

红外多光子吸收分离硼同位素研究

激光分离同位素研究组

(中国科学院物理研究所 中国科学院盐湖研究所)

Separation of boron isotopes by multiple-photon absorption of infrared radiation

Laser isotope separation group

(Institute of Physics, Academia Sinica; Institute of Salt-Lake Research, Academia Sinica)

Abstract

Boron isotope enrichment is obtained by selectively exciting the ν_3 vibrational mode with multiple-photon absorption using a TEA CO_2 laser, as a result, $^{11}\text{BCl}_3$ dissociates and its fragments interact with dry atmosphere. Various experimental conditions affecting the enrichment coefficient were observed. Solid and gaseous products of the irradiation were measured by infrared absorption spectroscopy and mass spectroscopy. The maximum enrichment coefficient obtained was 2.3. In an experiment of greater scale, some macroscopic measurable quantities were obtained, and the productivity was about milligrams an hour. On analysing the gaseous products evaporating from a frozen sample of the residual gas, the broadening and anomalous intensification of the $1,000\text{ cm}^{-1}$ IR band were found.

一、引言

1974年 R. B. Ambartzumian, V. S. Letokhov 等用脉冲 CO_2 激光照射 BCl_3 分子观察到“瞬时”可见荧光, 认为是 BCl_3 分子吸收了多个红外光子而产生无碰撞离解。利用分解碎片与氧的反应, 第一次记录到同位素选择性反应^[1, 2], 其瞬时分离系数达 10。后用 HBr 作化学清除剂, 分离系数达 20, 但反应是可逆的^[3]。此外, 用 H_2S ^[4], H_2 ^[5], $\text{H}_2 + \text{Ti}$ ^[6] 等体系作了研究, 但其生成物大多不稳

定, 且反应是可逆的。对所选用的清除剂作比较后认为用空气作清除剂较优^[7], 但其实际分离系数只达 1.18, 其原因仍待了解。本文在一般 TEA CO_2 激光器条件下重复了用空气为清除剂的主要实验, 研究了若干因素对硼同位素浓缩的影响。用红外吸收光谱法及质谱法测定了 B_2O_3 样品及气体 BCl_3 的分离系数。用低温冷冻法收集了残余气体的宏观样品。红外光谱的分析表明, 选择性化学反应的中间产物是极其复杂的。了解这些过程将有助于为进一步提高激光分离硼同位

收稿日期: 1979年4月9日。

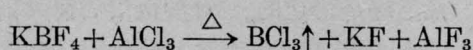
素和其它同位素的效率, 提供物理和化学的依据。

激光分离同位素的工作进展是很快的。采用 TEA CO₂ 激光的红外多光子吸收法分离同位素的技术受到国内外的广泛注意^[8,9]。该法已用于多种元素, 具有简便、分离系数高、反应速度快等特点。并且 TEA CO₂ 激光器效率高, 输出大, 比较经济实用, 具有工业化前景。但该法的实际光子利用效率尚不高, 若干实际及理论问题仍待发展。

二、实验装置及方法

1. TEA CO₂ 激光器 实验中使用自制双放电 TEA CO₂ 激光器, 用改制的 1 米红外光栅光谱仪测得其输出频率为 CO₂ 分子的 00⁰1~10⁰0 跃迁的 P(16)、P(18) (947 厘米⁻¹) 支线, 少数脉冲中也观察到 P(12)、P(14) 和 P(20)。可以认为激光器的输出正好与 ¹¹BCl₃ 的 ν₃ 振动带相匹配。激光单脉冲能量为 0.1~1 焦耳, 主峰半宽 ~100 毫微秒, 重复频率 1 次/秒。在宏观可称量样品分离实验中还用了一台无 He 重复频率脉冲激光器^[10]。

2. 样品制备 BCl₃ 是由 KBF₄ 加倍量的 AlCl₃ 在真空反应炉中复分解产生的。其反应式为:



反应温度控制在 140~170°C 之间, BCl₃ 气体用液氮冷冻收集。制得的 BCl₃ 经化学分析及光谱分析表明其纯度达 99% 以上。此外, 还用了 BDH 化学纯 BCl₃ 样品作为比较。

3. 反应装置 反应室直接与配气系统相连, 均采用玻璃系统, 用 NaCl 片作反应室窗口。活塞油及压力计油采用氟脂及氟油。系统真空度为 2×10⁻² 毫米汞柱。反应器体积为 0.03 升至 3 升, 采用了多种结构形式。实验中使用不同焦距的 NaCl 透镜、Ge 透镜

及凹面镀金反射镜, 焦点功率密度估计达 1~3×10⁹ 瓦·厘米⁻²。

4. 可见荧光观测 实验中观测了在强红外共振激光作用下的可见荧光过程^[11]。在 1 托纯 BCl₃ 样品中观察到土黄色的可见荧光, 在焦点区及非焦点区荧光的时间特性是不同的, 焦点区的“瞬时”荧光与 TEA CO₂ 激光同步, 该时间小于或近似等于平均碰撞时间 (~1×10⁻⁷ 秒), 这是由于强红外激光多光子吸收引起的无碰撞或少数几次碰撞的离解效应^[2]。非焦点区的“延时”荧光表明了分子间存在强的碰撞能量转移^[2]。荧光的颜色、范围及外形灵敏地依赖于空气与 BCl₃ 的比例、总气压、激光能量, 透镜焦距及气体中的水分杂质等。观测可见荧光的宏观变化可定性地预测 BCl₃+空气反应体系的分离进程。

5. 分析 工作中主要采用红外吸收光谱分析, 所用仪器为 Specord 75-IR 型红外分光光度计, 定量计算用极值内标法。激光选择性激发 ¹¹BCl₃ 的 ν₃ 振动带。残余气体的浓缩系数 β 定义为反应前后 ¹¹BCl₃ 及 ¹⁰BCl₃ 二者浓度比例之比。图 1 给出红外激光辐照前后 ¹¹BCl₃、¹⁰BCl₃ ν₃ 吸收强度的相对变化。

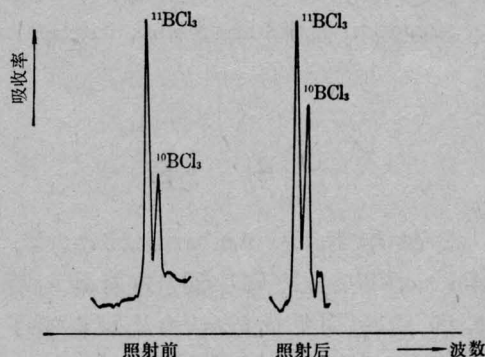


图 1 激光辐照前后 ¹¹B 与 ¹⁰B 的 ν₃ 吸收峰相对强度的改变

此外, 在鉴定浓缩产物时, 有些样品还用了质谱分析, 使用仪器为 M86 气体质谱仪。图 2 给出激光辐照前后样品的质谱相对强度

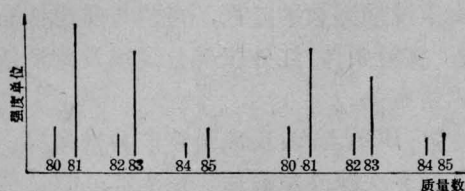


图2 激光照射前后质谱图的变化

变化。工作中还采用其他型号的红外分光光度计及质谱仪作对比。

三、实验结果与讨论

1. 在研究浓缩系数的条件试验中,采用长10厘米、 $\phi 3$ 厘米的小反应池,进行了激光脉冲能量、脉冲次数, BCl_3 与 O_2 的配气比等因素对 β 值影响的实验。

图3给出不同透镜聚焦条件下浓缩系数对激光能量的依赖关系。实验证明同位素分离有能量“阈值”性质,这可能与红外多光子吸收引起分子分解过程有“阈”效应有关^[9]。当超过这个下限后,多光子分解几率随光强线性增长。图中NaCl透镜与Ge透镜的差别,表现出由于聚焦后的实际光强不同,浓缩效果亦不相同的结果。当脉冲能量低于0.2焦耳时,浓缩效果很差。随激光能量增加,浓缩效果变好。激光能量太高则出现光击穿现象,此时同样没有分离效果。

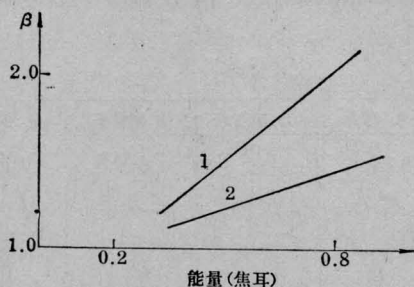


图3 不同聚焦条件下浓缩系数与激光能量的依赖关系

(1.6次/秒, 2880脉冲, BCl_3 1托+空气4托)

曲线1—NaCl透镜 $f=5$ 厘米;

曲线2—Ge透镜 $f=4$ 厘米

2. 图4给出在其他条件固定下,浓缩系数对辐照总脉冲次数的关系。若每次脉冲引起单同位素组分减少 ΔN , $\Delta N = -WN\Delta t$, 其中 N 为总粒子数, Δt 为脉冲次数, 则 W 表示分解速率, 即 $N = N_0 \exp(-Wt)$ 。残余气体量是随脉冲辐照次数按指数衰减的量, 由此可得浓缩系数

$$\beta = \frac{N_0(^{11}\text{B}_0)N(^{10}\text{B}_*)}{N_0(^{10}\text{B}_0)N(^{11}\text{B}_*)} = e^{+Wt}$$

与实验很好符合。如果认为每次被分解的分子全部转变为其他化学成分, 可估计实验中实际的分解速率 $\sim 10^{-3}$, 每个脉冲引起平均分子分解数 $\sim 10^{15}$ 个分子。如估计焦点区体积为 3×10^{-3} 毫升, 焦点区分子数 $\sim 10^{14}$ 个分子, 则每个光脉冲分解的分子数大于纯瞬时离解可产生的分子总数。所以还需考虑非焦点区的分子, 由于强红外激光将 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子泵至较高的平均振动态, 增高了分子的有效振动温度, 分子活化能增高而引起诱导光化学反应。实验观察到BO发光范围远大于焦点区。如考虑到“延时”荧光区的分子有百分之几参与化学反应, 则可以很好地解释上述实验结果。

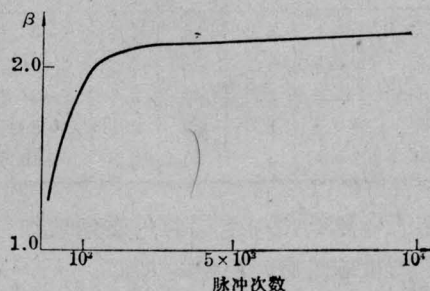
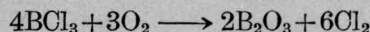


图4 浓缩系数对激光辐照总次数的依赖关系

3. 从图5可见, 当 BCl_3 与空气之比 $\sim 1:5$ 时, 浓缩系数存在极大值。根据化学反应式的平衡条件:



因此, 生成 B_2O_3 的 $^{11}\text{BCl}_3$ 与 O_2 的克分子比 $= 4:3$, 即 BCl_3 与空气的比为 $1:3$ 。当 BCl_3 与空气的比等于或大于此值时, 则相对增

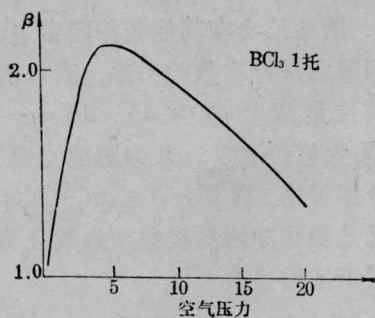


图5 浓缩系数随空气分压的变化

加 $^{11}\text{BCl}_3$ 与 $^{10}\text{BCl}_3$ 之间的碰撞几率、能量交换几率及可逆反应，因而 β 降低。反之当空气浓度太高，则大大增加能量的碰撞弛豫几率，降低了 $^{11}\text{BCl}_3$ 的分解几率及活化几率，因而也使 β 降低。

4. 为了更为定量地了解分离条件，表1列举了一组分离结果。在不同条件下浓缩系数均保持在2以上，这说明只要将能量密度保持在较高值，分离条件可有较大的变化范围。

表 1

BCl_3 +空气 (托)	能量 (焦耳)	辐照 频率 (秒 ⁻¹)	时间 (分)	浓缩 系数 (红外)	其 他 (透镜)
1.7+10.5	0.8	1.6	90	2.2	$f=5$ 厘米
4+8	0.8	1.6	40	2.3	$f=5$ 厘米
1+4	0.8	1.6	40	2.2	$f=5$ 厘米
1+4	0.8	1.6	60	2.1	$f=5$ 厘米
2+15.5	0.8	2	40	2.2	$f=10$ 厘米

本工作还给出一组同时用质谱及红外光谱测定的浓缩结果，见表2。

表 2

样 品	质谱测出之 β 值	红外测出之 β 值
1	1.04	1.37
2	1.05	1.19
3	1.08	1.03
4	1.14	1.36
平均	1.08	1.24

两种方法在定性及半定量上是一致的，

与真实浓缩系数的差别，可能与质谱样品的制备、实验条件、红外仪器分辨率及背景条件等因素有关。

5. BCl_3 与 O_2 反应最终产物是 B_2O_3 ，反应室受多次脉冲照射后，由于红外激光引起气体分子的力学运动的扰动作用^[11]。反应产物的大部份往往不能立刻沉积在反应池壁上，而以气体形式悬浮于残余 BCl_3 气体中。图6给出抽样气体中观察到的 $^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ 的 1260 厘米^{-1} 的强吸收带^[12]。活性氯与气溶胶 $^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ 进行的逆反应，以及 $^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ 的微粒在光路中的光击穿可能是影响浓缩系数的值得考虑的因素。

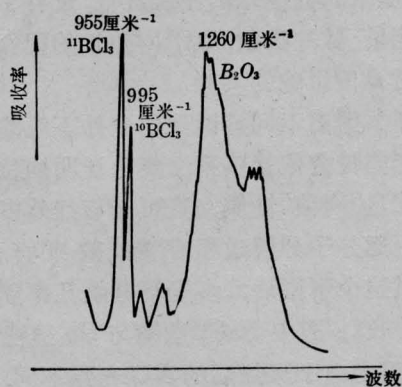


图6 抽样气体中 B_2O_3 悬浮物的红外谱

6. 实验中使用了不同形式的反应器，其外形、容积及最佳浓缩结果由表3列出。在透镜焦距相同的条件下，容积越小效果越好。

表 3

外形	A. 球形	B. 竖管形	C. 横管形	D. 横管形
容积	1升	3升	2升	0.3升
β	1.75	1.28	1.6	2.3

这可能是小直径横管结构有利于 B_2O_3 附壁的缘故。

7. 利用液氮冷阱的逐次积累, 将激光辐照后的残余气体浓集至 BCl_3 捕气瓶中, 达宏观可观测量, 即固态 BCl_3 、 B_2O_3 混合物。但是当将上述浓集样品升温, 再次挥发为气体时, 在一定条件下, 可观察到 $^{10}BCl_3$ 红外吸收光谱 ν_3 吸收带的强度“反常”增长。图 7 给出冷析前后红外吸收光谱的异常改变。将红外谱展宽, 观察到 $^{10}BCl_3$ 的 ν_3 吸收峰 995 厘米^{-1} 实际上由双峰组成, 分裂为 $\sim 7 \text{ 厘米}^{-1}$, 其红外吸收谱图参见图 9。此外在 1030 厘米^{-1} 附近也观察到类似分裂。而 $^{11}BCl_3$ 的 ν_3 吸收峰 955 厘米^{-1} 处没有观察到明显的双峰结构。实验表明, 在室温下这些峰的峰值强度是不稳定的。图 9 给出一组所观察的 $^{11}BCl_3$ ν_3 吸收峰与 $^{10}BCl_3$ 的 ν_3 吸收峰

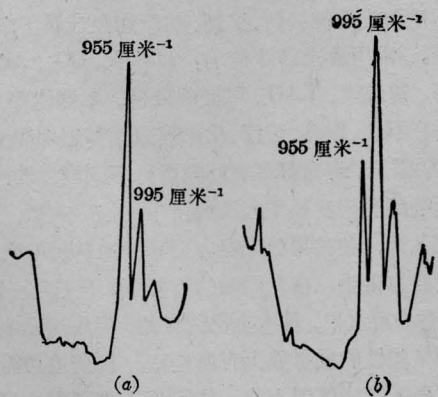


图 7

(a) 冷冻前 $\alpha=1.4$; (b) 冷冻后 $\alpha=6.9$

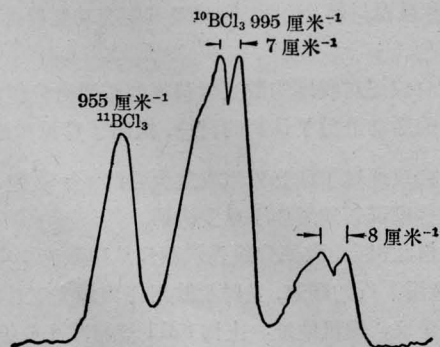


图 8 异常红外吸收光谱的展宽图

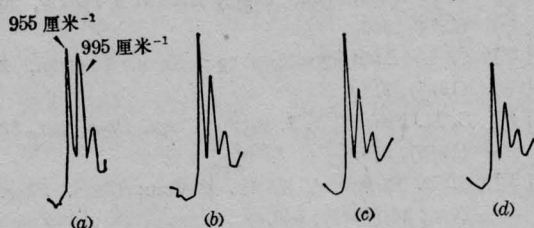


图 9

(a) 冷冻样品在室温下转成气体后立即测得的吸收谱, $\alpha=3.22$; (b) 放置 2 小时后, $\alpha=2.32$; (c) 放置 6 小时后, $\alpha=1.9$; (d) 放置 17 小时后, $\alpha=1.9$

强度的绝对值变化与相对强度变化曲线 ($\alpha = I_0 I_1^* / I^* I_1$)。

上述红外光带异常变化似与红外激光诱发 BCl_3 多光子活化或分解产物的次级过程有关。激光辐照后的样品存在着极为复杂的物理、化学的转变过程, 对这些过程的了解无疑是十分重要的, 更为深入的分析仍待进行。

四、结 语

利用红外多光子吸收法, 用 BCl_3 与干燥空气混合体系分离硼同位素取得一定浓缩系数的稳定产物。用可能大的单次激光能量、最佳配气比, 缩小反应室体积, 存在最佳激光脉冲次数及反应室光学几何参数。有可能用可见荧光来实时检测分离效果。用红外吸收光谱分析及质谱分析都证明有浓缩效应。关于两种方法分析结果的差别的若干问题尚待澄清。实验中观察到气溶胶的存在, 可能是妨碍分离系数提高的重要因素之一。对宏观样品低温冷冻处理后的冷析物红外吸收光带异常, 是一个非常有趣的现象, 对其深入了解将有助于了解红外激光物理、化学过程。精确控制激光输出频率, 实时检测各种参数将有助于发展激光分离同位素的实用方法。

参 考 文 献

- [1] R. V. Ambartzumian *et al*; *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974), 515.

- [2] P. B. Амбарцумян и др.; *Письма в ЖЭТФ*, **20** (1974), 597.
- [3] P. B. Амбарцумян и др.; *Кван. электр.*, **2** (1975), 2179.
- [4] S. M. Freund, J. J. Ritter; *Chem. Phys. Lett.*, **32** (1975), 255.
- [5] S. D. Rockwood, J. W. Hudson; *Chem. Phys. Lett.*, **34** (1975), 542.
- [6] G. T. Lin *et al.*; *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 1720.
- [7] J. L. Lyman, S. D. Rockwood; *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 595.
- [8] 徐积仁,《物理》, **5**, No. 6, (1976), 339; 徐积仁,《物理》, **8**, No. 2 (1979), 97.
- [9] C. Bradley Moore *et al.*, *Chemical and Biochemical Applications of Laser (III)*.
- [10] 周岳亮等,《激光》, **5**, No. 5~6 (1978), 53.
- [11] 徐积仁等,《科学通报》, **4**, (1979), 153.
- [12] Т. А. Сидоров, Н. Н. Сиболев; *Опт. и спектр.*, **3**, № 6 (1957), 560.

动态

国家科委光学及应用光学学科组激光分组成立

国家科委光学及应用光学学科组激光分组成立大会于1979年8月1日至8月9日在浙江省莫干山召开。到会的有国家科委等十六个部门、五十三个单位,共九十一名领导干部和代表。中国科学院严济慈副院长出席了大会。

大会首先由国家科委光学及应用光学学科组常务副组长苏韦同志代表国家科委光学及应用光学学科组宣布激光分组成立。国家科委、中国科学院和一、五机部有关局的领导同志作了重要讲话。

大会分别作了四个国外考察报告(西德激光考察简况;英法激光考察简况;美国激光考察简况;日本激光核聚变考察简况);国外激光应用的发展简况报告;十个专题报告(中小型激光器的发展动向;激光同位素分离;光纤通讯;激光核聚变研究;激光加工动态;光信息处理和全息术;非线性光学;若干激光元件器件的发展状况;激光在医学和生物学上的应用;激光在计量上的应用)和我国激光工作若干问题的调查报告。

与会代表对上述报告,特别是对《我国激光工作若干问题的调查报告》进行了认真热烈的讨论,各抒己见,畅所欲言,充满团结、活泼的气氛。

会议认为,我国激光事业发展较快,成绩显著,激光队伍已有一定的技术基础和理论水平。

结合国内激光调查报告,会议对国内普遍急需

的常用激光器的科研、试制、生产问题开展了热烈的讨论。常用激光器目前有: He-Ne、CO₂、Ar⁺、红宝石、钕玻璃、YAG、可调谐染料、半导体等八种。无论在科研、国防、医疗、生产等方面都迫切需要,但品种、质量、寿命都存在问题而得不到满意的产品,已影响到科研发展和国民经济中的推广应用。大家一致认为,在常用激光器方面我国的科研与生产工作在自力更生,奋发图强的方针下,已打下一定基础,有一定水平,基本上已能应用,但与国际水平相比在某些性能或参数上有所差距。目前迫切需要加强领导及解决体制上的一些问题。要统筹协调,减少重复,加强技术协作,形成有力拳头,突破薄弱环节,提高产品质量,迅速形成常用激光器的生产体制,并重视材料、元件、测试及其配套功能器件的生产问题。

会议还对我国的激光学科规划和激光分组今后两年的活动进行了认真的讨论,提出了意见和建议。

会议通过了激光分组成立大会的《会议纪要》。严济慈副院长最后作了重要讲话。

借此机会,激光分组表示欢迎从事激光研究、生产、应用工作的同志,及时反映对国内激光工作的意见及建议。通讯地址:上海8211信箱激光分组。