

# 强红外激光场中 $\text{BCl}_3$ 分子的同位素选择性离解

朱沛然 朱文森 赵玉英

(中国科学院物理研究所)

**提要:** 研究了强红外激光场中  $\text{BCl}_3$  的同位素选择性离解与激光频率、能量、脉冲数的关系。观察到  $\text{BCl}_3$  的离解速率的极值相对于线性吸收峰在长波方向有约  $21 \text{ cm}^{-1}$  的位移。得到  $^{11}\text{BCl}_3$  的浓缩系数为 5.8。

## Isotopically selective dissociation of $\text{BCl}_3$ molecules in a strong infrared laser field

Zhu Peiran Zhu Wensen Zhao Yuying

(Institute of Physics, Academia Sinica)

**Abstract:** The experimental dependence of isotopically selective dissociation of  $\text{BCl}_3$  on the laser frequency, energy of each pulse and pulse number are investigated. The maximum dissociation rate of  $\text{BCl}_3$  molecules is found to be shifted by  $21 \text{ cm}^{-1}$  relative to its linear absorption spectrum in the direction of longer wavelength. The enrichment coefficient of  $^{11}\text{BCl}_3$  is 5.8.

### 前 言

在强红外激光场中,多原子分子的多光子离解,具有同位素选择性作用,受到广泛重视<sup>[1]</sup>。几年来,提出了不少有关离解机理的模型解释<sup>[2]</sup>。我们利用一般 TEA  $\text{CO}_2$  激光器进行了  $\text{BCl}_3$  分子的红外多光子离解研究,并取得一定程度的同位素浓缩<sup>[3]</sup>。本文主要报导我们关于  $\text{BCl}_3$  的吸收与激光辐照频率的关系;分子振动能级非谐性引起吸收频率红移,对共振吸收的影响;分子振动能级的功率加宽对多光子吸收的选择性作用;以及分子间的相互碰撞、能量转移,对离解选择性的影响等方面的一些研究结果。有关剩余物中

$^{10}\text{BCl}_3$  的浓缩系数大于  $^{11}\text{BCl}_3$  的浓缩系数<sup>[4]</sup>和  $^{10}\text{BCl}_3$ 、 $^{11}\text{BCl}_3$  的离解选择性<sup>[5]</sup>之间的矛盾,本文指出后者的结果是正确的,并给出了它们之间的关系和实验结果。

### 实 验

实验所用强红外源为红外光栅调频 TEA  $\text{CO}_2$  激光器<sup>[6]</sup>,在  $\text{CO}_2$  的 9.4 微米和 10.4 微米带的 P 支和 R 支输出八十多条谱线。输出能量可在 0.2~1.5 焦耳范围调节。激光脉冲主峰半宽度~80 毫微秒,有 2 微秒尾部,约占总能量的 1/3。10.4 微米带 P(20) 线的线宽~ $0.2 \text{ cm}^{-1}$ 。脉冲重复率一般采

收稿日期: 1980 年 9 月 1 日。

用 1 次/秒。

反应室用玻璃管制作,长 160 毫米,直径 16 毫米,两端用 KCl 窗片密封,充气口采用金属阀门,直接与氟醚脂(FMZ-2)密封的真空配气系统联结,真空度 $\sim 10^{-2}$ 托,使用前经过钝化处理。实验采用纯度为 99.9% 的  $\text{BCl}_3$  样品,以干燥空气作化学清除剂,二者混合比例为 8.3% 的  $\text{BCl}_3$  和 91.7% 的干燥空气,总气压 6 托。激光束以焦距  $f=10$  厘米的 NaCl 透镜聚焦,在反应室内焦点处,激光功率密度控制在气体不击穿范围。

辐照前后反应体系的变化由 Specord 75 IR 红外分光光度计监测。根据红外光谱,可知辐照前后样品的浓度变化  $n_0/n$ , 辐照  $N$  次脉冲后离解速率  $W$  为<sup>[1]</sup>:

$$W = \frac{1}{N} \ln\left(\frac{n_0}{n}\right) \quad (1)$$

考虑激光辐照过程中分子的离解情况,可以得到离解速率与反应室体积  $V$ 、离解区域体积  $u$  和单分子离解几率  $\rho$  的关系:

$$W = \ln \frac{V}{V - u\rho} \quad (2)$$

单分子离解几率  $\rho$  与辐照激光频率有关。而离解区体积  $u$  与激光能量  $E$  的关系,通过离解区的几何关系可以得到:

$$u = \frac{4f}{3\sqrt{\pi}DF_{th}^{3/2}} E^{3/2} \quad (3)$$

式中  $F_{th}$  为离解的能流密度阈值(焦耳/厘米<sup>2</sup>);  $f$  为透镜焦距;  $D$  为透镜上的光束直径。

当  $W \ll 1$  时,由式(2)和(3)给出:

$$W \approx \frac{u}{V} \rho \propto E^{3/2} \quad (4)$$

即离解速率  $W \propto E^{3/2}$ 。

对有两种同位素  $A$  和  $B$  的样品,激光辐照后,剩余物中同位素  $A$  的浓缩系数为<sup>[1]</sup>:

$$\beta_A = \frac{(n_A/n_B)^*}{(n_A/n_B)_0} = e^{-(W_A - W_B)N} = e^{(S_B - 1)W_A N} \quad (5)$$

式中  $S_B = \frac{W_B}{W_A}$  为同位素  $B$  的离解选择性系数。这表明,如果同位素  $B$  的选择性系数  $S_B$  越大,那么同位素  $A$  的浓缩效果越好。

## 结果与讨论

强红外激光场中  $^{10}\text{BCl}_3$  与  $^{11}\text{BCl}_3$  同位素分子的离解速率  $W$  的频率特性和选择性系数  $S$  的频率特性如图 1 所示。实验中激光能量控制为 1 焦耳,辐照次数选择为浓度下降 40% 时的值。

从图 1(a)中看到,  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率  $W_{11}$  随辐照频率而变,在 935 厘米<sup>-1</sup> 附近出现离解峰值,即此处  $^{11}\text{BCl}_3$  的吸收最强,为共振吸收。该频率距  $^{11}\text{BCl}_3$  的线性吸收峰 956 厘米<sup>-1</sup> 向长波方向位移 21 厘米<sup>-1</sup>, 而  $^{10}\text{BCl}_3$  的离解速率  $W_{10}$  随频率的变化出现

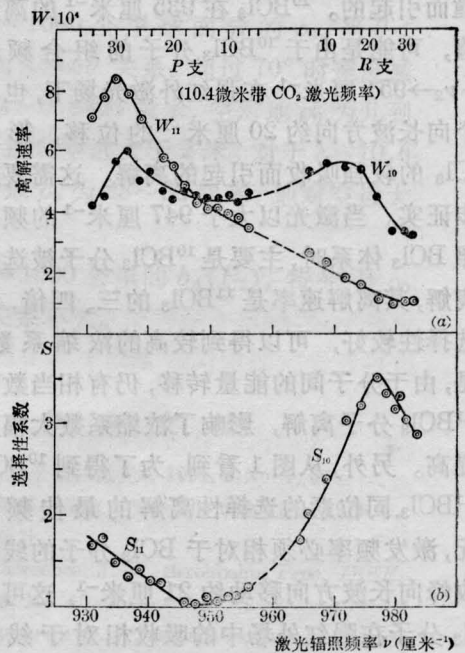


图 1 (a)  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率与频率的关系

(b)  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  分子的离解选择性系数与频率的关系

(激光能量 1 焦耳;  $\text{BCl}_3$  气压 0.5 托; 干燥空气气压 5.5 托)

两个离解峰值, 分别在  $935 \text{ 厘米}^{-1}$  和  $972 \text{ 厘米}^{-1}$  附近, 第二峰距  $^{10}\text{BCl}_3$  的线性吸收峰  $995 \text{ 厘米}^{-1}$  向长波位移约  $23 \text{ 厘米}^{-1}$ , 两曲线有一交点, 在  $947 \text{ 厘米}^{-1}$  附近, 此处  $^{10}\text{BCl}_3$  与  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率相同。

图 1(b) 为离解的选择性与频率关系, 与上图对应, 在频率  $947 \text{ 厘米}^{-1}$  处, 离解没有选择性  $S=1$ 。低频部分选择性系数  $S_{11}$  随频率减小而增加, 高频部分的选择性  $S_{10}$  随频率增加而增加, 到达  $977 \text{ 厘米}^{-1}$  后逐渐下降。 $S_{10}$  的变化速度大于  $S_{11}$ 。

图 1 表明, 当激光以小于  $947 \text{ 厘米}^{-1}$  的频率激发  $\text{BCl}_3$  体系时, 主要是  $^{11}\text{BCl}_3$  分子被选择性离解, 在  $935 \text{ 厘米}^{-1}$  出现离解极大值。但是, 由于  $^{10}\text{BCl}_3$  分子的离解也出现离解峰值, 二者相差不到一倍, 因而离解的选择性差, 浓缩效果不好。其  $^{10}\text{BCl}_3$  的离解, 可能是处于激发态的  $^{11}\text{BCl}_3^*$  分子与  $^{10}\text{BCl}_3$  分子碰撞而引起的。 $^{10}\text{BCl}_3$  在  $935 \text{ 厘米}^{-1}$  的离解峰值, 可能是由于  $^{10}\text{BCl}_3$  分子的组合频率  $\nu_1 + \nu_2 \rightarrow 951 \text{ 厘米}^{-1}$  在强红外激光场下, 也有一个向长波方向约  $20 \text{ 厘米}^{-1}$  的位移, 形成  $^{10}\text{BCl}_3$  的较强吸收而引起的离解。这需要进一步证实。当激光以大于  $947 \text{ 厘米}^{-1}$  的频率辐照  $\text{BCl}_3$  体系时, 主要是  $^{10}\text{BCl}_3$  分子被选择性离解, 其离解速率是  $^{11}\text{BCl}_3$  的三、四倍, 因而选择性较好, 可以得到较高的浓缩系数。但是, 由于分子间的能量转移, 仍有相当数量的  $^{11}\text{BCl}_3$  分子离解, 影响了浓缩系数大幅度地提高。另外, 从图 1 看到, 为了得到  $^{10}\text{BCl}_3$  或  $^{11}\text{BCl}_3$  同位素的选择性离解的最佳频率匹配, 激发频率必须相对于  $\text{BCl}_3$  分子的线性吸收峰向长波方向移动约  $21 \text{ 厘米}^{-1}$ , 这从  $\text{BCl}_3$  分子在强红外场中的吸收相对于线性吸收谱产生约  $21 \text{ 厘米}^{-1}$  位移来说明。至于  $\text{BCl}_3$  分子产生大位移的原因, 从现有的振动能级的非谐性考虑还难于解释清楚。

图 2 是以  $\text{CO}_2$  激光  $10.4 \text{ 微米}$  带 R(26) 线辐照时,  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率与激

光能量的关系, 并得到离解的选择性随激光能量的变化。当辐照能量增加时, 离解速率随之增加。由曲线看到,  $^{10}\text{BCl}_3$  的离解存在阈值, 其阈值能量约  $0.15$  焦耳, 只有当激发能量高于该值时, 才能产生红外多光子离解。而  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率的延长线通过零点, 即没有阈值, 因此,  $^{11}\text{BCl}_3$  分子的离解是由分子碰撞引起的。

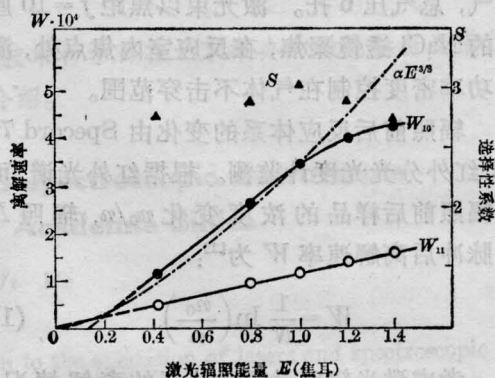


图 2  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率与激光能量的关系  
 ▲—对应的选择性系数; ---  $W_{10} \propto E^{3/2}$  曲线  
 (激光辐照频率: R(26) 线;  $\text{BCl}_3$  气压  $0.5$  托; 干燥空气气压  $5.5$  托)

图 2 中绘出了由 (4) 式得到的  $W_{10} \propto E^{3/2}$  曲线, 可以看出, 在能量为  $0.2 \sim 1.2$  焦耳范围内,  $W$  随能量的变化与实验基本一致。激光能量大于  $1.2$  焦耳后, 离解速率  $W_{10}$  的实验值偏小。这是因为当能量增大时, 被激发的  $^{10}\text{BCl}_3^*$  分子数增多, 与其它分子的碰撞总次数增加。在碰撞过程中  $^{10}\text{BCl}_3^*$  分子将能量转移到其它分子, 损失了能量。

用 R(18) 线辐照时,  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  分子的浓度随激光脉冲数的变化如图 3,  $\ln(n/n_0)$  与  $N$  的变化呈线性关系, 由 (1) 式知, 直线的斜率值即为离解速率  $W_{11}$  和  $W_{10}$ 。因而  $\text{BCl}_3$  在离解过程中, 离解速率不随激发脉冲数而变。选择性系数  $S_{10}$  为两直线斜率的比, 也是常数, 所以  $\text{BCl}_3$  在离解中, 选择系数  $S_{10}$  不随激发脉冲数增加而改变。用 R(8), R(26) 等线辐照时, 也得到类似的结果。但

J. L. Lyman 等人的实验<sup>[8]</sup>, 给出  $\text{BCl}_3$  的选择性系数随激发脉冲数的增加, 近于线性的减少, 其原因可能是采用  $\text{H}_2$  作化学清除剂, 辐照中有较大的可逆化学反应所引起。根据(5)式, 当两直线的斜率相差越大时,  $\text{BCl}_3$  体系的离解选择性越好, 浓缩系数就越高。

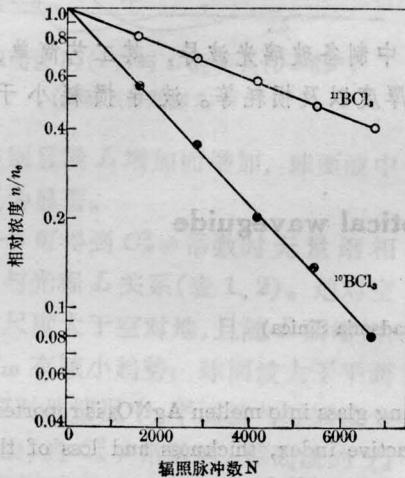


图3  $^{10}\text{BCl}_3$  与  $^{11}\text{BCl}_3$  的浓度变化与辐照脉冲数的关系

辐照频率  $\nu=974$  厘米<sup>-1</sup>; 辐照能量 1 焦耳;  
 $\text{BCl}_3$  气压 0.5 托; 总气压 6 托

依据上述实验, 用  $\text{CO}_2$  激光(能量 1 焦耳) R(26) 线(979.7 厘米<sup>-1</sup>) 和 P(30) 线(934.9 厘米<sup>-1</sup>) 分别辐照  $\text{BCl}_3$  体系, 在剩余气体中, 得到  $^{11}\text{BCl}_3$  或  $^{10}\text{BCl}_3$  的浓缩。用 P(30) 线辐照时,  $^{10}\text{BCl}_3$  和  $^{11}\text{BCl}_3$  的离解速率分别为  $W_{10}=5.6 \times 10^{-4}$ ,  $W_{11}=8.3 \times 10^{-4}$ , 二者相差甚小, 离解的选择性差( $S_{11}=1.5$ ), 当辐照到  $^{11}\text{BCl}_3$  浓度下降 70% 时, 得到  $^{10}\text{BCl}_3$  的浓缩系数  $\beta_{10}$  仅为 1.8。用 R(26) 线辐照时, 离解速率分别为  $W_{10}=3.4 \times 10^{-4}$ ,  $W_{11}=1.1 \times 10^{-4}$ , 其离解的选择性较好( $S_{10}=3.1$ ),  $^{11}\text{BCl}_3$  的浓缩系数  $\beta_{11}$  达 5.8。辐照前后的红外光谱如图 4 所示。依照(5)式, 可以估计辐照  $N=9000$  次脉冲后的浓缩系数  $\beta_{11}$  为 7.9, 与实验的差别是在长时间辐照过程中激光能量略有减小, 由图 2,  $W_{10}$  和  $W_{11}$

也相应有所减小(例如  $S_{10} \approx 3.0$  时,  $W_{11}$  减小到  $1.0 \times 10^{-4}$ , 那么计算出  $\beta_{11}=6.0$ ), 使得实验值小于计算值。关于离解速率、浓缩系数和离解选择性系数之间的关系, 上述实验结果与(5)式是符合的。选择性系数  $S$  的频率特性与文献[5]也基本一致。因此, 难以做到文献[4]中所叙述的  $^{10}\text{BCl}_3$  的浓缩系数大于  $^{11}\text{BCl}_3$  的浓缩系数。



图4 激光辐照前后  $\text{BCl}_3$  的红外光谱(光路经补偿)

a—辐照前; b—辐照 6000 次激光脉冲,  $\beta_{11}=4.9$ ;  
c—辐照 9000 次脉冲,  $\beta_{11}=5.8$   
(激光辐照频率 R(26) 线; 辐照能量 1 焦耳)

## 结 束 语

辐照频率对红外多光子离解影响很大。为得到共振激发, 需考虑强红外场中多光子吸收频率的位移。实验观察到  $^{10}\text{BCl}_3$  与  $^{11}\text{BCl}_3$  的多光子吸收频率相对于线性吸收光谱向长波方向位移约 21 厘米<sup>-1</sup>, 大于文献[5]的实验结果。对于位移起因的探讨是一项很有意义的工作。以  $\text{CO}_2$  激光 R 支激发  $^{10}\text{BCl}_3$  分子比以 P 支激发  $^{11}\text{BCl}_3$  分子的选择性好, 其产物和剩余物的浓缩系数均要高。适当选择  $\text{BCl}_3$  的气压及配气比例, 还可提高浓缩系数。

对离解速率的分析表明,  $u, V$  之比影响离解速率  $W$  的数量级(如本文中  $V=32$  厘米<sup>3</sup>,  $u \approx 0.024$  厘米<sup>3</sup>,  $u/V \sim 10^{-4}$ )。因此, 用与体积  $V$  无关的单分子离解几率  $\rho$  描述多光子离解, 比较各种分子的离解情况, 是很有意义的。(下转第 25 页)

其中  $\Delta n^2 = n_0^2 - n_s^2$ ;  $n_0$  为最大折射率,  $n_s$  是衬底折射率;  $\Delta n$  为折射率最大改变量;  $Z_0$  是与波导层厚度有关的量

$$Z_0 = 2\sqrt{Dt} \quad (2)$$

其中  $D$  是扩散系数;  $t$  为扩散时间。高斯分布情况下波导厚度

$$W = 2\sqrt{\ln 2} Z_0 \quad (3)$$

为了计算方便,对低阶模式,近似地用折射率的抛物线分布代替高斯分布即:

$$\begin{aligned} n^2(Z) &= n_0^2 - \Delta n^2 [1 - \exp(-Z^2/Z_0^2)] \\ &\simeq n^2 - \Delta n^2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{Z^2}{Z_0^2} \right) \right] \\ &\simeq n_0^2 - \Delta n^2 \cdot Z^2/Z_0^2 \end{aligned}$$

参考文献 [3, 4] 折射率抛物线分布的模方程其归一化传播常数  $\epsilon_m$  为:

$$\epsilon_m = \xi_0^2 \frac{n_0^2 - (\beta/K)_m^2}{n_0^2 - n_s^2} \quad (4)$$

其中  $m$  是模阶数;  $\xi_0 = \sqrt{K \Delta n Z_0}$ ,  $K$  是真空中波数;  $(\beta/K)_m$  是第  $m$  阶模的有效折射率。

抛物线分布的模式色散方程:

$$\epsilon_m = 2m + 1 \quad (5)$$

通过方程式 (4) 和 (5) 可以求得  $n_0$  和  $\xi_0$ , 用耦合棱镜测量波导参数时模的有效折射率可由下式给出:

$$(\beta/K)_m = \cos \epsilon \sin \theta_m + \sin \epsilon (n_p^2 - \sin^2 \theta_m)^{1/2}$$

(上接第 23 页)

意义的。

实验表明,除了选择激光频率、能量外,对于未激发的同位素分子的离解(如图 2 中的  $W_{11}$ )是降低  $\text{BCl}_3$  同位素的选择性及浓缩系数的一个重要因素,它与  $\text{BCl}_3$  体系、分子间的碰撞有关,需认真加以研究。

感谢张志三先生对工作的关心和帮助。

### 参 考 文 献

[1] V. S. Letokhov *et al.*; *Chemical and Biochemical*

其中  $\epsilon$  是棱镜角;  $n_p$  是棱镜折射率;  $\theta_m$  是第  $m$  阶模式的同步入射角,它由实验测量获得。

我们用样品对  $TE$  模测量了三个模式的同步角,所得光波导参数数据如下表。

| $m$ | $(\beta/K)_m$ | $n_0$ | $\Delta n$ | $W$ (微米) | $D$ (厘米 <sup>2</sup> /小时) |
|-----|---------------|-------|------------|----------|---------------------------|
| 0   | 1.541         |       |            |          |                           |
| 1   | 1.528         | 1.546 | 0.033      | 2.949    | $2.45 \times 10^{-10}$    |
| 2   | 1.517         |       |            |          |                           |

$K_9$  玻璃折射率  $n_s = 1.51370$ , 耦合棱镜折射率  $n_p = 1.75132$ , 棱镜角  $\epsilon = 44^\circ 59' 23''$ , 光波长  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$

测量的损耗在 1 分贝/厘米以下。

实验结果表明,我们用离子交换法做成的玻璃光波导,其方法简便,可以重复,易于控制单模和多模的形成(采用  $K_9$  玻璃),这就为集成光学的一些器件提供了基本条件。

### 参 考 文 献

[1] T. G. Giallorenzi *et al.*; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 1240.  
 [2] W. M. Caton; *Appl. Opt.*, 1974, **13**, 275.  
 [3] D. H. Smithgall, F. W. Dabby; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, 1023.  
 [4] I. Savatinova, E. Nadiakov; *Appl. Phys.*, 1975, **8**, No. 3, 245~250.  
 Application of Laser, III, New York 1977.  
 [2] N. Bloembergen *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **38**, 17.  
 [3] 激光分离同位素研究组;《激光》, 1979, **6**, No. 11, 11.  
 [4] R. V. Ambartsumyan *et al.*; *Sov. J. Quantum Electron.*, 1975, **5**, 1196.  
 [5] Yu. R. Kolomiiskii *et al.*; *Sov. J. Quantum Electron.*, 1978, **8**, 375.  
 [6] 朱文森等;《激光》, 1980, **7**, No. 11, 61.  
 [7] R. E. Scruby *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 386.  
 [8] J. L. Lyman *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 2, 595.