

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ТРИХЛОРИДА БОРА ИЗЛУЧЕНИЕМ CO₂-ЛАЗЕРА

Н.В.Карлов, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, О.М.Стельмах

Известно, что газообразный BCl_3 нашел применение в квантовой электронике [1–4]. Мы обнаружили, что облучение этого газа излучением CO_2 -лазера приводит к диссоциации молекул BCl_3 . Диссоциация сопровождается видимым рекомбинационным свечением. Свечение наблюдалось при импульсном и непрерывном облучении кюветы с газом излучением CO_2 -лазера мощностью до 100 *вт*. Длина кюветы – 10 *см*, диаметр – 2 *см*. Частота излучения лазера совпадала с частотой колебания ν_3 молекулы BCl_3 .

Свечение обладает сплошным спектром с максимумом в желто-зеленой области. С ростом давления интенсивность свечения растет. При больших давлениях яркость свечения очень велика. При этом излучение лазера полностью поглощается кюветой, а нагрев ее незначителен. При появлении свечения давление в кювете увеличивается. Прирост давления пропорционален интенсивности свечения. При разбавлении BCl_3 гелием в отношении 1 : 1 свечение исчезает.

Наблюдается степенная зависимость интенсивности свечения I от мощности лазерного облучения P . Эта зависимость в логарифмическом масштабе показана на рис. 1. При давлении 150 *тор* $I \sim P^{2.5}$, при давлении 375 *тор* $I \sim P^5$ и при давлении 675 *тор* $I \sim P^2$.

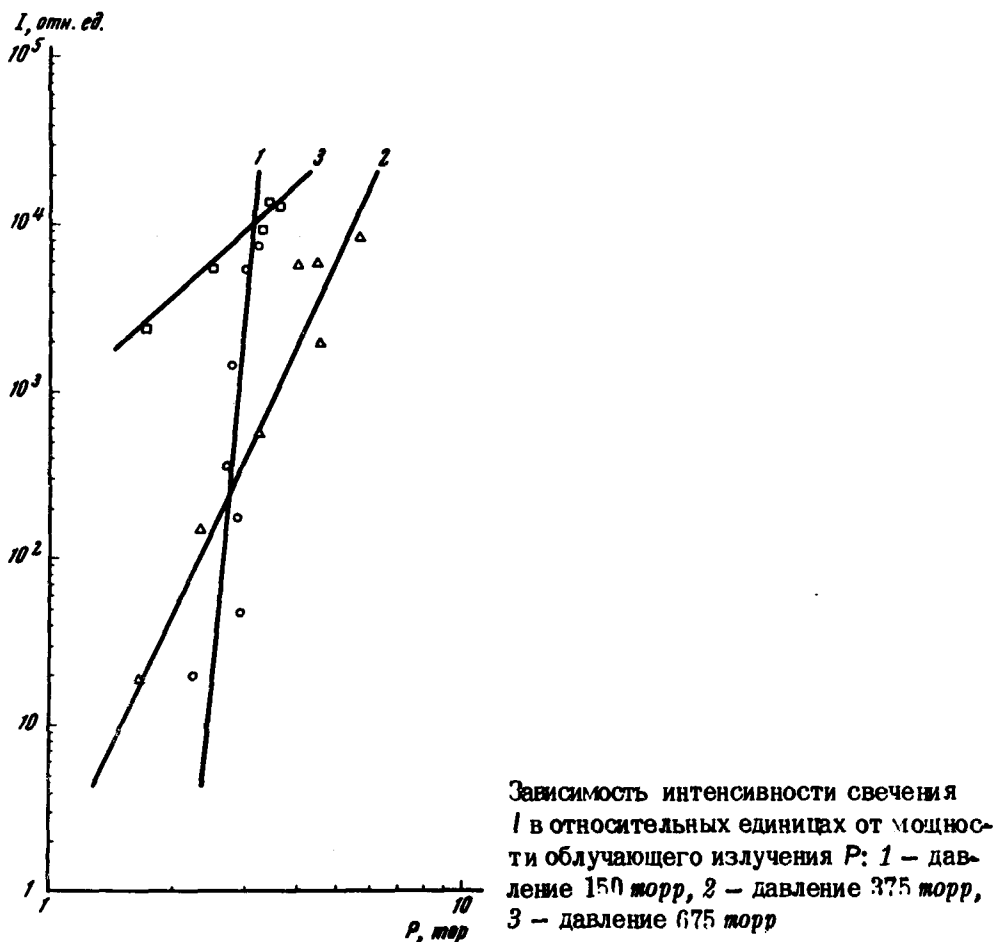
При быстром импульсном включении облучения свечение возникает с задержкой, величина которой не зависит от интенсивности облучения и падает с ростом давления. При давлении 150 *тор* задержка составляет 1,5 *мсек*.

Видимое свечение трихлорида бора сопровождается инфракрасной люминесценцией. Люминесценция наблюдалась в диапазоне длин волн 5 – 12 *мк*. Ее спектр регистрировался спектрометром ИКС–21. Наиболее интенсивна люминесценция в области 9,5 + 12 *мк*, где наблюдались серии полос различных типов колебаний вплоть до порога диссоциации. Идентификация полос проводилась на основе знания частот нормальных колебаний путем поиска серийных закономерностей. С увеличением давления наблюдается люминесценция со все более высоких колебательных уровней $n\nu_3$ и (в меньшей степени) $n(\nu_1 + \nu_2)$. Идентификация полос позволила с использованием потенциала типа Морзе определить для нормальных колебаний молекулы B^{11}Cl_3 нулевые частоты ω_0 , постоянные ангармоничности χ и диссоциационные пределы D , приведенные в таблице.

колебания	$\omega_0, \text{см}^{-1}$	$-\chi, \text{см}^{-1}$	$D, 10^3 \text{см}^{-1}$
ν_1	472,05	0,570	97,7
ν_2	466,68	1,405	38,8
ν_3	957,67	1,648	139,5
ν_4	242,23	6,213	69,0

Эксперименты проводились с BCl_3 при естественном содержании изотопов. Спектр люминесценции молекулы B^{10}Cl_3 идентифицировать не удалось.

Как видно из таблицы, колебание ν_2 имеет наименьший диссоциационный предел и, следовательно, это колебание определяет порог диссоциации. Заметим, что при колебании ν_2 атом бора выходит из плоскости молекулы. Следовательно, диссоциация молекулы BCl_3 начинается отрывом атома бора.



При давлениях, превышающих 20 торр в спектре хорошо видна низкочастотная граница серии $n\nu_3$, соответствующая переходам $43\nu_3 \rightarrow 42\nu_3$ и $42\nu_3 \rightarrow 41\nu_3$. Энергия уровней $43\nu_3$ и $42\nu_3$ составляет соответственно $38,1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и $37,9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, что совпадает со значением диссоциационного предела колебания ν_2 являющегося порогом диссоциации. Из этого следует, что диссоциация молекулы BCl_3 под воздействием излучения CO_2 -лазера представляет собой преддиссоциацию при колебании, т. е. безызлучательный переход с высоких колебательных уровней BCl_3 в непрерывный спектр, примыкающий к диссоциационному пределу колебания ν_2 .

Возбуждение высоких преддиссоциационных колебательных уровней, сильная степенная зависимость интенсивности видимого свечения от мощности лазерного излучения и незначительность нагрева кюветы свидетельствуют о существенной роли каскадного процесса распространения возбуждения.

Мы полагаем, что каскадное возбуждение идет путем столкновительной передачи возбуждения со временем релаксации τ с уровня $k \nu_3$ на группу соседних по энергии уровней других типов колебаний. С этих уровней осуществляется радиационный переход на более высокий уровень $(k + 1) \nu_3$. Далее процесс повторяется. При этом заселение каждого последующего уровня осуществляется через время τ после заселения предыдущего уровня. Тогда заселение n -го уровня при таком каскадном возбуждении осуществляется через время $n\tau$ после начала процесса. Именно этим объясняется задержка в возникновении свечения при быстром включении облучения. Ясно также, что при каскадном процессе заселение n -го уровня пропорционально интенсивности лазерного излучения в n -й степени.

Если при увеличении давления скорость релаксации растет медленнее, чем скорость передачи возбуждения на соседние уровни энергии, то степенная зависимость каскадного процесса ослабевает, что и наблюдается на эксперименте. Однако, наблюдаемое ослабление степенной зависимости может быть вызвано также увеличением роли прямых процессов.

Таким образом, применение CO_2 -лазера позволило получить и непосредственно наблюдать возбуждение высоких колебательных уровней вплоть до преддиссоциационных, приводящее к диссоциации молекулы. Опыты такого рода дают новый метод определения параметров молекул.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 января 1970 г.

Литература

- [1] Н.В.Карлов, Г.П.Кузьмин, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 7, 174, 1968.
 - [2] Н.В.Карлов, Ю.Б.Конев, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, О.М.Стельмах. Письма в ЖЭТФ, 8, 22, 1968.
 - [3] Н.В.Карлов, Ю.Н.Петров, О.М.Стельмах. Письма в ЖЭТФ, 8, 363, 1968.
 - [4] В.С.Аракелян, Н.В.Карлов, А.М.Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 10, 279, 1969.
-