

强红外激光引起 BCl_3 分子可见荧光的 脉冲光-声-光效应

蒋义枫 黄南堂 徐积仁

(中国科学院物理研究所)

林 光 海

(中国科学院力学研究所)

1981年2月16日收到

提 要

用时间、空间分辨的方法研究了 OAO 荧光对时间、空间的依赖关系。观察到反应池几何形状对 OAO 荧光的显著影响。记录了 CO_2 脉冲激光激发 BCl_3 分子时形成的脉冲声波,及其与 OAO 荧光的对应关系。证实了 OAO 荧光是脉冲声波对 BCl_3 激发态分子的再激发。用简单的模型计算了 OAO 荧光的形成、轴向移动速度,结果与实验基本一致。

一、引 言

在高功率激光作用下,激光在非共振吸收介质中的传输,随着气体吸收热量引起的膨胀,可以形成单个尖锐的密度及压力升起^[1],脉冲声以柱面波向外传输。不过所用 NH_3 的气压很高,直至 100 个大气压。形成脉冲声的过程,在共振吸收介质中,气体压力可以明显地降低。在脉冲 CO_2 激光辐照下,在 SF_6 及 BCl_3 等共振吸收介质中,在几十 torr 至几 torr 低气压气体中也证实存在声效应^[2-5]。但脉冲声的传输是沿激光束的方向前进的^[2]。随着压力波的行进,并伴随有 $10\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 的红外荧光^[2,4,6]。由此可以确定分子的若干振动弛豫参数。随着 TEA CO_2 激光器的发展, BCl_3 气体对强红外激光的吸收,可以达到分子的高振动激发态,形成分子分解的可见荧光现象^[7]。这是一类更为复杂的多光子吸收及碰撞能量转移现象^[8,9]。因为出现的可见荧光是与分子所达到的有效振动温度引起的分子分解行为相关的。分子每发射一个可见光子,至少需积累几十个红外光子的能量。无疑,了解这类过程的机制,对研究激光化学及激光分离同位素的能量转移过程以及激光引起的气体动力学过程是有益的^[10,11]。上述两种过程之间的联系,表明可能存在由红外激光引起分子可见发光的同时也产生了脉冲声,当这种脉冲压力波通过某种物理原因,例如经壁面的反射再度进入振动激发态分子气体时,将可能引起分子再激发,直至再度引起分子分解,发出可见荧光,即是脉冲光-声-光效应^[12],简称 OAO 荧光。因为压力波的扰动是一种弱扰动,直接由这种弱扰动,一般是难以形成分子分解发光的。因此,进一步论证该效应存在的条件将是有益的。

本文将从激发条件, 改变气体室几何结构, 分析直接检测到的压力波, 论证存在声光对应关系。用空、时、谱分辨等方法, 探讨该荧光过程的若干基本关系, 表明脉冲声的扰动是其主要来源。并且由该过程可以估计分子高振动激发态的若干非线性弛豫现象。

二、实验装置

实验装置的基本结构与文献[9]类似, 并作了若干改变。TEA CO_2 激光器的能量通常不大于 2J。为了检验激光时间波型对可见荧光的时间波型的影响, 还利用了一对等焦距 Ge 透镜作等离子体削波器, 由此获得激光半宽度 $\sim 50 \text{ ns}$, 通过一级放大器解决了削波以后的能量补偿。用 $80 \text{ 线} \cdot \text{毫米}^{-1}$ 的光栅选频, 观察了不同 CO_2 激发支线对可见荧光激发的“阈”效应。

气体室的主体与文献[9]相同, 是六面有窗口的黄铜气室, 内径 4cm, 不同的窗口分别用于观测可见荧光及在空间不同位置的的压力波波型。检测声脉动用了 LiNbO_3 压电传感器¹⁾及标准冲击波传感器²⁾。两种传感器的上升时间都可达 $0.2 \mu\text{s}$ 。传感器可以伸入气体室内, 并可调整相对于发光区的不同位置。气室内部放置不同限制物, 可估计气体室几何结构对传布波的影响, 从而确定 OAO 荧光与脉冲声的对应关系。测量可见荧光仍然采用了空、时、谱的分辨方法。用 $f = 4.5 \text{ cm}$ 的 Ge 透镜将激光束聚焦于反应池中央。用 1 mm^2 光栏在荧光像平面上逐点移动记录的方法, 决定可见荧光在空间不同位置上随时间的变化。通过单色仪检测可见荧光, OAO 荧光与前峰荧光³⁾是一致的, 说明所有这几种过程产生的可见荧光都起源于 BCl_3 分子分解的同一碎片^[9]。但是达到分子分解发光的不同的时、空行为, 表明有不同的能量转移的物理过程引起的分子分解。因之可以探讨分子在高振动激发态弛豫平衡过程中的不同机制。

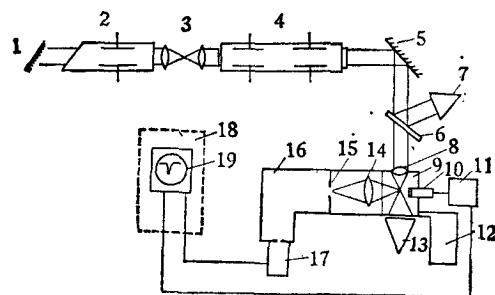


图 1

1—光栅; 2— CO_2 振荡器; 3—削波器; 4—放大器; 5—反射镜; 6—分束器; 7—能量计; 8—Ge 透镜; 9—样品池; 10—声传感器; 11—前置放大器; 12—真空系统; 13—能量计; 14—成像透镜; 15—狭缝; 16—单色仪; 17—光电倍增管; 18—屏蔽测量室; 19—示波器

1) 经声学研究所施仲坚同志协助解决。

2) 经力学研究所范良藻同志协助解决。

3) 前峰荧光定义为以前讨论过的“瞬时”及“延时”可见荧光的两个峰, 或称第一、二峰。

测量 OAO 荧光的装置见图 1.

BCl_3 样品的纯度为 99.9%, 样品进入气室前经低温精制, 气室直接与真空系统相联, 观察气压的范围为 0.5torr 至 50torr. 光电倍增管接收到的讯号是经过仔细屏蔽及线性校正的, 保证了记录系统的可靠性^[9].

三、实验结果

1) 可见荧光的时、空分辨测量

从上述实验条件分析可知, OAO 荧光不可能是由于激光不规则涨落引起的发光. 因为激光脉冲 $\leq 50\text{ns}$, 而可见荧光延伸至 $50\mu\text{s}$ 以上, 经过激光波型控制实验, 排除了几个微秒以后激光尚有可估量输出能量的可能性. 该荧光也不可能是化学次级反应发光, 正如文献[12]给出, 化学杂质作用引起的发光是弥散分布, 化学发光可以依赖于激光强度及杂质的种类及含量, 但一般讲来气体中杂质分布应当是均匀的, 引起的发光也是均匀的. 另一方面, 化学发光不可能有间断性的时延发光, 因为化学过程是与分子分解碎片的反应进程有关^[12], 其结构应与前峰“延时”荧光相似. 类似的讨论也适合于排除简单的复合发光. 因为这两类发光的时空分布都不会灵敏地依赖于气体室的几何结构, 都应有类似前峰的时延进程, 可以用碰撞模型来分析. 既然不同过程的可见荧光的光谱结构相同, 则完全可以认为该荧光过程是与分子弛豫过程中某一类其它的物理进程相关.

保持激光功率低于气体击穿的条件, 在 2—40torr 纯 BCl_3 气体中, 观察到在时延 $\sim 100\mu\text{s}$ 时, 可见荧光的强度出现偏离指数衰减的“反常”增长现象, 该荧光过程具有新的“阈”效应, 图 2 表明, 存在已经观察过的前峰荧光的条件下, OAO 荧光可以出现或不出现. 前峰荧光宽度一般 $\leq 5\mu\text{s}$. 在图 2 中 OAO 荧光的强度分布及相对于激光的时延

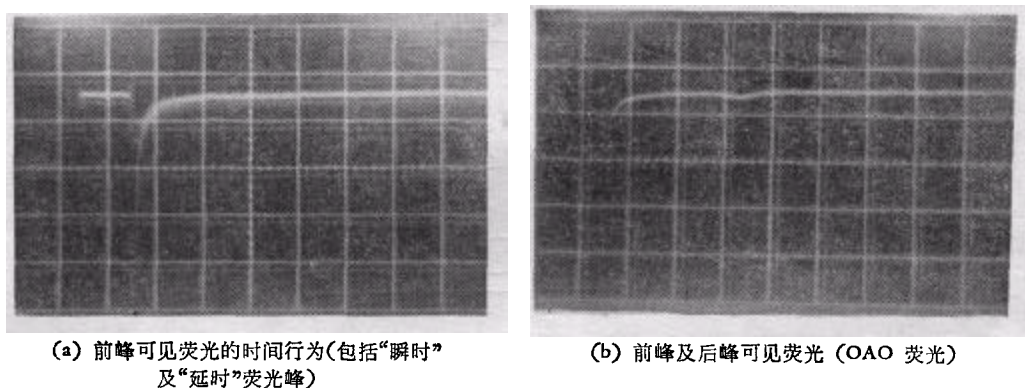


图 2

量依赖于激光功率、频率、 BCl_3 气压. 并依赖于气体吸收池的内部结构及参数. 图 3 是用空间取样获得的一组典型的沿激光传播方向, 在激光焦点前后沿轴线上不同空间位置的可见荧光随时间变化的波型, 该荧光的时延量不像前峰荧光那样相对于焦点呈对称分布^[9], 第三、第四峰组成的后峰荧光, 出现的时间已相对于焦点呈现出完全不对称的分布, 一般表现为沿激光方向单向时延增长, 其具体数值依赖于激发条件. 第四峰荧光峰值时

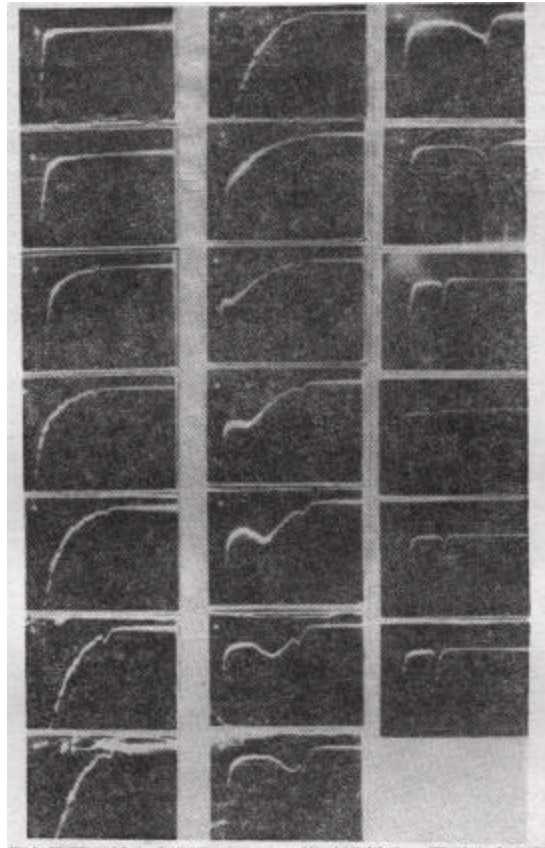


图 3 沿可见荧光像平面轴向上每移动 1mm 的时间行为 图形由上至下,由左至右

间随位置的关系由图 4 表示。从图 4(b) 看出,在气压较低的情况下,也可能出现从反应室两端向激光焦点处双向时延增长的情况。这可以理解为,随 BCl_3 压力的降低, BCl_3 的吸收减少,而透过 BCl_3 到达焦点后区域的激光能量随之增加,因此焦点前后区域的激光

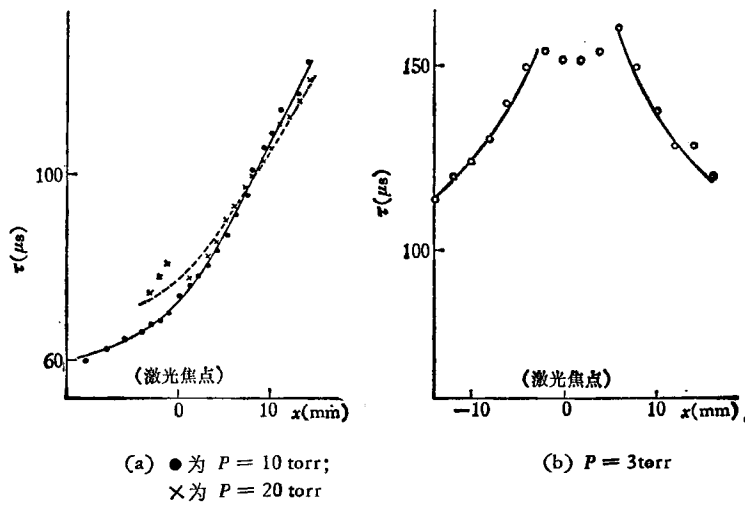


图 4

能量密度趋于接近, 因此两个区域加热情况也趋接近, 由前后两部份分别产生的压力波也趋对称. 在此情况下 OAO 荧光出现双向延迟的现象是可以理解的. 在相同激光能量及几何结构的条件下, 第四峰值荧光沿激光轴向移动的平均速度, 大体上随气压降低而很快减小. 图 5 给出第四峰光点平均移动速度随气体压力依赖的关系. 第三、四峰值随空、时的依赖关系只有逐点记录方法才能分辨, 因为第三峰出现在前峰荧光尚未终止的时刻, 可以估计, 第三峰值的物理过程一般是弱依赖于气体室参数. 第四峰值出现时间可与声波行经反应室的时间相比, 因之亦可估计第四峰的物理过程是强依赖于气体室参数. 第

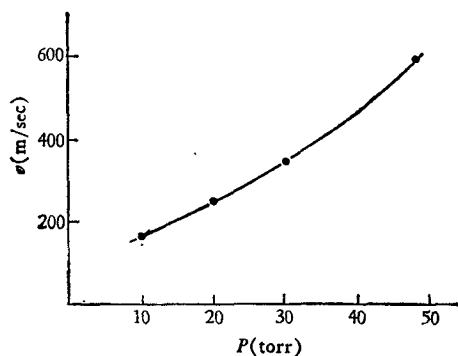


图 5 第四可见荧光峰平均移动速度随气压依赖

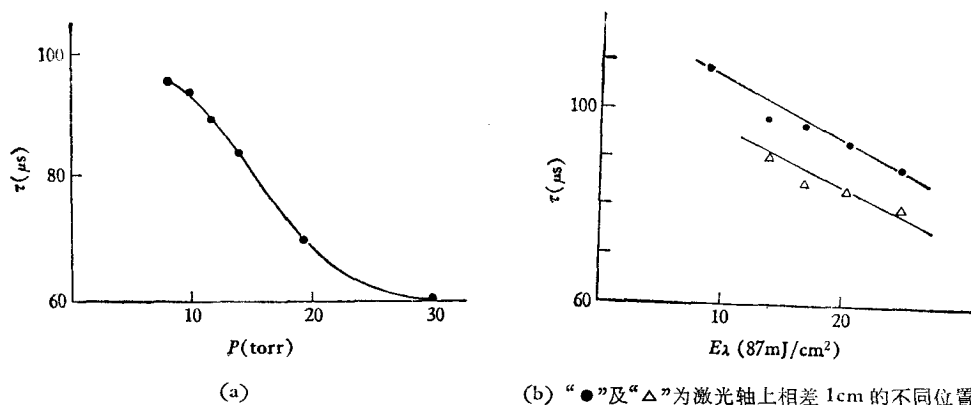


图 6 第四荧光峰延迟量 τ 对气压 (a) 及激光能量 (b) 的依赖关系

四峰值可见荧光在焦点区出现的时延量对气压及激光能量的依赖可由图 6 表明, 随着气压增高及激发能量加大, 第四峰值荧光出现的时间提前. 直至 2 torr 低压气体中, 在激光轴线上仍然观察到第三、第四峰. 继续降低气压, 在同一实验条件下第三峰存在, 而第四峰趋向消失. 表明该两过程形成的条件不尽相同. 第三峰值在空间出现的范围较第四峰为窄, 约处于焦点附近 \pm 几毫米区域内, 其沿轴向移动速度也远较第四峰为慢, 由图 3 测得为 $6-8 \times 10^3 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$.

为了更清晰地看到 OAO 荧光形成的空间构型, 随激光能量及反应室几何构型的依

赖,工作中直接记录了观察到的可见荧光照相。图 7(a) 是取自以前的可见荧光图片¹⁾,焦点区为暗区。存在强 OAO 荧光时,焦点附近出现亮环,见图 7(b)。可见荧光沿激光束表现不对称,远离焦点端可见荧光束的收缩,可能与自聚焦效应引起的光束收缩有关。由空

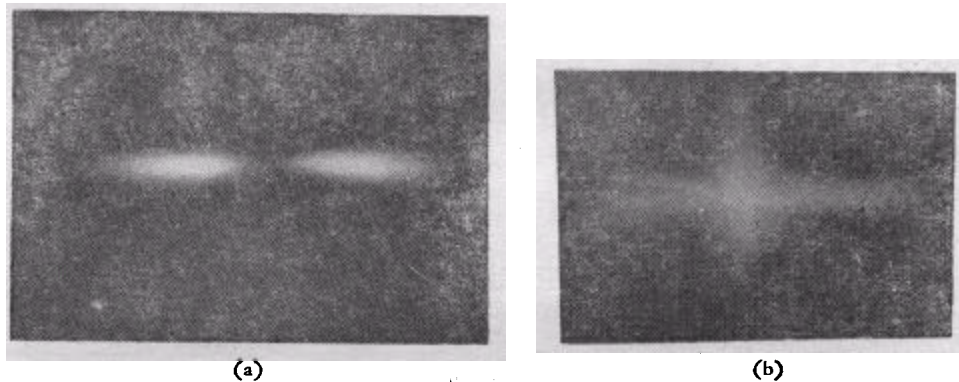


图 7

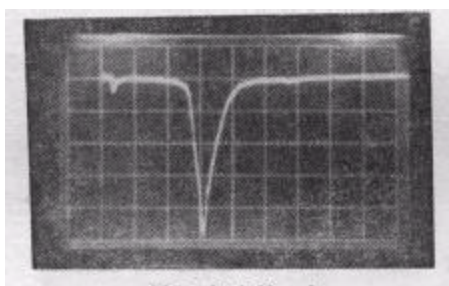
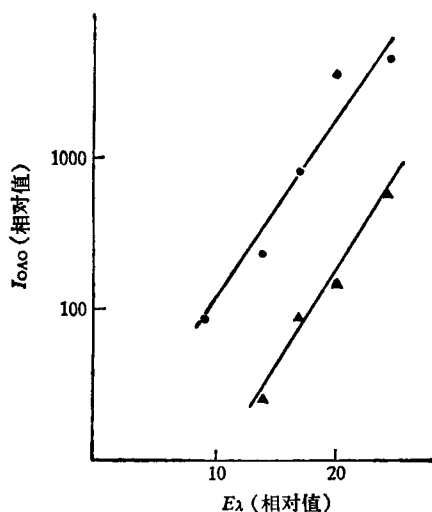
图 8 扫速 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 

图 9 “●”和“▲”为激光轴上相差 1 cm 的不同位置

间取样的时间分辨测量可知,亮环是在前峰荧光几乎消失以后再发生的。图 8 给出与亮环发光处直接对应的时间分布。发光区扩展至未直接受激光束照射的区域,证明存在再激发现象。即由于分子受激光辐照后,处于高振动激发态的分子,在其将能量向气体分子其它自由度转移过程中,出现能量弛豫的非线性再分布。其强度在空间某些特定区域的增长,非线性地依赖于入射激光的能量,其结果由图 9 给出。从图 9 表明,在空间某些区域,输入激光的能量增加不到一倍,而 OAO 荧光强度可以增加 2—3 个量级。当然,可以设想,由于焦点处的分子随激光能量增加形成的剧烈分解,引起激波激发周围的分子。但是从时间延迟量分析可知,这种非线性增长不是由于直接的一次过程引起的。即应考虑比直接受激波激发更为复杂的原因。从而设想它来源于反射压力波的反交增强激发。光

1) 《物理》,1978年,第 1 期封面。

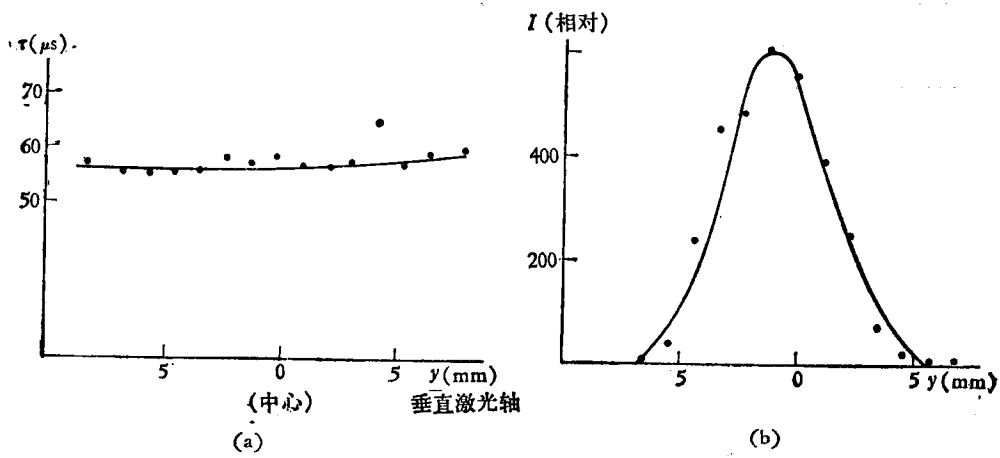


图 10

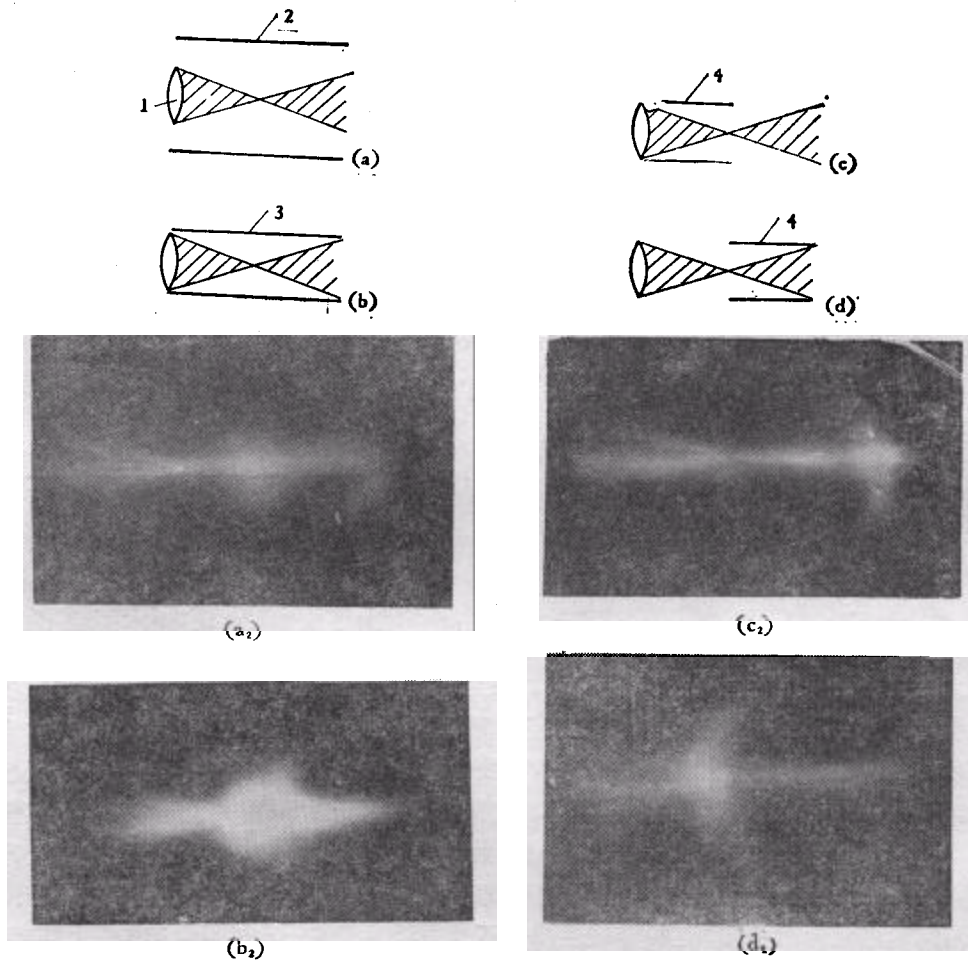


图 11

1— $\phi 20$, $f45$ 的 Ge 透镜; 2— $\phi 40$, $L90$ 石英管;
 3— $\phi 20$, $L90$ 石英管; 4— $\phi 20$, $L45$ 石英管

环沿垂直激光轴线方向出现的时间几乎是相同的. 图 10(a) 给出峰值延时测量. 其强度分布相对于轴线很快衰减, 表明与波强度减弱及振动激发态分子浓度减少有关, 图 10(b) 给出这种分布. 为了进一步判明 OAO 荧光出现是依赖于脉冲反射波的反相增强效应, 即光环的出现将依赖于气室的几何参数. 工作中在反应室内放置不同限制物, 观察到完全不同的结果. 图 11 给出一组可见荧光照片及与之相对应的观察条件. 在图 11(c) 中 OAO 光环出现在远离焦点端, 在图 11(d) 中, 小直径波反射器置于焦点后的半部区域, 同时记录到逆激光传播方向的峰值移动. 图 12 给出图 11(d) 中用空间分辨取样观察到的两束相向移动的结果. 表明主体是柱面对称的反射波, 在焦点前后区域的传播法线稍有

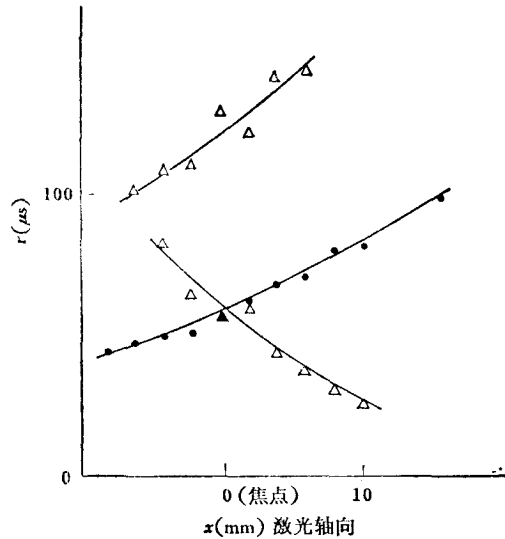


图 12 “●”为图 11(c) 情况下测得;
“△”为图 11(d) 情况下测得

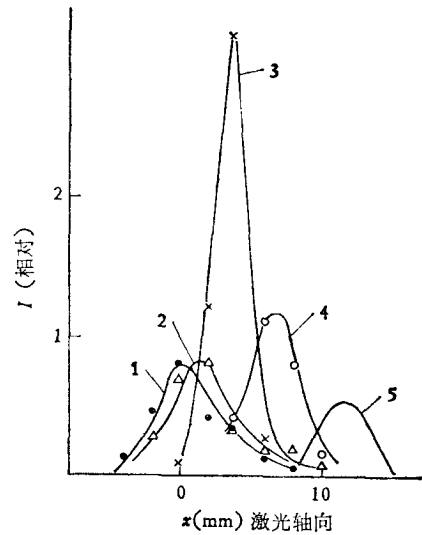
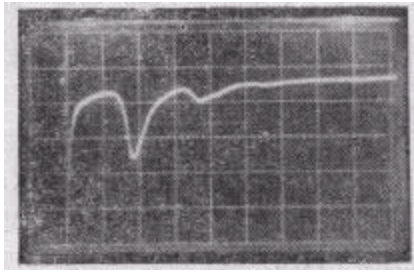
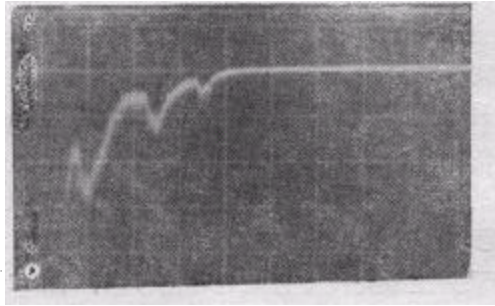


图 13 曲线 1,2,3,4,5 分别为 $t = 40, 60, 80, 100, 140 \mu s$ 时激光轴上的荧光强度分布

倾角. 焦点前后两部份发光区域形成的两个脉冲波略呈双锥形传播, 但由于激光束沿光线传播方向的衰减, 应以焦点区前部的贡献为主, 又因激光束的自收缩效应, 发光区的形状不完全对称, 脉冲波的形状两端也不应完全相同. 因此, 相交的结果形成的光环稍偏于焦点后区增强. 这种由于脉冲反射波相交增强, 使高振动激发态分子在弛豫过程中, 受到再激发, 以致引起分子分解发光增强的现象, 直接用时间分幅可见荧光记录分析最为清晰. 一个典型的可见荧光强度按指数衰减, 同时伴有沿激光轴方向的整体宏观移动, 在时延后受反射脉冲声波再激发的分幅记录由图 13 给出.

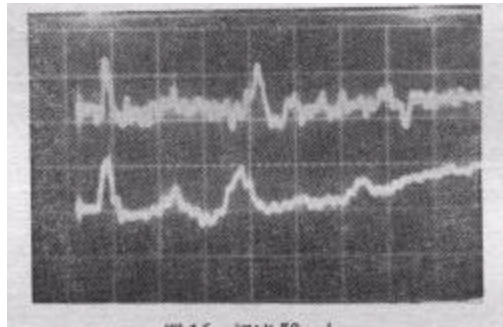
当脉冲波在气体中多次经壁反射通过振动激发态分子时, 出现可见荧光弛豫振荡现象, 荧光呈现准周期性振荡衰减, 见图 14. 荧光强度逐渐减弱, 宽度逐渐加宽, 显然与分子平均振动态温度下降及波强度减弱有关. 由此估计的分子的振动-平动-振动能量转移时间 $\sim 150 \mu s$, 同时也确定了固有声频 $\sim 10 \text{ kHz}$. 在焦点处离轴 $\pm 5 \text{ mm}$ 处置一对 $1 \times 4 \text{ cm}^2$ 平行平板时, 后峰荧光峰出现明显的声频调制现象 (见图 15). 图 15 中估计的声速已接近实际声速. 其与实际声速的偏差, 表明气体温度的改变及存在激光引起的粒子平均定向运动.

图 14 扫速 $50\mu\text{s}/\text{cm}$ 图 15 扫速 $50\mu\text{s}/\text{cm}$

后峰荧光的产生还依赖于入射激光激发频率。当入射激光能量相同的条件下,只于 CO_2 $00^0_1-10^0_0$ 的 $P(18)-P(38)$ 的支线观察到感生的后峰荧光。其最强峰对应于 $P(30)$ 支线,即非线性激发最大值红移 $\sim 20\text{cm}^{-1}$ [13]。其它支线及远离共振支线未观察到后峰荧光。用 $00^0_1-02^0_0$ 强线,能量增加一倍,仍未观察到可见荧光,表明 BCl_3 的吸收系数缺少紫移效应。

2) 脉冲压力波检测

为了进一步分析 OAO 荧光是起源于振动激发态分子受压力增强产生的再激发现象,直接在气体室内记录了脉冲波的过程,图 16 给出两个 LiNbO_3 压电传感器,其中心相距 $\sim 12\text{mm}$,离开激光焦点及轴不远处,用 Tektronix 551 双束示波器同时记录的脉冲波形,扫描原点为激光入射点。由图 16 可知,伴随激光引起的气体分子的受热产生了脉冲声波(或激波)的 a 峰。由双传感器同时性表明,脉冲波接近柱对称的发射源,接着形成气

图 16 扫速 $50\mu\text{s}/\text{cm}$

体稀疏及膨胀,此膨胀引起的压力波传至传感器引起 b 峰。当与 a 峰对应的波到达气室表面,以近柱对称返回中心,波强度增强,再达传感器引起 c 峰,如此往复反射、由于干涉使以后的脉冲压力形成准周期结构。上下两束 c 峰峰值之间的时间差,及 c 峰与 a 峰之间距离变化,表明波束的传播速度是空间依赖的,并沿激光轴向有表观的移动运动。由此估计脉冲波的径向速度 $\sim 2.5-3.0 \times 10^4\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。反射波在轴上会聚,会聚点的时间推移的表观速度达 $4-5 \times 10^4\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$,这一数值与 OAO 荧光沿激光轴向第四峰移动速度是一致的。直接证明了脉冲压力波引起 OAO 荧光的增强作用。这里所得脉冲波传播速度略高于室温中低频声在 BCl_3 气体中的速度 $1.9 \times 10^4\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ [13],表示可能存在 $V-T$

的能量转移,引起了粒子非平均热运动及介质气体的局部升温. 图 17 中给出可见荧光与传感器声压同时记录的波型. 可见荧光的波型依赖于空间观测位置,可见荧光先于压力脉冲出现,表示了压力波传播至传感器所需的时间延迟. b 峰是与后峰荧光峰相对应的,由传播速度估计与声速是一致的. 后峰荧光峰受声频调制的现象在图 15 中已有说明.

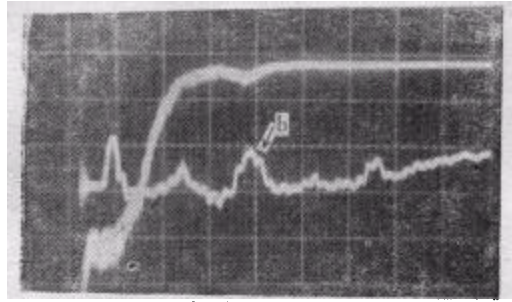
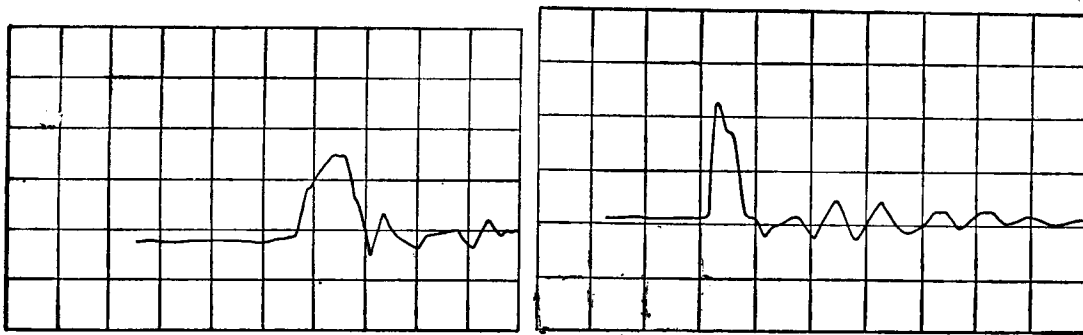


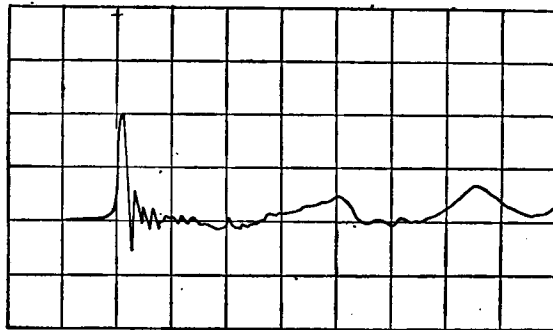
图 17 扫速 $50\mu\text{s}/\text{cm}$

工作中还用标准冲击波传感器,在相同观测条件下对由于 BCl_3 气体光学击穿形成的冲击波及可见荧光时,形成的脉冲压力波波型进行了比较(见图 18). 在速度、幅度、压力上升陡度及脉宽等方面都有明显差别,尤其是当反射波与图 18(c)中 $\sim 150\mu\text{s}$ 处的压力峰相对应时,波前已明显缓慢 $\geq 10\mu\text{s}$,而气体光击穿引起的强激波波前 $\leq 1\mu\text{s}$. 由传感器灵敏度估计压力增量约一倍. 图 19 给出在长时间尺度压力波型记录,传感器给出平均



(a) 可见荧光时脉冲压力波波型 扫速: $10\mu\text{s}/\text{cm}$

(b) 气体光击穿时脉冲压力波波型 扫速: $10\mu\text{s}/\text{cm}$



(c) 可见荧光时脉冲压力波波型 扫速 $20\mu\text{s}/\text{cm}$

图 18

压力缓慢上升,表示分子平均平动温度热平衡化时间 ≈ 1 ms, 压力达最高点后的下降是由于气体温度由管壁传导引起整体宏观冷却, 由此可以估计气体与管壁热平衡时间 ~ 5 ms.

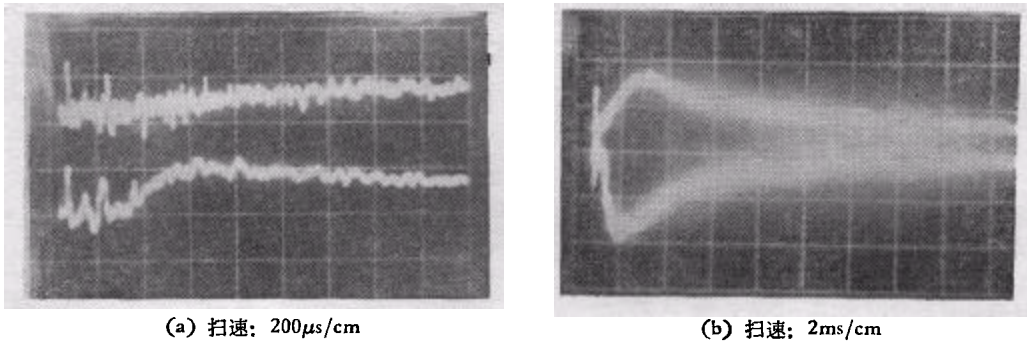


图 19 长时间尺度压力波型图

四、模型及讨论

计算中考虑激光脉冲照射后较长时间的荧光行为, 即指几个微秒到 100 微秒量级的时间范围. 此时, 前峰荧光已经结束, 在 BCl_3 受激分子中各振动自由度之间的平衡已经建立. 如果振动温度甚大于各振型的特征温度, 即 $T_v > \hbar\omega_1/k; \hbar\omega_2/k; \hbar\omega_3/k; \hbar\omega_4/k$, 则处于 BCl_3 振动激发态的粒子数 $n_1 \approx n_{10} - n'_{30}$; n_{10} 为 BCl_3 初始粒子数密度, n'_{30} 为已经解离的 BCl_3 粒子数密度. 在荧光强度不太高的区域, n_1 可近似看作为常数.

前节已指出, 后峰荧光与前峰荧光的起源相同. 这样可见荧光强度 I 为^[9]

$$I = cn^2k, \quad (1)$$

c 为一个常数, k 是与振动温度 T_v , 平动温度 T 有关的速率常数, 可写成^[9]

$$k = c' \sqrt{T} e^{-\frac{E_d}{kT_v}} \left[\sum_{i=0}^5 \frac{\left(\frac{E_d}{kT_v}\right)^i}{i!} + \sum_{i=6}^{\infty} \frac{\left(\frac{E_d}{kT_v}\right)^i \left(\frac{T - T_v}{T}\right)^{i-6}}{i!} \right]. \quad (2)$$

从(2)式可由 T 及 T_v 随时间的变化确定 I 的时间行为. 若在激光照射后, 照射区域振动温度的升高近似正比于激光光强, 这在瞬时荧光不太强的区域可认为是合理的. 那么就产生了一个高斯分布的初始振动温度. 取激光入射方向为 z 向, 激光进入样品池的起点为 $z = 0$ 点, 激光中心轴为 $r = 0$ 轴. 那么, 初始振动温度为

$$T_v(0) = \frac{T_{v0}\omega_0^2}{\omega^2} e^{-\frac{2z^2}{\omega^2}} e^{-\alpha z} + T_0, \quad (3)$$

其中 ω 为高斯束振幅宽度, ω_0 , T_{v0} 为 $z = 0$ 点的振幅宽度和初始振动温度, T_0 为室温, α 为吸收系数. ω 可由透镜的焦距 f , 光束发散角 θ , 波长 λ 决定

$$\omega^2 = \frac{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \omega_0^4 (F - z)^2 - 4F^2 z^2}{F^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \omega_0^2}, \quad F = \frac{f\omega_0}{\omega_0 - f\theta}. \quad (4)$$

由于振动温度和平动温度之间的弛豫, 形成一个平动温度的高斯分布, 从而产生一个基本

是柱向的压力波, 压力波经样品池壁反射后又变为一个向内传布的压力波, 并在光轴附近区域产生一个平动温度的小尖峰. 这样, 从(1)、(2)式可看出, 在压力脉冲到达前 $T \sim T_v$, 则 $I \propto \sqrt{T_v}$, 而在压力脉冲到达时, $\frac{T - T_v}{T} \sim 1$, 于是 $I \propto \sqrt{T}$. 这样就产生了后峰荧光第四峰.

下面我们较为定量地研究 T, T_v 的时间行为. 在我们的情况下可认为转动自由度与平动自由度之间的弛豫过程非常快, 分子内部各振型之间的弛豫也非常快, 因此, 可以用平动温度 T 来描述转动温度, 也可以只用一个振动温度 T_v 来描述所有振动自由度. 能量方程可写成

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{1}{n_1 3k} \nabla(P\mathbf{V}) + D\nabla^2 T + k_1(T_v - T), \\ \frac{\partial T_v}{\partial t} &= D\nabla^2 T_v - \frac{k_1}{2}(T_v - T), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 D 为热传导系数, k_1 为振动、平动能量交换的速率常数. P 为压力, \mathbf{V} 为波后粒子速度. 第一式右边第一项代表脉冲压力波所引起的平动温度升高. 进一步可认为 $T = T_s + T_f$. T_s 代表由扩散引起的缓慢的温度变化, T_f 代表由脉冲压力波引起的迅变的温度变化, 这相当于在相对平缓变化的 T_s 上叠加压力波引起的小尖峰 T_f . 并且认为脉冲压力波通过的时间极短, 所以瞬时的平动温度变化来不及引起振动温度的变化, 也就是说 T_v 不存在迅变部份. 这样方程(5)可写成

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial t} &= D\nabla^2 T_s + k_1(T_v - T_s), \\ \frac{\partial T_v}{\partial t} &= D\nabla^2 T_v - \frac{k_1}{2}(T_v - T_s), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = -\frac{1}{3n_1 k} \nabla(P\mathbf{V}). \quad (7)$$

从(3)式, 初始条件改写成

$$\begin{aligned} T_s(0) &= T_0, \\ T_v(0) &= T_{v0} \frac{a_0^2}{a^2} e^{-\frac{r^2}{a^2}} e^{-\alpha z}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $a^2 = \omega^2/2$, $a_0^2 = \omega_0^2/2$.

解方程(6), 当 T_s, T_v 平衡时, 即 $k_1 t \gg 1$, 得到

$$T_v \approx T_s \approx \frac{2T_{v0} a_0^2}{3(a^2 + 4Dt)} e^{-\frac{r^2}{a^2 + 4Dt}} e^{-\alpha z} + T_0 \quad (9)$$

至于 T_f , 由于压力波脉冲很窄及波动问题在传布中的复杂性, 所以我们实际上并不关心 T_f 随时间变化的细致过程, 而只关心压力脉冲再次到达 $r = 0$ 轴的时间. 由(11)式可看出 T 在 r 方向的变化远较 z 方向快, 可以只考虑 r 方向传布的柱面波. 压力波在传布过程中波面变陡, 形成一个陡峭的波阵面. 若波阵面传布的速度为 U , 波阵面后的粒子速度为 V_2 , 从波阵面前后的守恒定律, 可得

$$U = \frac{(\gamma + 1)V_2}{4} + \sqrt{\left(\frac{(\gamma + 1)V_2}{4}\right)^2 + c_1^2}, \quad (10)$$

式中 γ 为比热比; c_1 为室温下的声速, $c_1 = \sqrt{\gamma R T_0}$; R 为气体常数. V_2 可以写成^[14] $V_2 = \omega(z)r^{-\frac{1}{2}}$. 这样第四峰到达的时间 t 为

$$t = 2 \int_0^R \frac{dr}{U}, \quad (11)$$

式中假设压力波从轴传到壁与从壁传到轴的时间相等. 实验中测得结果证实了这个假定. R 为样品池的柱半径. 将(11)式分为

$$t = 2 \int_0^{R_1} \frac{dr}{U} + 2 \int_{R_1}^R \frac{dr}{U}, \quad (12)$$

$$R_1 = \left(\frac{(\gamma + 1)\omega}{4c_1} \right)^2. \quad (13)$$

将(10)式代入(12)式, 级数展开得

$$t \approx \frac{2R}{c_1} - \frac{4R^{\frac{1}{2}}R_1^{\frac{1}{2}}}{c_1} + \frac{8}{3} \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_1}{c_1} \ln \frac{R}{R_1}. \quad (14)$$

在我们的实验条件下 $R_1 \ll R$. ω 是特征粒子速度的量, 它与气压、激光入射能量及 z 向位置有关. 它的数值可以估计如下. 压力波形成后, 波所携带的能量就是激光照射后高斯分布的内能增量,

$$\int_0^\infty \rho_1 2\pi R c_v (T - T_1) dR = 2\pi r \int_0^\infty (P - P_1) V dt. \quad (15)$$

如果认为压力波阵面后压力线性下降^[14], 其宽度为 L , 用(9)式代入(15)式并利用 $V = \frac{(P - P_1)c_1^2}{\gamma U P_1}$, 得到

$$\omega^2(z) = \frac{c_v T_{v0} a_0^2 e^{-\alpha z}}{L}. \quad (16)$$

所以, 激光能量愈大, T_{v0} 就愈大, t 就愈小, 这就是图 6 的结果. L 是激波宽度, 一般来说与分子的自由程有关^[15], 即与气压成反比. αz 一般是个小量, 所以气压愈大, ω^2 愈大, t 就愈小. 气压相当大时 αz 的影响变大, 使 t 的减小变慢, 这就解释了图 6(a). 为了进一步检验(14)式的正确性, 我们用不同 z 值第四峰到达的时间 t , 求出不同 z 值的 ω 值, 利用(16)式就能求出 α . 对 46.4 torr, 求出 $\alpha = 0.344 \text{ cm}^{-1}$. 这样, 单位气压的吸收系数 α' 为

$$\alpha' = 0.0074 \text{ torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

由实验直接测得的 α' 值在 $0.0056 \text{ torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 到 $0.0071 \text{ torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间, 二者的符合程度是相当满意的.

当激光能量增加或气压降低时, 可能会出现振动温度的饱和. 即当激光光强增加时, 振动温度不是随之线性地增长, 而是较为缓慢. 当饱和不太大时, T_v 可近似写成 $al - bl^2$. b 应与气压成反比. 这样 $T_v(0)$ 可近似写成

$$T_v(0) = \frac{T_{v0} a_0^2}{a^2} e^{-\frac{r^2}{a^2}} e^{-\alpha z} - \frac{A T_{v0} a_0^2}{P a^4} e^{-\frac{2r^2}{a^2}} e^{-2\alpha z} + T_0 \quad \frac{A}{P} \ll 1,$$

A 是某一常数. 于是

$$\begin{aligned}\omega^2(z) &= \frac{c_v}{L} \left[T_{v0} a_0^2 e^{-\alpha z} - \frac{1}{2} \frac{A T_{v0} a_0^2}{P a^2} e^{-2\alpha z} \right] \\ &= \frac{c_v}{L} T_{v0} a_0^2 e^{-\alpha z} \left[1 - \frac{A}{2 P a^2} e^{-\alpha z} \right].\end{aligned}$$

从(14)式,可求出第四峰在 z 轴的移动速度,

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} &= \frac{\partial t}{\partial z} \approx \left(\frac{R}{2} - \frac{t}{2} \right) \left(\alpha - \frac{GA}{P a^2} \right), \\ G &= \frac{\left[(z - F) + 4 F^2 z / \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \omega_0^4 \right]}{\left[(z - F)^2 + 4 F^2 z^2 / \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \omega_0^4 \right]}.\end{aligned}$$

从上式中可看出,在焦点前 $z < F$, G 为负值,速度 V 为正. 随着气压变低,与饱和有关的项变大,在焦点区附近, V 会减小. 在焦点后 $z > F$, G 为正,则当 $G \frac{A}{P a^2} e^{-\alpha z} > \alpha$ 时,有可能出现负向的速度,气压越低,这个条件越容易满足. 这些结果都与实验观测相符合.

第三峰的情况比较复杂,它的传布速度约为 60—80m/sec, 小于气体中室温的声速 c_1 , 所以它不大可能是由 z 向传布的声波所引起. 它在一些位置出现的时间很早,所以也不可能与 r 向传布的波有关. 从不同位置、不同时间的波形看,第三峰也与扩散、热传导等机制无关. 所以第三峰似乎与粒子的某种定向运动有关. 我们计算了 BCl_3 粒子在光压下的运动,似乎还不能解释第三峰. 是否会与瞬时荧光产生的某种分子碎片在激光后部作用下的定向运动有关,还需作进一步的研究.

感谢张志三先生、唐福海同志的关心,力学研究所崔季平同志有益的讨论,分子光谱组同志的协助.

参 考 文 献

- [1] P. R. Longaker and M. M. Litvak *J. App. Phys.*, **40**(1969), 4033.
- [2] R. D. Bates, Jr., G. W. Flynn, J. T. Knudtson and A. M. Ronn, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 3621.
- [3] I. Burak, P. Houston, D. G. Sutton and J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 3632.
- [4] Tadashi Aoki and Mikio Katayama, *Jap. J. App. Phys.*, **10**(1971), 1303.
- [5] С. Н. Мррзин, Б. Д. Осипов, *ЖЭГФ*, **17** (1973), 88—91.
- [6] P. L. Houston, A. V. Nowak and J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.*, **58**(1973), 3373.
- [7] R. V. Ambartsumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljckor, V. S. Letokohov and E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **25**(1974), 515.
- [8] Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *ЖЭГФ*, **69-1** (7) (1975) 72.
- [9] 徐积仁、蒋义枫、黄南堂、林光海, *物理学报*, **29**(1980), 732.
- [10] 激光分离同位素研究组, *激光*, **6**(11)(1979), 11; 徐积仁, *物理*, **8**(1979), 97.
- [11] V. T. Galochkin and A. N. Oraevskii, *Sov. J. Quantum Electron.* **9**(5), (1979), 525.
- [12] 徐积仁、唐福海、蒋义枫、黄南堂, *科学通报*, **4**(1979), 153.
- [13] 蒋义枫、黄南堂、栾松岩、朱彤、卢忠章、徐积仁, *物理*, **4**(1981), 220.
- [14] H. Bethe *et al.*, *Shock Hydrodynamics and Blast Waves* AEC-D-2860. (1944).
- [15] W. G. Vincenti, C. H. Kruger, Jr., "Introduction to physical Gas Dynamics." (1965).

**THE PULSE OPTICAL-ACOUSTIC—OPTICAL EFFECT OF
VISIBLE FLUORESCENCE INDUCED BY INTENSE INFRARED
LASER RADIATION IN BCl_3 MOLECULES**

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

(Institute of Physics, Academia Sinica)

LIN GUANG-HAI

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The dependences of OAO fluorescence on space and time are investigated by using a time and space resolved method. The notable effect of the geometrical shape of the sample cell on OAO fluorescence is observed. A pulse acoustic wave and its relationship with OAO fluorescence are recorded. It shows that the excited BCl_3 molecules are excited again because of the action of the pulse acoustic wave. By using of a simple model, the generation of OAO fluorescence and its axial shift are analysed. The calculated results are in agreement with the experimental data.