

BCl₃ 振动激发弛豫的红外吸收研究

徐积仁 黄南堂 蒋义枫

(中国科学院物理研究所)

傅广生 吴振球

(河北大学物理系)

1981年2月16日收到

提 要

本工作用红外双共振技术测量了 BCl₃ 分子的振动激发态吸收光谱。观察了分子间的多种弛豫过程及能量转移过程。得到关系式 $Pr_{V-V}^{(11\text{BCl}_3)} = 3$ 微秒·托。观察到径向声波对双共振信号的调制,声速为 2×10^4 厘米/秒,与计算值相符。

一、引 言

分子在单色红外激光场作用下,共振吸收引起某一分子的某一振动模式的选择性激发,是一个有趣而重要的问题。对其能量转移及弛豫过程的研究,对弄清选择性红外光化学反应进程,分离同位素,取得分子间相互作用的基本弛豫参数等都是十分重要的^[1,2]。BCl₃ 在 10.6 微米具有良好的吸收峰,已广泛地用于激光分离同位素^[3],观察红外多光子可见发光现象^[4]等的研究。红外-红外双共振测量,为研究分子振动激发态光谱提供了有益的方法^[5,6]。不过所用数据处理系统过分复杂。尤其对弛豫过程的了解仍有含糊之处,例如,作为一种重要的能量转移方式,快速 $V-T$ 转移引起的声调制,其传播的方式等都未加说明。不同作者给出的 BCl₃ $V-V$ 转移时间,存在 2—3 个量级的相差^[7,8]。此外,多光子引起 BCl₃ 可见光-声-光荧光^[9]的强烈声扰动的起因仍待探讨。

本工作用时间分辨及频率分辨的测量技术,测量了 BCl₃ 激发态吸收谱,对振动激发弛豫现象进行了观测,测量了不同功率,气体压力对 ¹¹BCl₃ 及 ¹⁰BCl₃ 的相互弛豫的影响,观察到声对红外吸收讯号的调制现象,并对其动力学过程进行初步分析。

二、实 验 装 置

实验装置如图 1 所示,泵浦用 TEA CO₂ 激光器基本结构参见文献[3,4]。实验中用平面光栅选频(80 条线/毫米),激光器运转在 10.6 微米带的 P(12) 线,每个脉冲的能量在 0.5 焦耳以下,光束直径为 2 厘米,这样泵浦激光功率密度 $\sim 10^5$ 瓦/厘米²,可以忽略多光子过程。探测用可调谐连续激光器为 Spectra-Physics (950 A) 型,选择 10.6 微米带的

P 及 R 支线作探测频率, 其功率不稳定性 $< 0.5\%$, 频率不稳定性 < 50 千赫. 输出功率用衰减器控制, 保证吸收不至饱和. 吸收池直径 2.2 厘米, 长 50 厘米, 与真空系统直接相连, BCl_3 样品纯度 99.9%. 用铊镉汞红外接收器测量探测光束的变化, 用宽带示波器 SS-6300 显示信号. 整个系统进行了仔细的光电屏蔽, 保证所测信号是双共振信号. 实验中 BCl_3 气压在 0.14—1 托之间.

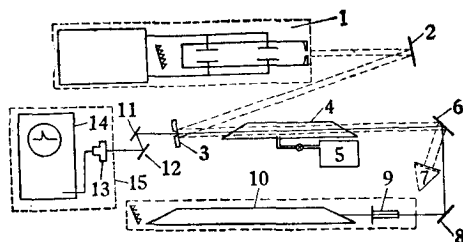


图1 红外双共振实验装置

1 为 TEA CO_2 激光器; 2, 6, 8, 11, 12 为全反射镜; 3 为带孔反射镜; 4 为 BCl_3 吸收池; 5 为真空配气系统; 7 为破斗能量计; 9 为红外衰减器; 10 为连续 CO_2 激光器; 13 为铊镉汞红外接收器; 14 为 SS-6300 示波器; 15 为屏蔽室.

三、结果与讨论

1. 激发态吸收光谱

图2为0.43托 BCl_3 样品在激光脉冲作用后的吸收光谱. $k(\nu)$ 为吸收系数, 泵浦脉冲的能通量 $\phi = 105.6$ 毫焦耳/厘米². 时间取 $V-V$ 过程结束的时刻, 对应着瞬时的振动平衡态. 显然吸收带发生了红移. 改变激光能通量得到类似的结果. 红移量随激光能通量的增加而增大. 和基态一样, 没有观测到激发态吸收有结构.

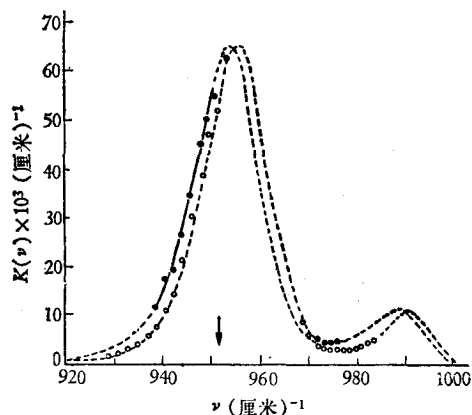


图2 BCl_3 的 ν_3 振动模吸收光谱

* 表示基态吸收光谱; ● 表示能通量为 105.6 毫焦耳·厘米⁻² CO_2 激光脉冲作用后的吸收光谱 (箭头指出激发频率)

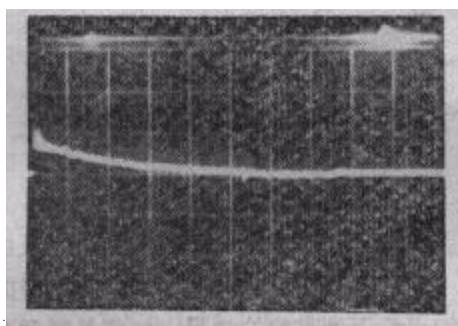
由 BCl_3 分子的线性吸收光谱可见, 10.6 微米带的脉冲 CO_2 激光 $P(12)$ 线泵浦 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子, 探测激光的 P 支线与 $^{11}\text{BCl}_3$ 的吸收带匹配, R 支线监测着 $^{10}\text{BCl}_3$ 分子吸收的变化。由激发态吸收谱看到, 探测频率低于泵浦频率时吸收增加; 探测频率在高于泵浦频率的 P 支线时吸收减少; 探测频率在 $R(12)$ – $R(22)$ 线之间时吸收增加。不同频率的探测信号的典型的波型图示于图 3 中, 其吸收特性依赖于探测信号的频率。由于分子振动的非简谐性, 振动激发分子的振动吸收光谱向长波位移。在初始吸收带区域的吸收系数减少, 同时在长波方向出现吸收增加。而 R 支线监测的吸收增加是由 $^{10}\text{BCl}_3$ 受碰撞激发所致。

此外, 由激发态吸收光谱可以得到平衡振动温度。借助于量子比热公式^[10](不考虑电子能量)

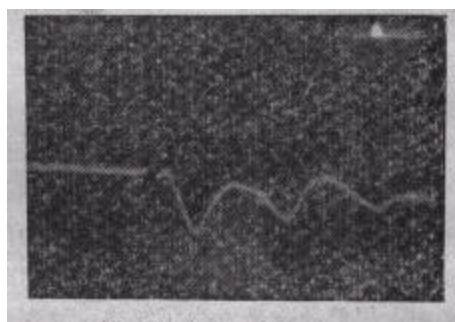
$$E_{\text{振}} = \sum_i g_i h\nu_i \frac{1}{\exp(h\nu_i/kT) - 1},$$

$$E_{\text{转}} + E_{\text{平}} = 3kT,$$

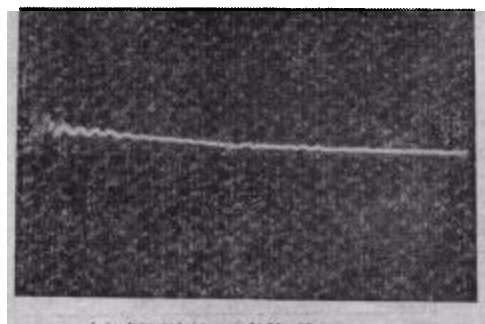
其中 $E_{\text{振}}$, $E_{\text{转}}$, $E_{\text{平}}$ 分别是 BCl_3 分子的振动、转动、平动能量, ν_i 和 g_i 是本征频率和退化因子。注意到 $T_{\text{振}}$ 实际上依赖于相互作用的自由度。在弱激发、低气压条件下, 可以认为由于近共振相互作用, 振动自由度优先加热而平动自由度保持初始温度实现平衡^[6], 实验



(a) 探测波长: $P(26)$ 线;
扫速: 2000 微秒/厘米²;
气压: 0.43 托;
激发能量 75 毫焦耳/厘米²



(b) 探测波长: $P(12)$ 线;
扫速: 50 微秒/厘米²;
气压: 0.43 托;
激发能量 136 毫焦耳/厘米²



(c) 探测波长: $R(18)$ 线;
扫速: 2000 微秒/厘米²;
气压: 1 托;
激发能量 99 毫焦耳/厘米²

图 3 在脉冲 CO_2 激光 10.6 微米带 $P(12)$ 线激发下, BCl_3 分子对不同频率探测光束的吸收波型图

中测得的值可求得吸收的能量 $\langle n \rangle h\nu, T_{\text{振}}$, 结果列于表 1.

表 1

ϕ (毫焦耳/厘米 ²)	66.3	75.4	105.6	136.5
$\Delta\phi$ (毫焦耳/厘米 ²) 吸收	8	10.2	17.3	24.2
$\langle n \rangle$	0.18	0.23	0.38	0.54
$T_{\text{振}}(\text{K})$	3.7×10^2	3.9×10^2	4.6×10^2	5.2×10^2

2. 瞬态吸收与弛豫动力学

图 4 是 0.43 托 BCl_3 , 连续 CO_2 激光频率为 $P(26)$ 和 $R(20)$ 时的波型图. 与文献 [5] 稍有不同, 本项工作中声调制是十分明显的, 我们认为信号变化可能是由于下面四个主要过程引起. 其原理可由图 5 表示.

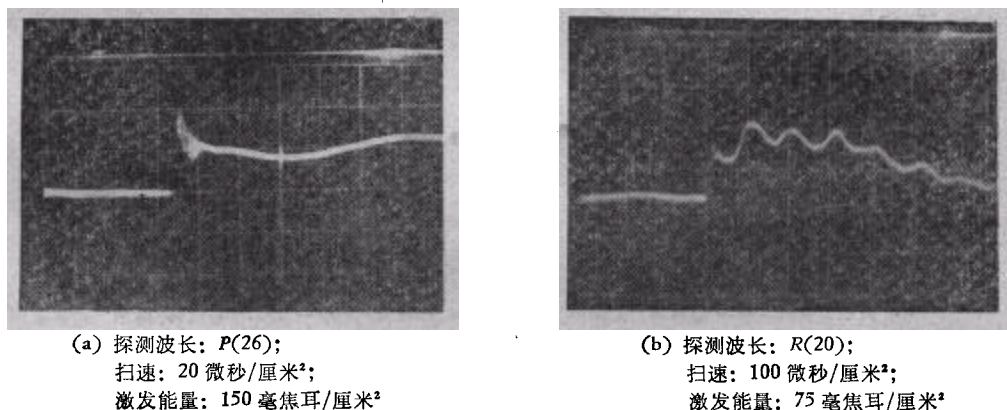
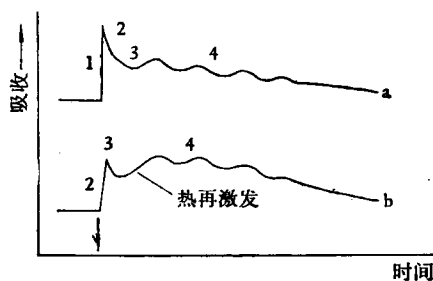


图 4 实验所得双共振信号波型

图 5 BCl_3 红外双共振信号原理图

a 为 $^{11}\text{BCl}_3$ 双共振信号原理图;

b 为 $^{10}\text{BCl}_3$ 双共振信号原理图(箭头指出激发时间)

- (1) 激光泵浦了一定数目的 BCl_3 分子到 $\nu_3 = 1$ 态的某些转动能级.
- (2) 由于迅速的近共振的 $V-V$ 过程使振动态分子进行重新分布.
- (3) 经过 $V-\{V \cdot R \cdot T\}$ 过程, 使吸收池气体局部加热, 产生声波.
- (4) 经过慢速的热传导, 使吸收池气体回到初始温度.

根据上述分类, 从图 4(a) 可见, $^{11}\text{BCl}_3$ 分子在 0.43 托气压下的 $V-V$ 弛豫时间 $\leq$

8×10^{-6} 秒. 图 6 是不同气压下的结果. 我们得到: $Pr_{V-V}^{(^{11}\text{BCl}_3)} \sim 3$ 微秒·托. 这相当于 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子的 $V-V$ 能量转移约在 4×10^1 次碰撞后完成. 图 4(b) 中的 $R(20)$ 线的上升时刻可用来估计 $^{11}\text{BCl}_3$ 到 $^{10}\text{BCl}_3$ $V-V$ 转移速率. 信号上升时间 $\leq 5 \times 10^{-6}$ 秒, 可以认为, 它表示着 $^{11}\text{BCl}_3$ 到 $^{10}\text{BCl}_3$ 分子的 $V-V$ 转移过程的结束. 随后的 $V - \{V \cdot R \cdot T\}$ 过程, 由图中可见, 弛豫时间 $< 2 \times 10^{-5}$ 秒, 此过程的完成, 可由图 4(b) 信号变化来判断. 显然在声调制到达前已有明显的热再激发产生. 约在 55 微秒后声调制信号出现. 图 3 所示慢弛豫过程对应于过程 (4), 即热传导过程. 1 托时的弛豫时间约为 6.5 毫秒. 图 7 是不同气压时的实验结果, 可见热弛豫时间随气压线性增加.

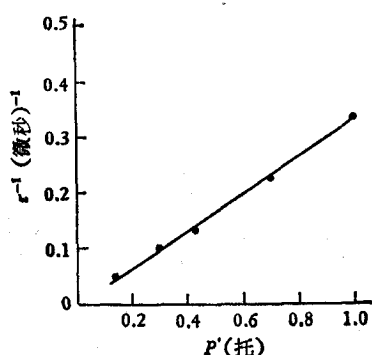


图 6 $^{11}\text{BCl}_3$ 的 $V-V$ 过程的 Pr 关系 $\phi = 105.6$ 毫焦耳/厘米²

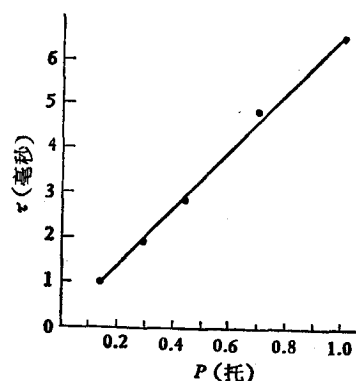


图 7 BCl_3 的热弛豫时间 τ 与气压 P 的关系 $\phi = 105.6$ 毫焦耳/厘米²

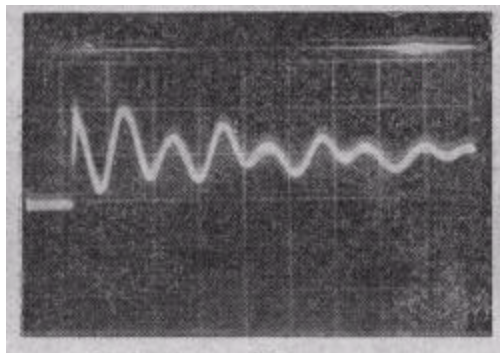
有趣的 $V-V$ 弛豫过程可用类似于文献[6]的简单考虑来加以解释: BCl_3 分子与红外场相互作用的结果, 使得系统中包括两种分子; 一种是被场直接激发的分子, 一种是未被场直接激发的分子. 后者又由两部分组成: 一是未被直接激发的 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子, 一是同位素分子 $^{10}\text{BCl}_3$ ($\sim \frac{1}{4}$) (文献[6]中的考虑有含糊之处). 直接由场激发的 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子在碰撞相互作用之下, 一方面发生快速的分子内的 $V-V$ 弛豫, 使 $\nu_3 = 1$ 以下的各振动能级布居, 另一方面与未被直接激发的 $^{11}\text{BCl}_3$ 和 $^{10}\text{BCl}_3$ 分子发生能量转移, 就其转移速率讲, 它们都是难于区分的. 值得注意的是, 按 $V-V$ 过程的完成而论, 两者又不尽相同. 从实验结果知, $^{11}\text{BCl}_3$ 到 $^{10}\text{BCl}_3$ 的 $V-V$ 过程与 $^{11}\text{BCl}_3$ 的 $V-V$ 过程是可以区分开来的. 后者满足 $Pr_{V-V}^{(^{11}\text{BCl}_3)} \sim 3$ 微秒·托的关系, 而前者对气压的依赖还有待进一步澄清. 事实上, 我们可以假定, $^{11}\text{BCl}_3$ 到 $^{10}\text{BCl}_3$ 的 $V-V$ 转移是由下述过程实现的:



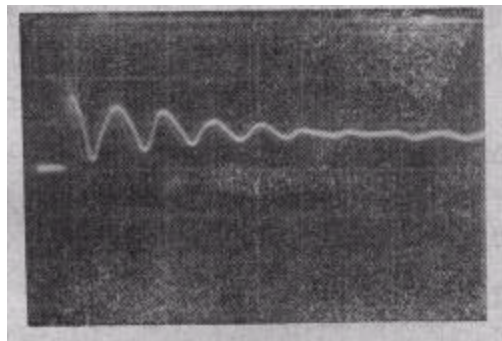
显然这个过程不仅与气压有关, 而且与 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子直接被激发的分数有关. 在激发分数与气压不满足线性关系时, 该过程的气压依赖将会有不同于简单的 $Pr = \text{const}$ 的关系. 这个问题的研究尤其是在强红外场(多光子过程发生)作用下研究转移时间与物理条件的关系对激光化学和激光同位素分离将是有意义的.

三、声对吸收的调制

图 8 是在不同探测频率时的波型图, 强的声扰动迭加在探测信号之上. 实验中改变吸收池的形状, 观测到了振荡波型的变化. 图 8(a) 是探测光束与池轴成一角度时的波



(a) 探测频率: $P(16)$;
扫速: 100 微秒/厘米²;
气压: 0.43 托;
激发能量: 105 毫焦耳/厘米²



(b) 探测频率: $P(20)$;
扫速: 100 微秒/厘米²;
气压: 0.43 托;
激发能量: 136 毫焦耳/厘米²

图 8 声对吸收信号的调制波型

型, 图 8(b) 是探测光束与池同轴时的波型, 可见(a)中的高低调制在(b)中消失. 测得振荡周期为 110 微秒, 声扰动幅度与气压的关系示于图 9 中, 可见声扰动的幅度与气压近似成二次方关系.

CO_2 激光诱发的声现象已经在 SF_6 ^[7], BCl_3 ^[5] 等分子中发现. 文献[7]报道的 SF_6 声现象是沿轴向传播的, 而文献[5]对 BCl_3 声现象没有给出有意义的说明. 用 SF_6 样品作比较, 我们发现 BCl_3 的声扰动的幅度远比 SF_6 为大. 其原因可能与 BCl_3 快速 $V-T$ 转移时间有关. 近年来, 光-声技术已被用来研究包括能量转移过程在内的多种物理现象. 关于声扰动的理论考虑可由宏观输运过程的理论完成. 下面就一些感兴趣的问题作简单讨论.

1. 从图 8 可见, 声扰动信号在激光脉冲后约 55 微秒出现, 改变气压未发现提前或延迟现象. 从振荡周期知, 这正好对应着声从壁上反射回探测区域的时间. 由此可以得出: (1) $V-V$, $V-\{V \cdot R \cdot T\}$ 转移必须是非常迅速的; (2) 声在径向以行波形式传播; (3) 声传播的速度 $v \approx 2 \times 10^4$ 厘米/秒, 这与 $T = 460 \text{ K}$ 时的计算值 $v = \left(\gamma \frac{KT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.92 \times 10^4$ 厘米/秒相符. 与从文献[11]所得 v_{SF_6} 值所算得 v_{BCl_3} 值一致.

2. 实验中测量的是吸收信号, 某些频率是监测激发态吸收的变化. 因此, 声的扰动反

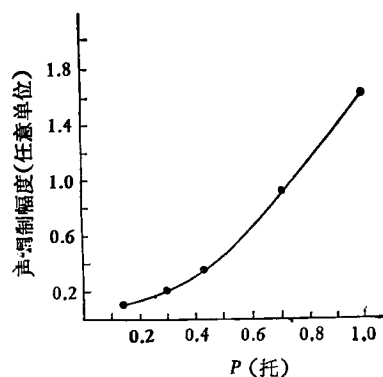


图 9 声调制幅度(任意单位)与 BCl_3 气压 P 的关系, $\phi = 105.6$ 毫焦耳/厘米²

应在吸收信号上应是能量扰动的结果。图 9 的结果证实了这一结论。同时我们认为强的声扰动可能由下述两种因素产生：(1) 压力波在行进过程中对气体产生压缩，压力脉冲到达时，该区域的相对粒子密度增加，从而使吸收增加。压力脉冲过后，该区域的粒子密度减小，于是又使吸收减少。(2) 温度的波动（与压力波同步）对气体分子的状态发生影响，温度脉冲到达时，该区域的分子出现热再激发而使吸收增加。从 R 支频率监测的结果可以清楚地看到这一点。温度脉冲过后，激发态分子发生 $V-V$, $V-\{V \cdot R \cdot T\}$ 弛豫使吸收减少。对于该两种过程的量的关系尚待进一步分析。

本文用红外双共振技术测量了 BCl_3 分子的振动激发态光谱，对分子间的多种弛豫过程及能量转移过程的观察，得出 $P\tau_{V-V}^{(11\text{BCl}_3)} = 3$ 微秒·托关系。观察到径向声波对双共振信号的调制，并得到与计算值相符的 2×10^4 厘米/秒的声速。进一步的强场下的高振动激发态的弛豫动力学研究正在进行。

感谢张志三先生、唐福海同志的关心、分子光谱组同志的协助以及林光海同志的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] 徐积仁, 物理, **8**(1979), 97.
- [2] R. V. Ambartsumian, V. S. Letokhov, "In Chemical and Biochemical Application of Lasers", Vol. 3, ed. by C. B. Academic Press, N. Y. (1977).
- [3] 激光同位素分离研究组, 激光, **6**(1979), 11.
- [4] 徐积仁、蒋义枫、黄南堂、林光海, 物理学报, **29**(1980), 732.
- [5] Paul, L. Houston *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, **58**(1973), 3373.
- [6] В. Н. Баграташвили, В. С. Должиков, В. С. Летохв, *ЖЭТФ*, **76** (1979), 18.
- [7] R. D. Bates, Jr, G. W. Flynn, J. T. Knudtson and A. M. Ronn, *Journal of Chemical Physics*, **53** (1970), 3621.
- [8] O. R. Wood and S. E. Schwarz, *Appl. Phys. Letters*, **16**(1970), 518.
- [9] 徐积仁、唐福海、蒋义枫、黄南堂, 科学通报, **4**(1979), 11.
- [10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. «Статистическая Физика», «Наука», (1964).
- [11] I. Burak, P. Houston, D. G. Sutton and J. I. Steinfeld, *Journal of Chemical Physics*, **53**(1970), 3632.

INFRARED ABSORPTION INVESTIGATION OF VIBRATIONAL EXCITED RELAXATIONS IN BCl_3

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

(Institute of Physics, Academia Sinica)

FU GUANG-SHENG WU ZHEN-QIU

(Department of Physics, Hebei University)

ABSTRACT

The absorption spectrum of the vibrational excited state in BCl_3 has been obtained by means of a infrared double resonance technique. A variety of relaxation processes and energy transfer processes were observed. The relationship $\text{pr}_{\nu-\nu'}^{(\text{BCl}_3)} = 3\mu\text{s} \cdot \text{torr}$ has been obtained. A radial sound modulation was observed on the double resonance signal. The sound velocity is $2 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ and it agrees with the calculated value.