - e^{-\tau_{\text{延}}/\tau_2}) \\ &\propto \frac{n_{10} - n_{30}}{4\tau_2} \left(1 - \frac{\tau_{\text{延}}}{\tau_2} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

在气压较高时, n_{30} 相对影响较小, $\tau_{\text{延}}/\tau_2$ 亦趋向小值, $I_{\text{延}}$ 与 P 成正比. 在低气压条件下, 要考虑 n_{30} 及 $\tau_{\text{延}}$ 的影响, $I_{\text{延}}$ 小于正比关系所预期的值, 其结论与图 8 结果一致, 入射光能量不同, 振动温度不同, 入射能量大, $\tau_{\text{延}}$ 减少, 从而解释了图 5 和图 7 的结果. 在图 6 中的 $I_{\text{瞬}}$ 在高气压时实际上与延时峰无法分辨, 其结果应与 $I_{\text{延}}$ 一致.

当气压较低, 焦点处 n_{30} 可与 n_{10} 相比较, 这样由图 9 可以看出, 在低气压焦点处 $I_{\text{延}}$ 分布几乎接近于零. 而当离开焦点, 由于 n_{30} 减少, 则 $I_{\text{延}}$ 逐渐增强直至极大值, 随后因 T_v 减少引起 $\tau_{\text{延}}$ 增长, 直至 $I_{\text{延}}$ 趋近于零. 随着气压增高, 气体之间碰撞影响增长, n_{30} 的相对影响减少, $\tau_{\text{延}}$ 也同时减少, 在焦点处荧光强度分布再次出现极大, 从而与图 9 实验结果一致.

五、结 束 语

在强红外共振辐射场作用下引起 BCl_3 可见荧光发射的现象, 是一个包含多种过程的复杂而重要的发光现象. 利用聚焦光束空、时、谱分辨的荧光测量方法, 实质上在大的能量密度范围观察了分子间能量转移的碰撞动力学过程. 并且证实若干弛豫过程是非线性的. 实验与理论分析证实, 延时荧光的极值时间是激光功密的函数, 亦即与分子瞬态有效振动温度有关的量, 从 BCl_3 荧光时延的空间依赖说明, 有可能用这种简化的方法于研究具有化学反应的混合材料, 以确定分子平均振动活化能以及分子间能量转移的基本过程及参数. 利用红外辐射引起的频率上转换荧光光谱, 可补充一般紫外辐射诱发荧光及气体放电光谱中缺少的低能通道, 扩展荧光光谱的观测范围将可能给出反应进程更清晰的图象.

对张志三先生、唐福海同志的关心以及分子光谱组同志的协助表示感谢.

参 考 文 献

- [1] N. R. Isenor, and M. C. Richardson, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 224.
 [2] Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохолов, О. М. Стельмах. Письма в ЖЭТФ, **11** (1970), 220.
 [3] R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljegov, V. S. Letokohov, & E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **25**(1974), 515.
 [4] Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекали. ЖЭТФ. **69-1** (7) (1975), 72.
 [5] 徐积仁、唐福海、蒋义枫、黄南堂, 科学通报, **4**(1979), 153.
 [6] 激光分离同位素研究组, 激光, **6**(11)(1979), 11; 徐积仁, 物理, **8**(1979), 97.
 [7] R. W. Pearse and A. G. Gaydon, *The identification of Molecular Spectra* (1976).
 [8] В. Н. Кондратьева, и дру., Энергия разрыва химических связей Поменциалы Ионизации и средство к электрону Справочник (1962).
 [9] Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, Л. А. Шелепин, *Успехи Ф. Н.*, **108**(4) (1972), 655.
 [10] R. H. Fowler, *Statistical Mechanics* (1955).

**THE VISIBLE FLUORESCENCE DYNAMICS OF
BCl₃ INDUCED BY HIGH-POWER INFRARED
LASER RADIATION**

XU JI-REN JIANG YI-FENG HUANG NAN-TANG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

LIN GUANG-HAI

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A variety of visible fluorescent processes in pure BCl₃ gas irradiated with TEA CO₂ laser radiation are observed. The space, time and spectrum distribution of visible fluorescence, as well as their dependence on the laser energy, the pressure of BCl₃ gas and other parameters are measured systematically. The visible fluorescent processes in BCl₃ gas are discussed by using a simplified dynamical collision model. The analytical expressions for equivalent vibrational temperature and visible fluorescence intensity, and a simple relation $P\tau_{\text{delay}} = C/K(T_v)$ are obtained. The calculated values are in agreement with the experimental results.