

强红外激光场中 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 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 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 cm^{-1} 的位移。得到 $^{11}\text{BCl}_3$ 的浓缩系数为 5.8。

Isotopically selective dissociation of 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 BCl_3 on the laser frequency, energy of each pulse and pulse number are investigated. The maximum dissociation rate of BCl_3 molecules is found to be shifted by 21 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^[1]。几年来,提出了不少有关离解机理的模型解释^[2]。我们利用一般 TEA CO_2 激光器进行了 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^[3]。本文主要报导我们关于 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^[4]和 $^{10}\text{BCl}_3$ 、 $^{11}\text{BCl}_3$ 的离解选择性^[5]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 CO_2 激光器^[6],在 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 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 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 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^[1]:

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

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 、离解区区域体积 u 和单分子离解几率 ρ 的关系:

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

单分子离解几率 ρ 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²); 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^[1]:

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

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⁻¹ 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⁻¹[7] 向长波方向位移 21 厘米⁻¹,而 $^{10}\text{BCl}_3$ 的离解速率 W_{10} 随频率的变化出现

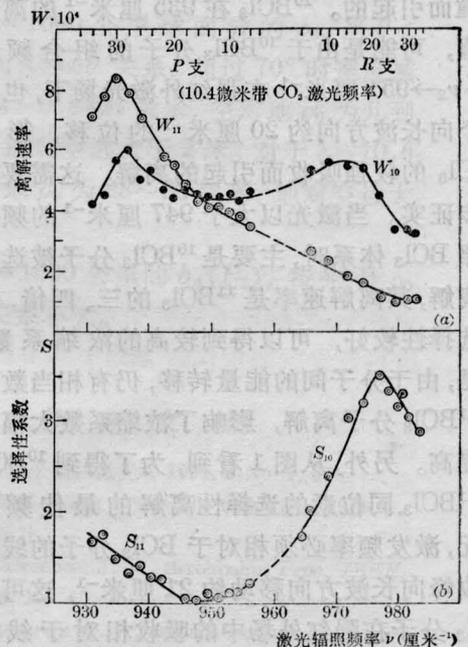


图 1 (a) $^{10}\text{BCl}_3$ 和 $^{11}\text{BCl}_3$ 的离解速率与频率的关系

(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; 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 厘米^{-1} 和 972 厘米^{-1} 附近, 第二峰距 $^{10}\text{BCl}_3$ 的线性吸收峰 995 厘米^{-1} 向长波位移约 23 厘米^{-1} , 两曲线有一交点, 在 947 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 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 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 厘米^{-1} 的频率激发 BCl_3 体系时, 主要是 $^{11}\text{BCl}_3$ 分子被选择性离解, 在 935 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 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 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 厘米^{-1} 的频率辐照 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 BCl_3 分子的线性吸收峰向长波方向移动约 21 厘米^{-1} , 这从 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 厘米^{-1} 位移来说明。至于 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 CO_2 激光 10.4 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。

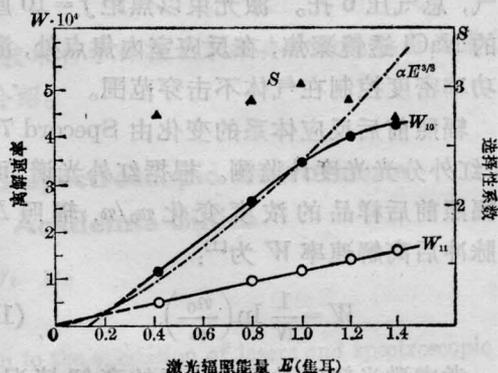


图 2 $^{10}\text{BCl}_3$ 和 $^{11}\text{BCl}_3$ 的离解速率与激光能量的关系
 ▲—对应的选择性系数; --- $W_{10} \propto E^{3/2}$ 曲线
 (激光辐照频率: R(26) 线; BCl_3 气压 0.5 托; 干燥空气气压 5.5 托)

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 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 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^[8], 给出 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 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, BCl_3 体系的离解选择性越好, 浓缩系数就越高。

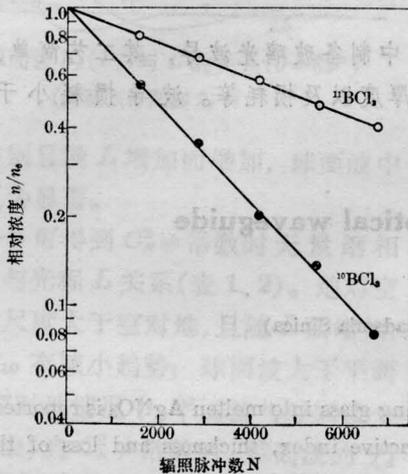


图3 $^{10}\text{BCl}_3$ 与 $^{11}\text{BCl}_3$ 的浓度变化与辐照脉冲数的关系

辐照频率 $\nu=974$ 厘米⁻¹; 辐照能量 1 焦耳;
 BCl_3 气压 0.5 托; 总气压 6 托

依据上述实验, 用 CO_2 激光(能量 1 焦耳) R (26) 线 (979.7 厘米⁻¹) 和 P (30) 线 (934.9 厘米⁻¹) 分别辐照 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 β_{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 β_{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 β_{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 1.0×10^{-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。

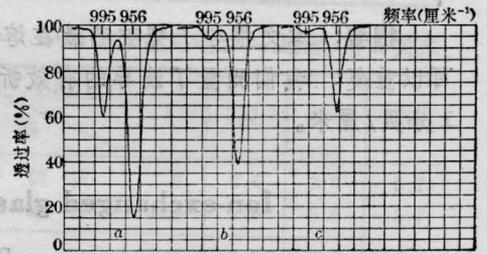


图4 激光辐照前后 BCl_3 的红外光谱 (光路经补偿)

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⁻¹, 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 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 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³, $u \approx 0.024$ 厘米³, $u/V \sim 10^{-4}$)。因此, 用与体积 V 无关的单分子离解几率 ρ 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; Δn 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:

$$n^2(Z) = n_0^2 - \Delta n^2 [1 - \exp(-Z^2/Z_0^2)]$$

$$\simeq n^2 - \Delta n^2 \left[1 - \left(1 - \frac{Z^2}{Z_0^2} \right) \right]$$

$$\simeq n_0^2 - \Delta n^2 \cdot Z^2/Z_0^2$$

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 ϵ_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 ξ_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 BCl_3 同位素的选择性及浓缩系数的一个重要因素,它与 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 ϵ 是棱镜角; n_p 是棱镜折射率; θ_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	Δn	W (微米)	D (厘米 ² /小时)
0	1.541				
1	1.528	1.546	0.033	2.949	2.45×10^{-10}
2	1.517				

K_9 玻璃折射率 $n_0 = 1.51370$, 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.