

# 紫外激光离解四氯化钛产生的 钛原子的受激喇曼散射\*

单军 林金谷 余永柏 金佩 傅克坚 张志三

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989年7月10日收到

紫外激光(259—300nm)离解四氯化钛产生了大量钛原子,它们主要处于钛原子的基态 $a^3F_2$ 和亚稳态 $a^3F_{3,3,4}$ 上.通过近共振跃迁对处于 $a^3F_{2,3,4}$ 态上的钛原子进行泵浦,观测到一系列钛原子的受激喇曼散射和受激辐射,并对所有谱线进行了认证.钛原子的受激喇曼散射的脉宽和时间分辨谱表明,紫外激光离解四氯化钛产生钛原子的过程非常迅速,估计所需时间 $\leq 1\text{ns}$ .

PACC: 4265C; 8250

## 一、引言

四氯化钛是 Ziegler-Natta 型催化剂的一种重要成份,在配位聚合中有广泛应用<sup>[1]</sup>.四氯化钛的能级结构的实验和理论研究已有报道<sup>[2-5]</sup>.Becker 等<sup>[2]</sup>最早测量并认证了气相四氯化钛紫外吸收光谱.四氯化钛的吸收光谱主要由六个吸收带构成,其中的前两个吸收带归属为 $\tilde{A}$ 带<sup>[3]</sup>,是电荷转移跃迁引起的.Robin<sup>[3]</sup>认为 $\tilde{D}$ 带是里德堡激发产生的.

早期气相四氯化钛的光化学研究表明,在紫外光辐照过程中,四氯化钛的一个氯原子很容易被剥掉,并形成固态三氯化钛<sup>[6,7]</sup>.近年来 Gedanken 等人<sup>[8]</sup>用多光子电离(MPI)以及质谱对四氯化钛的光化学过程进行了探讨.他们用激光(波长为 357.0—453.0nm)双光子激发四氯化钛到 $\tilde{A}$ 带.在 357—400nm 波段,观测到在连续的 MPI 谱上存在许多钛原子共振线.而在 400—453nm 波段,仅观测到连续的 MPI 谱.质谱结果表明,在 377—379nm 波段,存在大量钛离子及少量  $\text{TiCl}^+$  离子(约为钛离子的 5—10%).因此,连续的 MPI 谱主要产生于  $\text{TiCl}^+$  离子.他们认为实验中所观测到的钛原子 MPI 谱是由于四氯化钛吸收多光子后,先逐步离解为钛原子,然后再吸收光子共振电离产生的.

Kiser 等人<sup>[9]</sup>曾用电子碰撞(70eV)质谱研究四氯化钛,观测到  $\text{TiCl}_2^+$ ,  $\text{TiCl}_3^+$ ,  $\text{TiCl}_4^+$ ,  $\text{TiCl}^+$  和  $\text{Ti}^+$  离子,其中  $\text{TiCl}_2^+$  离子数量最多.这说明这些离子在未经碰撞情况下具有相当长的寿命.而 Gedanken 等人的实验没观测到  $\text{TiCl}_2^+$ ,  $\text{TiCl}_3^+$  和  $\text{TiCl}_4^+$  离子.由此可见  $\text{TiCl}^+$  不是通过  $\text{TiCl}_2^+$  离解产生的.  $\text{TiCl}^+$  离子可能是通过两个途径产生的,

\* 中国科学院“激光与物质相互作用”重大项目基金资助的课题.

一种可能是  $\text{TiCl}_4$  先离解成  $\text{TiCl}$ , 然后再电离成  $\text{TiCl}^+$ . 另一种可能是紫外激光离解产生的钛离子与氯原子碰撞形成  $\text{TiCl}^+$  离子.

最近, 我们研究了气相四氯化钛的紫外激光离解产生的钛原子荧光及受激喇曼散射 (SRS), 并讨论了四氯化钛的紫外激光离解过程<sup>[10-12]</sup>. 图 1 是四氯化钛及其碎片的能级图<sup>[13-15]</sup>, 图 1 中 (I) 和 (D) 分别表示电离和离解通道. 将结合后面的实验对四氯化钛的紫外激光离解进一步讨论.

SRS 是 60 年代发展起来的, 在固体, 液体, 气体以及等离子体中都进行了大量研究<sup>[16]</sup>. SRS 是一种获取真空紫外激光辐射有效手段<sup>[17]</sup>. 紫外激光离解气体分子所产生的金属原子的 SRS 的报道较少. 最近, 程丙英等人<sup>[18]</sup>用激光离解氯化铅产生了铅原子的 SRS. 至于多原子分子紫外激光离解产生的金属原子的 SRS 研究得更少. 多原子分子紫外激光离解过程非常复杂, 对多原子分子紫外激光离解产生的金属原子分布于各个能态的状况也缺少足够的了解, 而这对研究其 SRS 是十分重要的. 反之, 如果能得到分子离解碎片的布居分布信息, 将有助于理解分子的离解过程. 本文报道紫外激光离解四氯化钛产生的钛原子的 SRS.

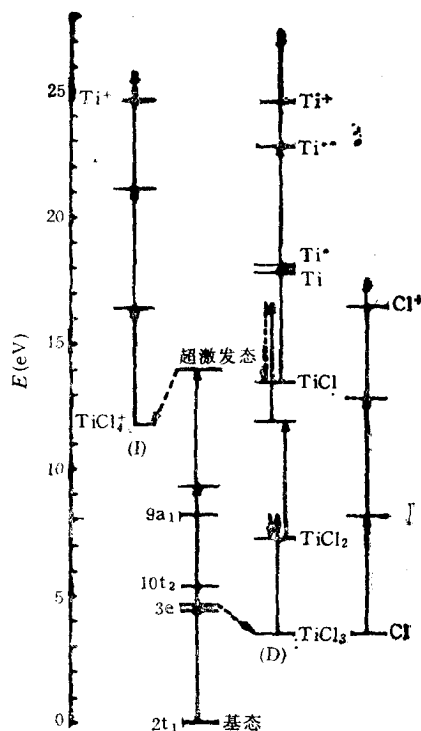


图 1 四氯化钛及其碎片的能级图

## 二、实 验

图 2 是钛原子的 SRS 实验方框图. 实验在一个静态气体池中进行, 气体池长 10cm, 直径 2cm, 带有两个可拆换的石英窗片, 但石英窗不构成谐振腔. 气体池中充入 2—10 Torr 四氯化钛蒸气, 用电容压力计 (MKS 公司) 测量蒸气压. 实验过程中未充缓冲气体. 用于离解四氯化钛同时又泵浦 SRS 的光源为 Nd:YAG (Quanta-Ray) 激光的四倍频或者可调谐染料激光的倍频. 图 2 中 M 是反射镜. 为避免干扰, 用滤光片把激光的

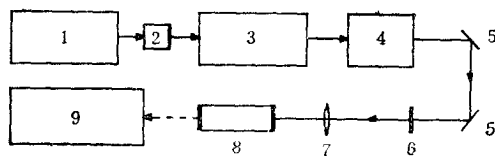


图 2 SRS 实验装置图

1 为 YAG 激光器; 2 为倍频器; 3 为染料激光器; 4 为波长扩展器或 BBO 晶体; 5 为反射片;  
6 为滤光片; 7 为透镜; 8 为气体池; 9 为 OMA-II 或 1m 光谱仪

二次谐波或者染料激光束从紫外光束中滤掉。用焦距为 22.5cm 的石英透镜把紫外光束聚焦到气体池中心。典型的四倍频激光能量为 1—10 mJ, 估计在焦点处激光功率密度约为  $10^3 \text{W/cm}^2$ 。倍频的染料激光能量一般为 1mJ。激光重复频率 10Hz, 脉冲宽度 4—6ns。用 OMA-II 型或者 0.5m 光栅单色仪-光电倍增管-Boxcar 系统检测记录 SRS 谱。此外, YAG 的倍频, 染料激光和 SRS 波长均用 1m 摄谱仪摄谱, 并用标准铁谱作内插定出准确波长。

### 三、结果与讨论

在较宽激光波长范围内(从 259 至 300nm)研究了钛原子的 SRS, 得到一系列结果, 见表 1。下面将分别进行讨论。

表 1 四氯化钛紫外激光离解产生的钛原子的 SRS 和  $\text{SR}^{13}$

No	泵浦波长 $\lambda_p(\text{nm})$	近共振跃迁	观测到的波长 $\lambda(\text{nm})$	结 论 SRS <sup>2)</sup> 或 $\text{SR}^{13}$
1	259.00	$a^3F_3-t^3D_3^0$	470.90	$a^3D_3$
	259.03		471.02	$a^3D_3$
2	259.66	$a^3F_3-t^3F_4^0$	426.31	$a^3G_2$
3	259.95	$a^3F_2-t^3F_2^0$	428.16	$a^3G_3$
	260.00		428.27	$a^3G_3$
4	260.47—260.70	$a^3F_3-t^3F_3^0$	427.34—427.95	$a^3G_3$
5	261.00—261.70	$a^3F_4-t^3F_4^0$	425.96—427.84	$a^3G_3$
	261.00—261.50	$a^3F_3-t^3F_2^0$	427.67—429.01	$a^3G_3$
6	261.75—262.30	$a^3F_4-t^3F_3^0$	426.80—428.26	$a^3G_4$
	7	263.11—263.20	$a^3F_3-u^3D_3^0$	484.70—485.00
547.76				$e^3F_4-z^3F_4^0$
621.53				$e^3F_4-z^3G_4^0$
8	263.20—263.32	$a^3F_2-u^3D_3^0$	486.00—486.68	$a^3D_2$
			547.76	$e^3F_4-z^3F_4^0$
			548.14	$e^3F_3-z^3F_4^0$
			622.05	$e^3F_3-z^3G_4^0$
			622.12	$e^3F_2-z^3G_3^0$
9	264.03—264.18	$a^3F_2-u^3D_3^0$	548.70	$e^3F_2-z^3F_2^0$
			622.05	$e^3F_3-z^3G_4^0$
10	264.34—264.57 264.42—264.48 264.53—264.74 264.57—264.68	$a^3F_3-u^3D_3^0$	622.05	$e^3F_3-z^3G_4^0$
			548.11	$e^3F_3-z^3F_3^0$
			621.53	$e^3F_3-z^3G_5^0$
			547.74	$e^3F_4-z^3F_4^0$
11	264.85—264.90	$a^3F_2-u^3F_3^0$	491.93—492.10	$a^3D_2$
			442.55—442.69	$a^3G_4$
12	265.26—265.34 265.28—265.31	$a^3F_3-u^3F_4^0$	492.04—492.30	$a^3D_3$
			441.67—441.75	$a^3G_2$
			492.50—493.12	$a^3D_1$
13	265.40—265.58 265.38—265.53	$a^3F_2-u^3F_2^0$	443.08—443.50	$a^3G_3$
			443.69—444.11	$a^3G_3$
14	265.60—265.75	$a^3F_2-x^3F_3^0$	442.36—442.65	$a^3G_4$
			491.83—492.10	$a^3D_2$
15	266.02—266.10	$a^3F_3-u^3F_3^0$		

表 1 (续)

No	泵 浦 波 长 $\lambda_p(\text{nm})$	近共振跃迁	观测到的波长 $\lambda(\text{nm})$	结 论 SRS <sup>2)</sup> 或 SR <sup>3)</sup>
16	266.08—266.32	$a^3F_2-v^3G_3^0$	445.03—445.70	$a^3G_3$
	266.32	$a^3F_2-e^3F_2$	622.12	$e^3F_2-z^3G_3^0$
17	266.65—267.35	$a^3F_3-v^3G_3^0$	444.22—446.17	$a^3G_4$
	266.84—266.86	$a^3F_4-u^3F_3^0$	492.19—492.26	$a^3D_3$
	267.02—267.28	$a^3F_3-v^3G_3^0$	446.51—447.23	$a^3G_3$
18	267.53—268.40	$a^3F_4-v^3G_3^0$	443.64—446.03	$a^3G_3$
	267.61—267.64	$a^3F_4-u^3F_3^0$	491.99—492.09	$a^3D_2$
		$a^3F_3-v^3G_3^0$	442.60—442.68	$a^3G_4$
19	268.83—268.844	$a^3F_4-\gamma^3S_1^0$	428.52—428.56	$a^1P_2$
			429.95—429.98	$a^1P_3$
20	268.93—268.96	$a^3F_2-w^3P_1^0$	506.19—506.30	$a^3D_2$
	268.90—269.02	$a^3F_4-v^3G_3^0$	445.18—445.50	$a^3G_3$
21	269.03—269.11	$a^3F_3-w^3P_1^0$	505.17—505.45	$a^3D_3$
22	293.31—293.55	$a^3F_2-v^3F_3^0$	445.23—445.98	$b^3F_3$
23	293.65—293.95	$a^3F_3-v^3F_3^0$	445.56—446.23	$b^3F_4$
24	294.15—294.50	$a^3F_2-v^3F_3^0$	445.21—446.01	$b^3F_2$
25	294.81—295.10	$a^3F_3-v^3F_3^0$	445.49—446.15	$b^3F_3$
26	295.57—295.75	$a^3F_3-v^3F_3^0$	445.08—445.48	$b^3F_2$
	295.57—295.67	$a^3F_3-v^3F_3^0$	445.64—445.86	$b^3F_4$
27	296.25—296.26	$a^3F_4-v^3F_3^0$	447.20—447.22	$b^3F_4$
	296.57—297.05	$a^3F_4-v^3F_3^0$	445.18—446.26	$b^3F_3$
	296.85	$a^3F_2-w^3F_3^0$	539.75	$a^3G_4$
	296.83		539.72	$a^3G_4$
	297.05	$a^3F_2-w^3F_3^0$	539.13	$a^3G_3$
	297.05		451.90	$b^3F_2$

1) SRS 和 SR 分别代表受激喇曼散射和受激辐射; 2) 给出 SRS 的终态; 3) 给出 SR 跃迁.

表 2 SRS 波长与泵浦波长关系

泵 浦 波 长 $\lambda_p(\text{nm})$	$\Delta_p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	观 测 到 的 SRS $\lambda(\text{nm})$	$\Delta_{\text{SRS}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
265.98—266.08	14.13	442.36—442.65	14.81
266.02—266.10	11.30	491.83—492.10	11.16

### 1. 钛原子 $a^3F_3-u^3F_3^0$ 近共振的 SRS

我们观测到从钛原子  $a^3F_3$  态经近共振能级  $u^3F_3^0$  分别到终态  $a^3D_2$  和  $a^3G_4$  产生的 SRS. 四氯化钛分子对紫外光具有较大的吸收截面, 在 266nm 吸收截面约为  $8 \times 10^{-18} \text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$ [3]. 聚焦入射到气体池中的四倍频紫外激光全部被四氯化钛分子吸收, 同时, 分别在前向和后向观测到强的可见辐射 (见图 3). 图 3 中的 532nm 谱线是 YAG 激光的二次谐波, 可以用滤光片滤掉. 可见辐射具有好的方向性, 发散角与紫外激光相近. 用 1m 摄谱仪摄谱定出可见辐射波长分别为 442.51 和 491.85nm, YAG 激光的二次谐波为 532.05nm, 则四次谐波为 266.025nm.

波长为 491.85 和 442.51nm 的可见辐射可以解释为四氯化钛紫外激光离解产生的钛

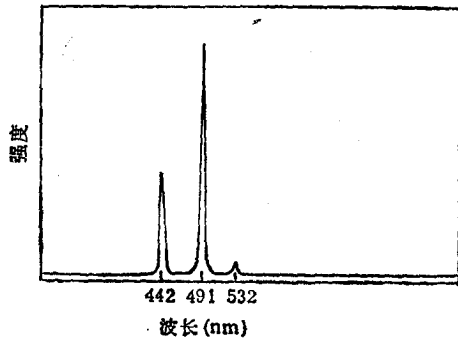


图 3 钛原子的 SRS 光谱

原子的 SRS。图 4 是钛原子的 SRS 能级图<sup>[13]</sup>。266.025nm 紫外激光与  $a^3F_3-u^3F_3^0$  跃迁近共振, 偏调为  $5.9\text{cm}^{-1}$ , 分别产生到  $a^3D_2$  和  $a^3G_4$  态 SRS。计算出的 SRS 波长与测量值符合很好。计算时考虑了空气的折射率影响, 本文所给出的波长均为空气中波长。

图 5 表示钛原子的 SRS 强度与泵浦激光强度的关系。在固定四氯化钛气压约为 2Torr, 改变入射紫外激光光强并分别测量两条 SRS 线的强度。实验观测到 SRS 有明显的阈值, 而普通的喇曼散射无阈值。钛原子的 SRS 在阈值之后增强很快, 最后达到饱和。在固定蒸气压情况下, 激光与分子相互作用区所能产生的钛原子数是有限的, 是引起散射强度饱和的主要原因。

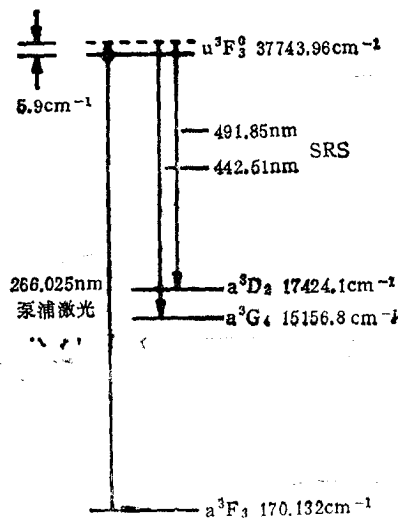


图 4 钛原子 SRS 能级图

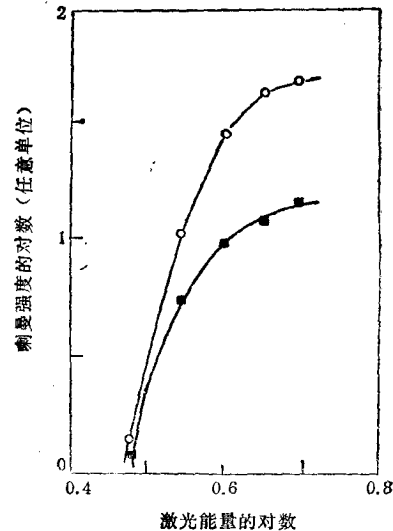


图 5 SRS 强度与激光强度关系  
○为 491.85nm; ■为 442.51nm

图 6 是固定激光能量 ( $\sim 4\text{mJ/pulse}$ ) 下钛原子 SRS 与气压关系。气压升高, SRS 的强度增大, 最后也达到饱和。固定的激光能量所产生的钛原子数也是有限的, 这是引起饱和的主要原因。总之, 适当提高气压和激光功率密度对产生 SRS 是有利的。在四氯化钛气压为 10Torr, 四倍频激光能量为 14mJ 时, 得到钛原子前向的 SRS 能量(包括两条 SRS 线)约为 30uJ。则总的 SRS 效率约为 0.2%, 其中包含了紫外激光离解四氯化钛产生钛原子所需的能量。

图 7 是时间分辨的钛原子 SRS 谱。用 YAG 激光器的 Q 开关同步输出触发 OMA-II 实现同步测量。以激光器触发 OMA 作为时间零点, 用 OMA 相对于这个时间零点取

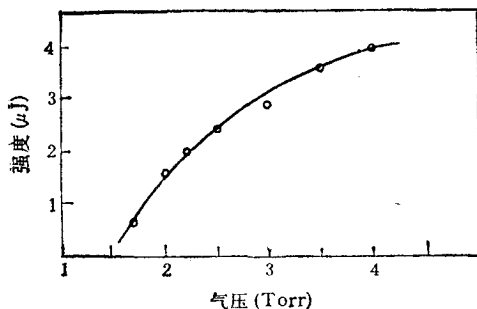


图6 钛原子的 SRS 强度与四氯化钛气压的关系

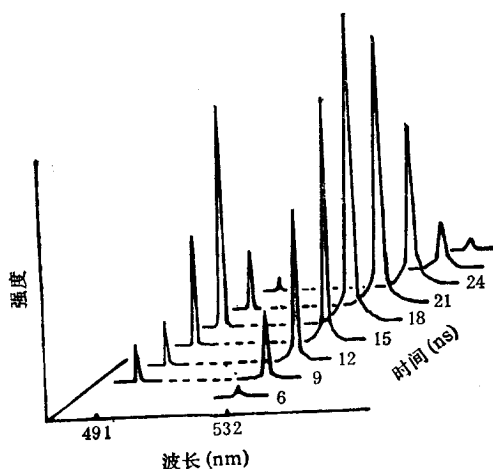


图7 时间分辨的 SRS 光谱

不同的延时开门,就可以测出一组不同延时的 SRS 谱. OMA-II 的最小门宽为 5ns 与激光的脉宽相近. 四氯化钛气压约为 5Torr, 紫外激光能量为 1.5mJ. 每次测量延时间隔为 3ns. 为了进行比较,用 OMA 测量了二次谐波(532nm)的时间分辨谱. 从测量结果来看, SRS 与激光在毫微秒尺度上没有明显延时,这意味着四氯化钛紫外激光离解为钛原子的过程非常迅速,估计所需时间  $\leq 1$ ns. 钛原子的 SRS 是在一个紫外激光脉冲内产生的,并且其脉宽也与紫外激光脉冲相近,充分说明四氯化钛的紫外激光离解过程非常快. 在紫外激光离解四氯化钛的过程中,通光窗片上沉积出钛膜. 沉积的钛膜对紫外激光有较强的反射和吸收作用,造成入射到气体池内的激光功率密度降低,因而钛原子的 SRS 也很快下降直到消失. 要得到比较稳定的 SRS,必须对窗片进行保护. 一般用惰性气体对窗片进行保护或者在气体池中充入一定量的缓冲气体也能起到保护作用. 另一个影响钛原子 SRS 的因素是池中的四氯化钛在激光的作用下离解消耗掉,使四氯化钛分子数目减少,造成 SRS 降低. 采用流动的气体池可以避免因气压变化造成的影响. 窗片上形成的钛膜不会产生 SRS,为证实这一点,将气体池抽空,用紫外激光辐照窗片上的钛膜,没有观测到 SRS.

为了进一步确证观测到的可见辐射是 SRS,用倍频的可调谐染料激光离解四氯化钛并同时泵浦钛原子的 SRS,见表 1 (No15) 和表 2. 当紫外激光在 265.98—266.10nm 范围内调频时,明显观测到可见辐射频率变化. 泵浦激光波数的变化  $\Delta p$  与可见辐射波数的变化  $\Delta srs$  相符合(见表 2). 因此,确证了观测到的辐射为 SRS.

还研究了  $a^3F-u^3F^0$  系列中其它近共振跃迁相应的 SRS. 当紫外激光在 265.40—265.58nm 范围内调谐时,观测到近共振跃迁  $a^3F_2-u^3F_1^0$  引起的 SRS. 喇曼终态分别为  $a^3D_1$  和  $a^3G_3$ , 见表 1 (No13). 当紫外激光在 266.84—266.86nm 调谐时,观测到近共振跃迁  $a^3F_4-u^3F_4^0$  引起的至终态  $a^3D_3$  的 SRS, 见表 1 (No17). 这表明 266nm 左右的紫外激光离解四氯化钛,不仅产生了布居于亚稳态  $a^3F_3$  的钛原子,而且产生了布居于基态  $a^3F_2$  和激发态  $a^3F_4$  的钛原子. 泵浦处于  $a^3F_{2,3,4}$  态上的钛原子可以得到较强的 SRS.

从实验可以看到紫外激光离解四氯化钛产生的钛原子的 SRS, 有如下特点:

(a) 钛原子的 SRS 有好的方向性, 发散角与紫外激光相近, 辐射方向与激光同轴, 前向和后向均观测到辐射。

(b) 钛原子的 SRS 有明显的阈值, 在阈值之后, SRS 的强度迅速增大. SRS 总的效率(包括离解四氯化钛所消耗的光子能量)达到 0.2%。

(c) 钛原子的 SRS 脉宽与紫外激光相近, 说明四氯化钛的离解过程非常迅速. 时间分辨的 SRS 实验也证实了这个结论, 估计紫外激光离解四氯化钛产生钛原子所需时间  $\leq 1\text{ns}$ .

(d) 钛原子的 SRS 可存在两个模相互竞争。

(e) 分别观测到来源于钛原子的基态  $a^3F_2$  和自旋-轨道耦合激发态  $a^3F_{3,4}$  的 SRS, 因此, 紫外激光离解产生了处于  $a^3F_{2,3,4}$  态的钛原子。

## 2. 从 259 至 300nm 的 SRS

为了更系统研究四氯化钛的离解性质和钛原子的 SRS, 用倍频的染料激光从 259nm 扫描到 300nm (每步 0.01 或 0.05nm), 在可见光谱区得到一系列辐射线, 包括钛原子的 SRS 和受激辐射. 我们所关心的是紫外激光离解四氯化钛产生的处于哪些原子态的钛原子可以产生 SRS 或受激辐射, 或者能否给出大致的态分布。

从表 1 可见, 实验观测到两类辐射: SRS 和受激辐射. SRS 的频率随泵浦波长改变, 而受激辐射的频率不随泵浦波长变化. 在后面单独讨论钛原子的受激辐射. 所有的钛原子的 SRS 或受激辐射具有共同特点, 即不论 SRS 的中间态和终态或者受激辐射跃迁是否相同, 但它们都来源于钛原子的基态  $a^3F_2$  或亚稳态  $a^3F_4$  和  $a^3F_3$ . 因此, 可以认为四氯化钛紫外激光离解产生的钛原子主要处于  $a^3F_{2,3,4}$  态上. 为了证实这一点, 在调频紫外激光过程中, 特别注意到一些具有较大振子强度的跃迁<sup>[9]</sup>, 如波长为 272.5nm 的跃迁  $a^3P_1 - t^3P_0^o$  和波长为 282.8nm 的跃迁  $a^3F_1 - v^3D_2^o$ , 但是当调谐紫外激光分别与它们共振时, 没有观测到属于初态  $t^3P_0^o$  或  $a^5F_1$  的辐射。

总之, 在较宽的光谱范围内 (259—300nm) 研究了四氯化钛的紫外激光离解和产生的钛原子的辐射, 得到的主要结论为

(a) 在 259—300nm 激光作用下, 四氯化钛离解产生了处于基态  $a^3F_2$  和亚稳态  $a^3F_{3,4}$  的钛原子。

(b) 离解四氯化钛的激光束同时通过近共振跃迁泵浦处于  $a^3F_{2,3,4}$  态上的钛原子, 得到了一系列较强的 SRS 和受激辐射(见表 1)。

(c) 没有观测到来源于其它初态(除  $a^3F_{2,3,4}$  以外)的 SRS 或受激辐射。

## 3. 受激辐射

在观测到钛原子的 SRS 的同时, 于部分泵浦波段观测到较强的受激辐射. 这种受激辐射可能是由于自发辐射在传播过程中连续获得受激放大产生的. 图 8 表示典型的具有受激辐射的钛原子能级图. 当泵浦激光与  $a^3F_3 - u^3D_0^o$  跃迁共振时, 在 485nm 左右产生 SRS 的同时, 在 547.76 和 621.53nm 处观测到受激辐射, 它们分别对应  $e^3F_4 - z^3F_2^o$  和

$e^3F_4 - z^3G_2^0$  跃迁。

钛原子可能通过两个途径抽运到  $e^3F_4$  态。一个途径可能是通过无辐射跃迁, 即钛原子近共振跃迁到  $u^3D_3^0$  后又经过无辐射跃迁到  $e^3F_4$  态; 另一种可能的途径是通过红外的 SRS, 即通过  $u^3D_3^0$  态近共振产生  $a^3F_3$  态和  $e^3F_4$  态间的喇曼散射。  $a^3F_3 - u^3D_3^0$  跃迁和  $u^3D_3^0 - e^3F_4$  跃迁都满足选择定则。 散射处于红外波段约为  $330\text{cm}^{-1}$ , 测量是否存在红外的 SRS, 可以验证这里提出的抽运机理。

紫外激光波长与跃迁  $a^3F_2 - u^3D_3^0$  近共振时, 除观测到钛原子跃迁到终态  $a^3D_2$  的 SRS 外, 在  $547.76, 548.14$  和  $622.05\text{nm}$  也观测到受激辐射, 它们所对应的跃迁见表 1。 表 1 也给出其它近共振跃迁产生的受激辐射。 对于  $a^3F_1 - u^3D_0^0$  近共振跃迁, 更倾向于产生受激辐射。 由于  $a^3F_1 - e^3F_4$  跃迁是宇称禁戒的, 一般不能通过直接泵浦至  $e^3F_4$  态的方法产生受激辐射。 实验仅在  $266.32\text{nm}$  激光泵浦时, 观测到弱的受激辐射。 调谐泵浦激光, 钛原子的受激辐射波长不变, 这是区别于 SRS 的要点。 受激辐射具有方向性, 强度较高以及多模共存等特点。

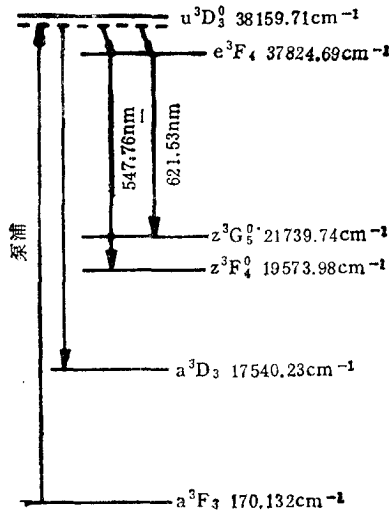


图 8 受激辐射能级图

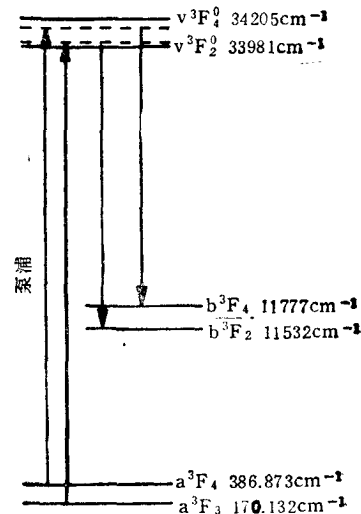


图 9 不同喇曼跃迁间竞争

#### 4. 不同近共振跃迁之间的竞争

因为钛原子可供选择的近共振能级较多并较密集, 造成了不同近共振跃迁之间的竞争。 图 9 是一个典型的例子。 跃迁  $a^3F_4 - v^3F_4$  和  $a^3F_3 - v^3F_2$  比较接近, 它们的跃迁波长分别为  $295.613$  和  $295.680\text{nm}$ , 振子强度( $gf$ )值分别为  $1.6$  和  $0.16^{[19]}$ 。 当泵浦激光波长与它们近共振时, 将同时出现相对于两个不同近共振跃迁的 SRS, 它们是到不同终态的跃迁, 它们的相对强度随偏调的大小而变。 对于图 9 的情况, 泵浦光波长在  $295.66$  至  $295.75\text{nm}$  范围时,  $a^3F_3$  和  $b^3F_2$  之间的 SRS 较强。 而当泵浦波长在  $295.57$  至  $295.65\text{nm}$  范围时,  $a^3F_4$  态和  $b^3F_4$  态之间的 SRS 较强。 泵浦波长在  $295.65$  和  $295.66\text{nm}$  之间时, 两条 SRS 线的相对强弱发生转变, 随波长变化一条由弱变强, 另一条则由强变弱。

钛原子中这种不同近共振跃迁相互竞争较为普遍,如本例以及表1中 No17,18 和 27的情况.此外,如前面所述,同一近共振跃迁,也存在不同的喇曼模相互竞争的情况.总之,SRS 的强度与有关跃迁的振子强度、偏调、泵浦光强以及气压等因素有关.同一近共振跃迁泵浦时,可以同时存在两个或多个喇曼模相互竞争.不同的近共振跃迁相互竞争引起相应的 SRS 强度变化.

#### 四、结 论

研究了四氯化钛在紫外激光作用下经电荷转移跃迁激发到  $\tilde{A}$  吸收带后的离解过程及碎片的物理化学过程,得到的主要结论如下:

1. 四氯化钛吸收紫外光子激发至  $\tilde{A}$  带后,快速离解为中性碎片.
2. 在 259—300nm 紫外激光作用下,四氯化钛紫外激光离解产生了大量钛原子,并且主要处于钛原子的基态  $a^3F_2$  和亚稳态  $a^3F_{3,4}$  上.
3. 用于离解四氯化钛的紫外激光,同时通过近共振跃迁泵浦光离解产生的钛原子,观测到一系列钛原子的 SRS 和受激辐射. SRS 和受激辐射具有方向性(与激光同轴),强度较高. SRS 的效率(包括离解四氯化钛所需光子能量)约为 0.2%.
4. 钛原子的 SRS 脉宽与紫外激光相近, SRS 的时间分辨谱表明 SRS 与紫外激光在毫微秒数量级上无明显延时,因此,可以认为四氯化钛紫外激光离解产生钛原子的过程非常迅速,估计所需时间  $\leq 1\text{ns}$ .

对李荫远教授的指导;刘竞青副研究员和常大为在 OMA 测量中的大力支持;北京大学物理系夏宗矩高级工程师和宋增福教授的帮助,谨致谢意.

- [1] Boor, John, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, New York, Academic Press, (1979).
- [2] C. A. L. Becker, C. J. Ballhausen and I. Trabjerg, *Theor. Chim. Acta*, 13(1969), 355.
- [3] D. S. Alderdice, *J. Mol. Spectrosc.*, 15(1965), 509.
- [4] A. E. Foti, V. H. Smith, Jr. and M. A. Whitehead, *Molecular Physics*, 45(1982), 385.
- [5] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol.2, Academic Press, New York, (1982), p. 277.
- [6] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (Titanium)*, 41(1951), 302.
- [7] J. Y. Tsao, R. A. Becker, D. J. Ehrlich and F. J. Leonberger, *Appl. Phys. Lett.*, 42(1983), 559 and ref. therein.
- [8] A. Gedanken, M. B. Robin and N. A. Kuebler, *J. Phys. Chem.*, 86(1982), 4096.
- [9] R. W. Kiser, J. G. Dillard and D. L. Dugger, *Adv. Chem. Ser.*, 72(1968), 153.
- [10] 单军、常大为、林金谷、张志三、傅克坚, *化学物理学报*, 2(1989), 1.
- [11] J. Shan, J. G. Lin, Z. J. Xia, Z. F. Song, K. J. Fu, Z. S. Zhang, *Optics Communication*, 72(1989), 325.
- [12] J. Shan, P. Jin, Y. B. She, K. J. Fu, Z. S. Zhang, *Chinese Phys. Lett.*, 6(1989), 488.
- [13] C. E. Moore, *Nat. Bur. Stand. U. S., Circ.*, 35(1971), 273.
- [14] V. I. Vedenyev and others, *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*, Tr. from the Russian by Scripta Technica Ltd. London, Arnold, C(1966), p. 202, tables.
- [15] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Second edition, D. Van Nostrand, New York, (1950), p. 576.
- [16] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, (1984), p. 141—186.
- [17] J. C. White and D. Henderson, *Optics Letters*, 8(1983), 520.

- [18] B. Y. Cheng, L. Z. Zhao, D. Z. Zhang, Y. W. Yang, Y. Y. Zhao, *Chinese Phys. Lett.*, 6(1989), 197.  
[19] C. H. Corliss and W. R. Bozman, *Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*, Washington, D. C., (1962), p. 438.

## STIMULATED RAMAN SCATTERING OF Ti ATOMS FROM UV-LASER PHOTODISSOCIATION OF $\text{TiCl}_4$

SHAN JUN LIN JIN-GU SHE YONG-BO JIN PEI

FU KE-JIAN ZHANG ZHI-SAN

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080*

(Received 10 July 1989)

### ABSTRACT

A large number of Ti atoms populated mainly on the ground state ( $a^3F_2$ ) and metastable states ( $a^3F_{3,4}$ ) were produced by UV-laser (259—300 nm) photodissociation of  $\text{TiCl}_4$ . Many stimulated Raman scattering lines and stimulated radiations of Ti atoms were observed by pumping Ti atoms on the  $a^3F_{2,3,4}$  states via nearly resonant transitions. All the lines observed were assigned. The pulse duration and timeresolved spectrum of SRS of Ti atoms shows the photolysis of  $\text{TiCl}_4$  to Ti atom was very fast, and the time estimated for it was less than ns.

**PACC:** 4265C; 8250