

显地依赖于样品纯度、气压、能量。纯 BCl_3 的焦点荧光为暗点(参见“物理”1978年第一期封面),按其位置可将荧光分为焦点区、近焦点区和远焦点区。

荧光空间分辨观测表明,可见荧光的时间变化是空间依赖的,记录了各典型条件下的可见荧光波型,包括“瞬时”、“延时”、“积分”及其空间位置、能量、气压的依赖关系。实验结果表明,中心区取样低气压 $I_{\text{瞬}}、I_{\text{延}}、I_{\text{积分}}$ 、开始近似于 E^2 而增长, $I_{\text{延}}$ 线性依赖于 P , 不同气压条件下的能量依赖关系较为复杂。 $\tau_{\text{延}}$ 近似于 E^{-2} 延长,是空间、能量密度的依赖函数,这表明 $P\tau = \text{常数}$ 不具有普遍意义。可见荧光有多种阈的现象。

对荧光进行 x, y 二维取样观测,发现了一种新的物理荧光,认为是光-声-光作用,或非线性弛豫反冲作用。反冲荧光具有明显的阈作用,其阈值随气压降低而明显升高,测量了其与气压、能量、空间的依赖关系。

BCl_3 可见荧光光谱,在低分辨率测量下是连续光带,由 4200 埃向 1 微米延伸,其极值在 6000 埃附近。推测可见荧光来自短寿命自由基 $\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}$ 的跃迁。

此外还用简化模型推算了荧光过程。

为了验证同位素的选择性激发作用,用干燥空气为清除剂,观测到 $^{10}\text{BCl}_3 / ^{11}\text{BCl}_3$ 的浓缩效应。

参 考 资 料

[1] R. V. Ambartzmann, N. V. Chekalin *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **25**, 515.

[2] Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков и др.; *ЖЭТФ*, 1975, **69**, №1, 72.

在红外激光场作用下多原子分子的瞬时离解理论

北京 大学 物理系 甘子钊

中国科学院物理研究所 杨国桢 冯克安 黄锡毅

近年来,多原子分子在红外场作用下发生瞬时离解的现象已有了许多实验,由于这种作用具有同位素选择性,并且是几十个光子参与的过程,因此受到实验和理论方面的密切注意。可惜至今仍然没有一种理论,可以满意地解释所有的实验现象。

对于红外激光场作用下多原子分子的非碰撞性离解,我们提出以下的理论模型:一、非谐性分子的一个振动模的 3~6 个最低能级受近共振红外场的相干激发而获得一定布居数,这个布居数在一级近似下满足 Poisson 分布(类似量子线性谐振子的情形);二、由于分子内部振动模之间的耦合,能量很快向其它的模转移,使分子的多数振动模被普遍激发;三、由单分子反应的理论方法计算分子光致离解速率。

本工作只是上述模型第一个过程的理论计算,我们得到了非谐性分子的振动能级平均布居数 \bar{n} 所满足的非线性微分方程,并将红外场作用下分子离解的阈行为和非线性振动所固有的“跳变”现象相联系给出与 SF₆ 实验基本相符的离解阈值与频率“红移”值。

单模非线性振子在外场作用下的哈密顿量为:

$$H = \hbar\omega_0 \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + \varepsilon V - \varepsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} f_L(t) \cos \omega_L t (a + a^\dagger) \quad (1)$$

式中 ω_0 为线性振子频率, $V(a, a^\dagger)$ 是非谐势, f_L 和 ω_L 是激光场的振幅与频率。

系统的 U 算符在一级近似下可写为:

$$U \approx e^{-i\omega_0 t (a^\dagger a + \frac{1}{2})} e^{\Lambda + \xi a^\dagger} e^{-\xi^* a} \quad (2)$$

利用 Боголюбов 在经典非线性振动中渐近展开方法,保留 ξ 与 ξ^* 的时间缓变部分之一阶近似,可得方程:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\varepsilon f_L(t)}{\sqrt{8m\hbar\omega_0}} \sin \psi \quad (3)$$

$$\frac{d\psi}{dt} = [\omega_0 + \Delta\omega(\rho) - \omega_L] - \frac{\epsilon f_L(t)}{\rho \sqrt{8m\hbar\omega_0}} \cos \psi \quad (4)$$

其中已令:

$$\xi = \rho e^{-i[(\omega_L - \omega_0)t + \psi]} \quad (5)$$

并且

$$\Delta\omega(\rho) = \frac{\epsilon}{\hbar} \sum n V_{nn} \rho^{2(n-1)} \quad (6)$$

V_{nn} 是非谐势的展开系数。

形式(2)的解相当于分子系统的振动态是“相干态”(假定 $t=0$ 时分子处于基态), 分子的振动能级之布居数因为满足 Poisson 分布, 被外场激发起来的平均振动量子数为 $n = \xi^* \xi = \rho^2$ 。

我们假定非谐势为 $(a+a^\dagger)^4$ 形式, 利用 SF_6 的实验数据, 计算并分析了 SF_6 的离解阈值、频率“红移”、同位素选择效应, 激发时间和转动补偿等过程, 得到在定量上大致与实验现象相符的结果。

光谱法测定锂同位素的丰度

中国科学院物理研究所 汤 晓 冯宝华

测定同位素的丰度, 通常使用质谱法。但是质谱仪的设备庞大, 价格昂贵, 操作复杂, 不易普及, 不能满足经常性的、大批量的样品分析工作的要求。与此相比, 用空心阴极灯作光源, 用法布里-珀罗标准具作分光器来测定同位素丰度, 虽然精度稍差, 但由于所需设备简单、操作方便, 因而仍具有很大的实用意义。

早在 50 年代, 就有不少人用光谱法测定锂的同位素丰度^[1]。限于当时的实验条件, 结果并不十分理想。1972 年福岛弘之^[2] 改进了实验方法, 使测量精度有了较大提高。我们在文献[2]的基础上, 改进了空心阴极灯的结构和氦气循环系统, 简化了样品制备的手续, 信号用锁相放大器放大, 把工作电流降低到 2~3 毫安, 提高了光强的稳定性。如能使用低暗流高灵敏度的光电倍增管, 测试精度可进一步提高。

实验所用的光源为空心阴极灯, 以锂的共振线 6708 埃为分析谱线, 分析样品为 Li_2CO_3 , 把它置于石墨杯内, 石墨杯放在灯的阴极区域。为了在不减低光强的前提下减小激发电流, 设计了结构特殊的空心阴极灯, 并采用 50 周电源经半波整流后的脉动电流来激发灯, 配合锁相放大器对信号进行放大, 能获得很高的信噪比。这样就大幅度降低了激发电流, 有效地克服了谱线自吸收引起的系统误差。

实验观察到光谱线的强度与空心阴极灯内氦气的流量关系不大, 但与气压的关系十分密切。所以, 在氦气流动的系统中, 采取了一些措施, 使空心阴极灯内的气压能长时间维持恒定。光强在 12 小时以内未见到明显的不稳定。电源开启后 15 分钟即可进行测试, 文献[2]则在开机后 1 小时方能进行测试。

由于采用了小电流工作, 所以对样品的要求也不那么苛刻了, 可以使用锂的常见化合物 Li_2CO_3 , 而不必象文献[2]那样采用 Li_2SO_4 , 从而免去了脱结晶水和掺石墨粉末的麻烦, 简化了制备样品的手续, 同时也避免了由此引起的测量误差。

法布里-珀罗标准具为气压扫描方式, 板距 7.0 毫米, 具有较好的扫描重复性。光电倍增管型号为 9818B, 工作电压为 -1450 伏。这种管子的暗流噪声很大, 是测量误差的主要来源。

本实验中所用样品每次需 2 毫克。光谱法和质谱法测试的结果对比如下:

质谱法 (6Li 绝对原子 %)	4.3 ± 0.2	90.89 ± 0.03	99.8
光谱法 (6Li 绝对原子 %)	4.7 ± 0.7	90.3 ± 2.0	99.3 ± 1.5

本工作是在张志三同志直接指导下完成的。

参 考 资 料

- [1] 同位素的光谱分析, 科学出版社, p. 35(1957)
 [2] 分光研究 21[6] p. 416(1972)