

用红外光谱研究激光分离硼同位素的辐照产物

唐福海 吕希良 尹燕生 傅克坚

(中国科学院物理研究所)

提要: 红外多光子吸收分离硼同位素过程中,我们观察到强激光辐照下 BCl_3 与全氟碳油脂发生激光诱导光化学反应,产生新的光化学产物,在 1000 cm^{-1} 处出现一强吸收峰与 $^{10}\text{BCl}_3 \nu_3$ 振动吸收光带相重叠,对用红外吸收光谱测试硼同位素浓缩系数有影响。

Studies on irradiation products of laser boron isotope separation by infrared absorption spectroscopy

Tang Fuhai Lu Xiliang Yin Yansheng Fu Kejian

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract: In the separation processes of boron isotopes by multiple-photon absorption of infrared radiation, a new photochemical products were produced from the laser induced photochemical reaction of BCl_3 and $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$. A strong absorption peak of the new photochemical products at 1000 cm^{-1} overlapping with the ν_3 vibrational absorption band of $^{10}\text{BCl}_3$ thus the measurement of boron isotopes enrichment coefficient by infrared absorption spectra would be interfered.

文献[1]中,用红外光谱法测 CO_2 激光辐照 BCl_3 和空气的辐照产物时,发现除了 BCl_3 吸收峰外,还有一系列新的吸收峰,在 995 cm^{-1} 处出现双峰。我们对它们的起因进行了探讨,认为这是 BCl_3 与气体反应池上玻璃活塞所涂的全氟碳油脂,在 CO_2 激光辐照下,起了激光诱导光化学反应,其光化学产物在 1000 cm^{-1} 有强的吸收峰,与 $^{10}\text{BCl}_3 \nu_3$ 的吸收峰 995 cm^{-1} 相重叠,对用红外吸收光谱法测试硼同位素浓缩系数有影响。为了排除油脂的干扰,反应池上的活塞最好采用无油金属针型阀门。

实 验

实验用 TEA CO_2 激光为激光源,重复频率为每秒 4 次,其输出能量 ~ 1 焦耳。其它条件同[1]。

结果与讨论

在[1]中,用玻璃活塞(上涂全氟碳油脂)的气体反应池,充以 BCl_3 与空气经 CO_2 激光

收稿日期: 1980年3月10日。

辐照后, 红外光谱显示新峰, 表示有新化合物生成, 其原因与所用油脂有关, 因此开展下列实验:

1. 强红外激光辐照下, 玻璃活塞反应池中纯 BCl_3 的实验分析

实验用的玻璃活塞气体反应池上的活塞涂全氟碳油脂 ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$, $n=17, 18, 19$) 密封, 用 Specord 75-IR 型红外分光光度计测量全氟碳油脂的红外吸收光谱 (如图 1), 将全氟碳油脂涂一薄层在 NaCl 片上, 用 CO_2 激光辐照 3 分钟, 测得的红外吸收光谱与未经辐照的完全一致, 没有变化。此外将玻璃活塞反应池抽空, 真空度达到 2×10^{-2} 托, 用激光辐照 30 分钟, 进行红外光谱测量, 亦没有观察到油脂的吸收峰。

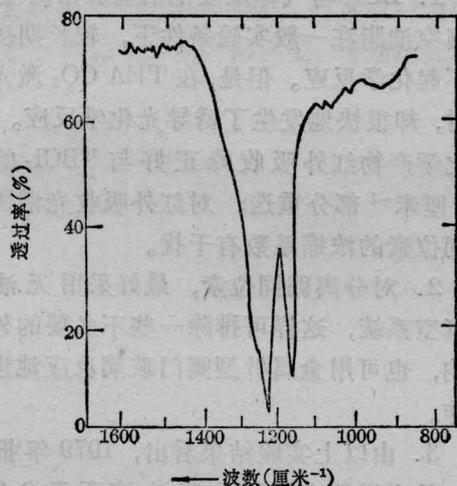


图 1 全氟碳油脂的红外吸收光谱

涂有全氟碳油脂活塞的反应池内充以 4 托 BCl_3 , 在空气下放置 24 小时, 测红外光谱, 仅有 BCl_3 的吸收峰。实验证实, 未经 CO_2 激光辐照, 长时间放置没有新的化学产物生成, 即 BCl_3 与全氟碳油脂并不起化学变化。

取纯 BCl_3 4 托充入玻璃活塞反应池, 用激光辐照 30 分钟, 红外光谱如图 2 所示, 同时发现荧光颜色随着辐照时间延长而变化, 由深黄色变淡直至消失。由图 2 观察到用纯 BCl_3 测得的红外吸收光谱, 与用干燥空气做

清除剂进行同位素分离实验的红外吸收光谱 (如图 3) 完全相类似。这现象表明, 激光辐照 BCl_3 与油脂 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 发生了激光诱导光化学反应, 而产生新的光化学产物与 $^{10}\text{BCl}_3 \nu_3$ 吸收峰迭加的结果, 其反应式为

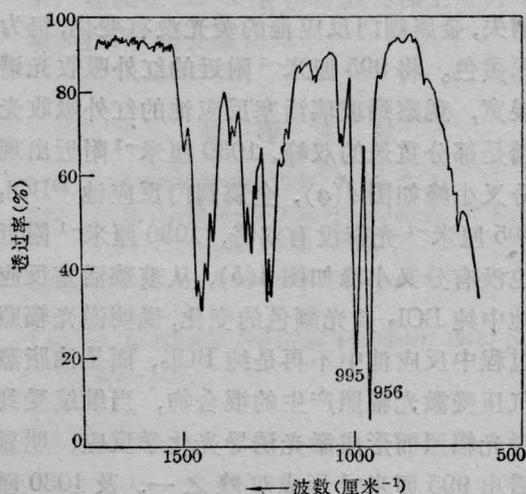
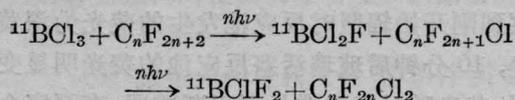


图 2 CO_2 激光辐照 BCl_3 红外光谱 (玻璃活塞气体池)

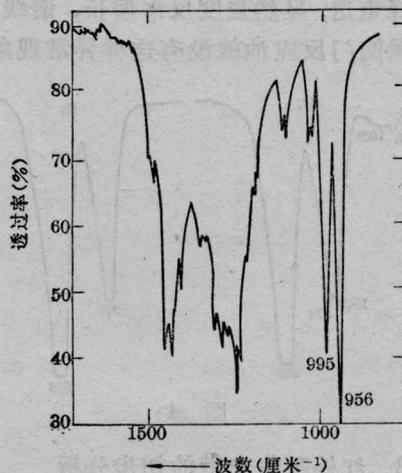


图 3 CO_2 激光辐照 BCl_3 加干燥空气 (O_2) 的红外光谱

2. 金属阀门反应池与玻璃活塞反应池对比实验

为了验证上面的设想, 我们采用了两种

反应池进行了实验,一种为金属阀门反应池,另一种为玻璃活塞反应池。金属阀门没有油脂,当激光辐照反应池时与油脂完全隔离。玻璃活塞涂有全氟碳油脂,在相同条件下同时充入3托纯 BCl_3 ,用激光辐照30分钟,观察到刚开始辐照时反应池发生的荧光为深黄色,10分钟后玻璃活塞反应池的荧光明显变弱,荧光随时间的增长而逐渐减弱,直至完全消失,金属阀门反应池的荧光没有变化,仍为深黄色。将 995厘米^{-1} 附近的红外吸收光谱展宽,观察到玻璃活塞反应池的红外吸收光谱是部分重迭的双峰, 1030厘米^{-1} 附近出现分叉小峰如图4(a),金属阀门反应池 $^{10}\text{BCl}_3$ 995厘米^{-1} 光带没有双峰, 1030厘米^{-1} 附近也没有分叉小峰如图4(b),从玻璃活塞反应池中纯 BCl_3 荧光颜色的变化,说明激光辐照过程中反应池中不再是纯 BCl_3 ,而是油脂蒸汽受激光辐照产生的混合物,当继续受到激光辐照而形成激光诱导光化学反应,明显看出 995厘米^{-1} 形成双峰之一,及 1030厘米^{-1} 附近分叉小峰,就是激光诱导全氟碳油脂光化学反应的部分产物,当光谱未被展宽时双峰重迭,显然强度反常增长,谱线变宽,而金属阀门反应池就没有这种异常现象。

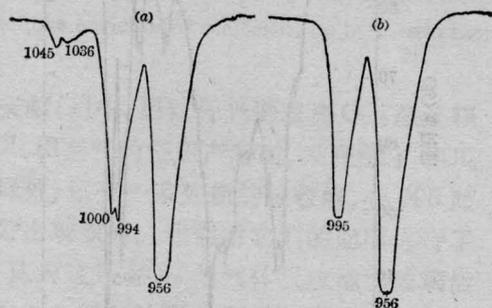


图 4

3. 红外吸收光带的初步分析

红外吸收光谱图2、3看来都很类似,在 $1200\sim 1500\text{厘米}^{-1}$ 区域出现的吸收峰与[2]所报导的 $^{10}\text{BCl}_3 + ^{10}\text{BF}_3$ 的红外光谱相比较也不完全类似。由 1030厘米^{-1} 附近双峰展宽我们测得频率为 1036厘米^{-1} 、 1045厘米^{-1} ,

与图中出现的频率 1415厘米^{-1} 、 1420厘米^{-1} 、 1450厘米^{-1} 、 1460厘米^{-1} 、 1500厘米^{-1} 的吸收峰联系起来看,这些吸收峰出现的频率的位置及形状与 BF_3 的红外吸收光谱一致,所以我们认为激光辐照后的气体中有 BF_3 存在,由 $^{10}\text{BCl}_3$ 光谱图展宽测双峰的频率分别为 994厘米^{-1} 、 1000厘米^{-1} ,所以除了 $^{10}\text{BCl}_3$ 995厘米^{-1} 外还有一吸收峰,是强红外激光辐照下 BCl_3 与全氟碳油脂发生激光诱导光化学反应产生新的光化学产物,可能是 $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ 、 $^{11}\text{BClF}_2$ 及 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Cl}$ 或 $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{Cl}_2$ 等,还待色谱——质谱仪测定。

结 束 语

1. BCl_3 与气体反应池活塞所用的全氟碳真空油脂在一般实验条件下,较长期接触并不起化学反应。但是,在 TEA-CO_2 激光辐照时,却很快地发生了诱导光化学反应。其光化学产物红外吸收峰正好与 $^{10}\text{BCl}_3$ 的 ν_3 995厘米^{-1} 部分重迭。对红外吸收光谱测试硼同位素的浓缩系数有干扰。

2. 对分离硼同位素,最好采用无油金属真空系统,这样可排除一些不必要的外加影响,也可用金属针型阀门玻璃反应池进行工作。

3. 由以上实验结果看出,1979年报导的红外光谱测定硼同位素浓缩系数2.3偏高,而质谱分析结果还是可靠的^[1]。这样也澄清了前文红外光谱与质谱分析结果不一致的原因,这告诉我们象 BCl_3 化学性质非常活泼的这一分子,当受到激光辐照后和在辐照过程中的物理、化学性质是非常复杂的。对提高硼同位素的浓缩系数还有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理所、盐湖所激光同位素研究组,《激光》,1979,6, No. 11, 11.
- [2] Lindenman et al.; *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 242.