

新型装置

烷基碘化物光分解中碘原子的激光发射

J. V. V. Kasper, J. H. Parker, G. C. Pimentel

碘原子 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ 跃迁在 $7,603 \text{ 厘米}^{-1}$ 处产生的激光发射, 首先在 CF_3I 和 CH_3I [1] 的光分解中观察到, 并已进行较详细的研究。而且在其他六种烷基碘化物的光分解中发现了相同的激光发射。本文对这些实验提出初步的解释, 所有的实验都是用前文 [1] 曾经叙述过的共焦激光腔和 In-Sb 探测器进行的。

改变闪光能量, 并加入惰性气体的目的在于考查前文 [1] 提出的假设: 闪光结束之前, CF_3I 激光的突然淬灭是由于温度升高而引起的。当观察到如图 1 扫迹 A 所示那样的淬灭时, 如果同一样品受第二次闪光照射, 则不产生发射。扫迹 B_1 表示闪光能量降低到 320 焦耳时的发射。那时激光发射在第一次闪光(B_1)的整个期间内延续下去, 并且在第二次闪光(B_2)中又能产生激光发射。事实上已在低能量下从纯 CF_3I 中获得了许多接连的激光发射。每次激光发射都比前次推迟几微秒, 并比前一次弱。加入如 Ar 或 C_2F_6 那样的惰性气体也能防止淬灭(扫迹 C, D 和 F)。这也是由接连的闪光得到的激光发射。

图 1 示出的过程清楚的指出淬灭由温度升高而引起。单次闪光后, 留下气体的红外分析表明, 淬灭的激光发射(扫迹 A 和 C)伴有 75% 以上的 CF_3I 的分解。当淬灭被消除时(扫迹 B, D 和 E), 分解的百分率低很多(例如用 320 焦耳的闪光, 分解 3%)。这些数据也许可解释为 $\text{I}(^2P_{1/2})$ 原子与 CF_3I 的加速反应, 较少的可能是 CF_3I 的热分解产生基态的碘原子。

图 2 (a) 将 CF_3I 的激光发射与类似的化合物: $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $1-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ 和 CH_3I 的激光发射作了比较。 CF_3I 明显的淬灭情况引导我们研

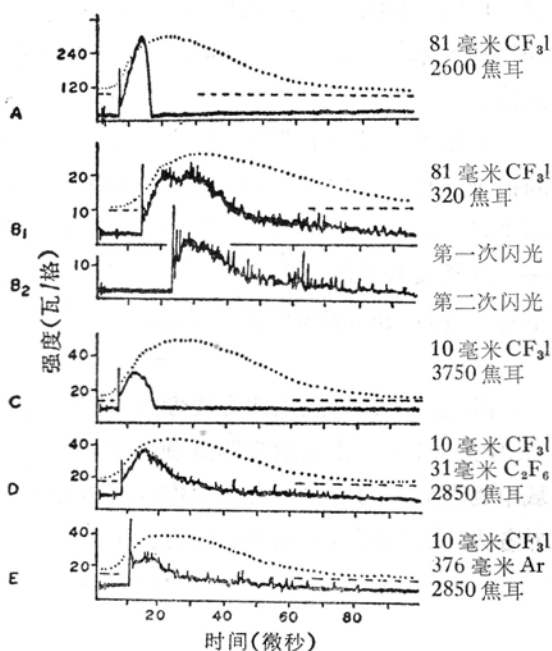


图 1 闪光能量和添加气体对 CF_3I 激光发射能量的影响。虚线表示闪光持续时间(任意的强度标尺)。

究存在氩时的其他烷基碘化物。图 2 (b) 示出 C_2H_5I 、 $1-C_3H_7I$ 、 $1-C_4H_9I$ 和异丁基碘化物的激光发射。从氟化物中获得了最强的激光发射，在碳氢化合物中，激光发射的强度随着分子复杂性的增加而降低。有趣的是在 $2-C_3H_7I$ 、 HI 或 I_2^2 的光分解中没有得到激光作用。

I_2 不产生发射是很奇怪的；预期有相等数量的 $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 原子，而从退化的观点来看，有反转的集居粒子数，对于这些，它的电子光谱提供了令人信服的根据。这个矛盾表示 I_2 起淬灭剂的作用，催促 $^2P_{1/2}$ 的原子失去活性和(或)碘原子复合。后一效应已在 $I(^2P_{3/2})$ 原子^[4] 中观察到。为了探讨这种淬灭作用，对 CF_3I 和 I_2 的混合物进行了光分解。用 29 毫米的 CF_3I 和 684 焦耳的闪光能量，当 I_2 蒸汽压力升到约 1 毫米 ($\sim 40^\circ C$) 时，激光发射被延迟和减弱，并且在 1.5 毫米和更高^[5] 的压力下，激光发射完全淬灭。淬灭所需的少量 I_2 ，起淬灭剂作用，而不是作为基态原子的光分解源。

用 CF_3I 和 $2-C_3H_7I$ 的混合物进行的类似实验表明，淬灭 29 毫米 CF_3I (684 焦耳闪光能量) 激光发射需要 8 毫米 $2-C_3H_7I$ 的分压力。在这种情况下，淬灭可能是由于 $2-C_3H_7I$ 的光分解产生了 $I(^2P_{3/2})$ 原子或由于 $I(^2P_{1/2})$ 原子更容易与 $2-C_3H_7I$ 起反应的缘故。

这些结果指出，自由基的反应也许是它的分离在观察激光现象中起重要的作用。因此化学激光器的研究对于研究上述那么迅速的反应和研究价键破裂时的能量分配，提供了一条新途径。

参 考 文 献

- [1] J. V. V. Kasper and G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 231(1964).
- [2] 被研究的情况包括 $2-C_3H_7I$, $P=0.4$ 到 11 毫米; C_2F_6 , $P=0$ 到 190 毫米, 684—3,600 焦耳; HI , $P=7$ 或 10 毫米, 1,600 焦耳; I_2 , $t=110^\circ C$, $V.P.=75$ 毫米; Ar , $P=0$ 或 200 毫米, 684 焦耳。
- [3] R. K. Asundi and P. Venkateswarlu, *Indian J. Phys.*, **21**, 101(1947).
- [4] D. L. Bunker and N. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5090(1958).
- [5] 使用同样的闪光能量 (684 焦耳), 无 I_2 出现时, CF_3I 的这一压力在温度达 $70^\circ C$ 时所产生的受激发射几乎保持不变。

原载 *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 5, 1827~1828 (周碧秀译, 卞淑姮校)

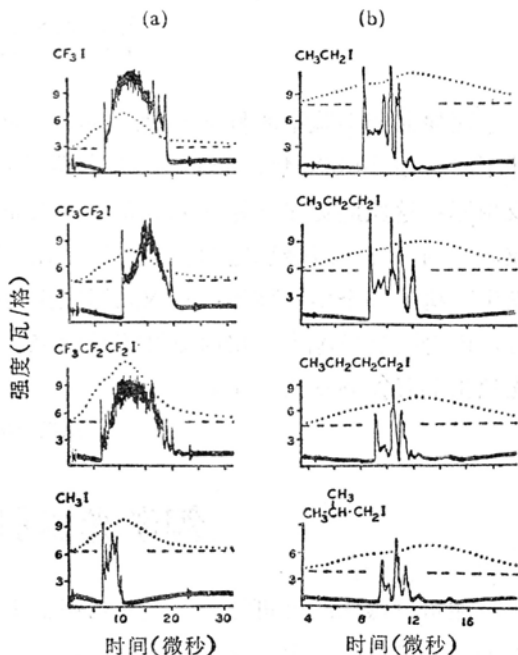


图 2 各种烷基和全氟烷基碘化物的激光发射。
闪光能量 1,070 焦耳。a—15 毫米碘化物。
b—7.5 毫米碘化物, 50 毫米氩。