

三氯化硼红外多光子吸收分离硼同位素过程中氟氯化硼的生成

李丽 陈关城 张瑞君 康宁

(中国科学院青海盐湖研究所)

提要: 分析讨论了聚焦的 TEA CO₂ 激光辐照 BCl₃-O₂ 体系分离硼同位素的反应产物和机制。BCl₃ 和 O₂ 反应的稳定产物为 B₂O₃, 未发现 (BOCl)₃。实验还表明, 在强红外激光作用下, BCl₃ 与氟脂发生光化学反应, 生成 BFCl₂。讨论了多光子离解产物与氟脂反应的动力学过程, 提出了可能的反应机制。

The formation of boron fluoro-chloride in the separation of boron isotopes by multiphoton absorption of BCl₃

Li Li Chen Guancheng Zhang Ruijun Kang Ning

(Institute of Salt-Lake, Academia Sinica)

Abstract: The reaction products in the process of boron isotope separation by multiphoton absorption of BCl₃ have been studied. When oxygen was used as a scavenger, the stable solid product was B₂O₃, and (BOCl)₃ was not found. Our experiments show that when irradiated with focused TEA CO₂ laser, BCl₃ reacted with fluorocarbon grease to form boron fluoro-chloride and boron trifluoride. A possible mechanism for the reaction between BCl₃ and fluorocarbon grease has been proposed. It seems that BCl₃ was first dissociated into BCl₂ and Cl by intense IR laser action, and BCl₂ then reacted with fluorocarbon grease to form BFCl₂. Moreover BF₂Cl and BF₃ were formed because of the dismutation of BFCl₂.

一、前言

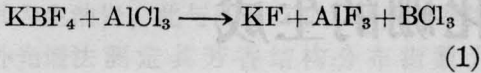
1974年 Ambartzumian 等人^[1]用 BCl₃ 的红外多光子吸收实现了激光分离硼同位素, 以 O₂ 作捕捉剂浓缩系数达 8^[2]; Lyman 等^[3]以 H₂ 作捕捉剂浓缩系数 1.2。1976 年到 1978 年, 我所和物理所的一个协作小组进行了用聚焦的 TEA CO₂ 10.6 微米激光辐照

BCl₃-O₂ 体系分离硼同位素的实验。实验结果已有详细报告^[4]。实验中发现, 残余气体红外光谱图中出现一些新吸收峰, 有的峰变形, 一些峰随时间变化, 红外测得的浓缩系数比质谱测得的高得多等等。这些当时都未能给出满意的解释。在此基础上, 我们又进行了一些实验, 对上述现象作了分析, 并对 BCl₃ 的光化学反应机制进行了讨论。

收稿日期 1980年2月7日。

二、实 验

本实验所用 BCl_3 试样由天然同位素丰度的 KBF_4 和 AlCl_3 复分解反应制取:



经化学分析, 样品含 BCl_3 不少于 98%; 由红外光谱图(图 1)可见, 不含在 10.6 微米附近有吸收的杂质。 BCl_3 和预先干燥的 O_2 在玻璃真空系统中混合后充入反应池。玻璃反应池长 10 厘米, 直径 2~3 厘米, 两端安有 NaCl 窗口, 照射前后用作吸收池测红外光谱。 BCl_3

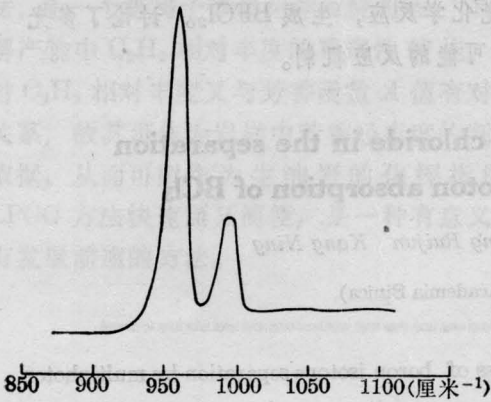


图 1 未经照射的 BCl_3 红外光谱

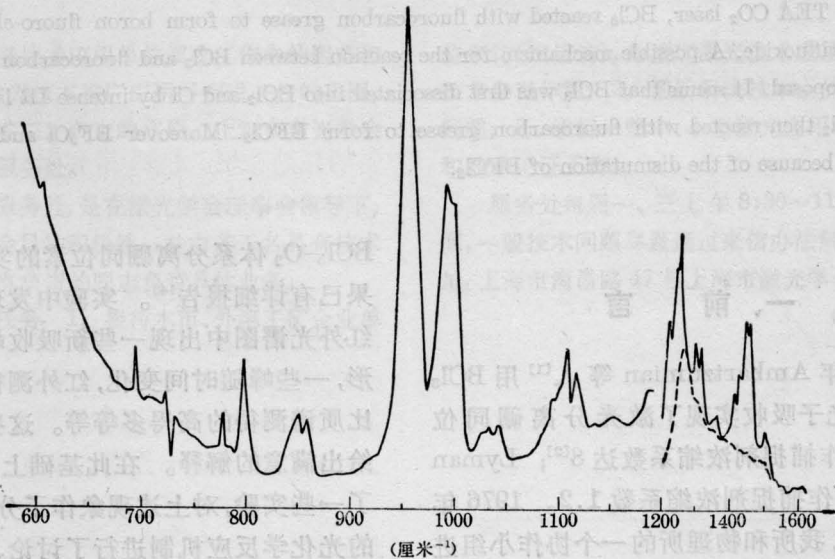


图 2 激光照射后残余气体红外光谱图(照射时间 30 分钟; 虚线为空池背景)

和 O_2 分压用 FL-2 油 U-型压力计测试。真空活塞用全氟脂密封。反应池和真空系统使用前预先用较大压力(几十个托) BCl_3 “钝化”数小时, 以消除少量水及其它与 BCl_3 起作用之物, 然后抽至 $1 \sim 2 \times 10^{-2}$ 托, 方充气使用。TEA CO_2 激光器输出 CO_2 [001] \rightarrow [100] 跃迁的 P[20] 支线; 脉冲能量为 0.8 到 1 焦耳; 重复率 1 到 2 赫; NaCl 透镜聚焦。

三、结果与讨论

1. BCl_3 与 O_2 的光化学反应

激光照射过程中焦点区附近的池壁上有白色物质逐渐附着。照射后抽掉残余气体, 测空池红外光谱, 见到 B_2O_3 的典型吸收图(图 2 虚线)。这是附着在 NaCl 窗口上少量 B_2O_3 所致。残余气体红外光谱图(图 2 实线)未见 $(\text{BOCl})_3$ 的吸收峰。所以, 与 Ambar-tzumian 的结果一致, BCl_3 多光子吸收后与 O_2 反应的最终产物是 B_2O_3 。附着在池壁上的 B_2O_3 转化成硼砂后, 经质谱测定, ^{11}B 被富集。

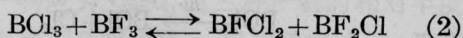
2. BCl_3 在强红外激光诱导下与氟脂的反应

上面说到, 激光照射后残余气体的红外光谱发生了变化。由图 2 看出, 995 厘米⁻¹ 处的吸收峰变宽, 999 厘米⁻¹ 处增加了一个峰尖; 1031 厘米⁻¹ 处新出现一个双尖的吸收峰, 两个峰尖的位置分别为 1031 厘米⁻¹ 和 1040 厘米⁻¹; 1000~1600 厘米⁻¹ 区域还有一些新峰出现。这些变化曾被认为是 BCl₃ 与 O₂ 反应的中间产物或 B₂O₃ 的气溶胶引起的。但经过我们的工作证明是在激光作用下生成的氟氯化硼和 BF₃ 引起的。

¹¹BFCl₂ 的 ν₄ 峰为双峰, 两个峰尖的位置是 993 厘米⁻¹ 和 999 厘米⁻¹。993 厘米⁻¹ 与 995 厘米⁻¹ 只差两个波数, 因此看不出两个单独的峰尖; 999 厘米⁻¹ 与之位移较大, 峰尖非常明显。¹¹BFCl₂ 的 ν₁ 亦为双峰, 在 1312 厘米⁻¹ 附近; 1031 厘米⁻¹ 和 1040 厘米⁻¹ 的双峰对应于 ¹⁰BFCl₂ 的 ν₄ 峰 (1031 厘米⁻¹、1040 厘米⁻¹), 它的 ν₁ 峰为双峰, 在 1355 厘米⁻¹ 处。BF₂Cl 和 BF₃ 的两种硼同位素分子的吸收峰在图 2 中也一一对应。

氟氯化硼和三氯化硼的出现是由于在强红外激光作用下 BCl₃ 与全氟脂、FL-2 油相互作用的结果。我们所用的全氟脂、FL-2 油是全取代氟烷、氟氯烷, 我们的实验表明有一些挥发性。但实验证明, 不照激光, BCl₃ 与之接触数十天无反应发生; 不聚焦照射上万次, 也不诱发反应; 聚焦照射单纯 BCl₃ (即不充 O₂ 或空气), 有氟氯化硼生成; 照射 BCl₃-O₂ 体系, B₂O₃ 和氟氯化硼同时产生; BCl₃ 分压及照射次数相同时, 无 O₂ 存在时产生的氟氯化硼比有氧气存在时多。

由于存在平衡^[8]



平衡常数 $k = \frac{[\text{BFCl}_2][\text{BF}_2\text{Cl}]}{[\text{BCl}_3][\text{BF}_3]}$ 为^[9]:

t/°C	18	28	45
k	0.48	0.53	0.58

平衡时四种分子应同时存在。我们的实验通常是照射 30~40 分钟后测红外光谱, 图中出

现这四种分子的两种硼同位素分子的吸收峰, 但由于这个交换反应有较高的活化能^[10], 交换反应在常温下并不快。我们的实验观察到, 照射停止后, 随着放置时间增长, BFCl₂ 吸收峰变小, BF₂Cl、BF₃ 和 ¹¹BCl₃ 峰变大 (¹⁰BCl₃ 峰由于与 ¹¹BFCl₂ 峰重叠, 总结果也变小)。当缩短照射时间并在照射后迅速测红外光谱时, BFCl₂ 吸收峰出现, 而 BF₂Cl 和 BF₃ 峰很小, 随着放置时间增长, 它们相继变大 (图 3)。由此看出, 反应最初生成 BFCl₂, 而 BF₂Cl、BF₃ 是由 BFCl₂ 转化来的。

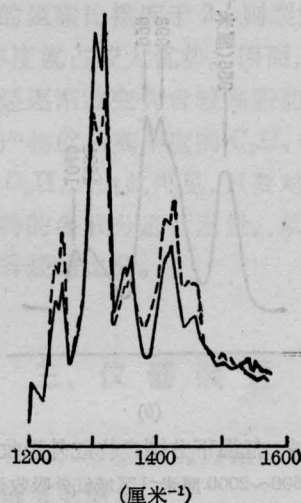


图 3 激光照射 5 分钟后红外光谱随时间的变化
BCl₃ 压力为 6 托; 实线为照射后 2 分钟扫描;
虚线为照射后 45 分钟扫描

文献[4]还曾提到, 若把照射后残余气体进行冷冻分离, 出现馏分红外光谱“异常”。其实, 考虑到 BF₃、BF₂Cl、BFCl₂ 和 BCl₃ 分子量不同, 在相同温度下蒸气压不同就很容易理解了。在低温下先挥发的气体中 BF₃、BF₂Cl 含量多; 随后是 BFCl₂, 此时就出现 995 厘米⁻¹ 处峰比 956 厘米⁻¹ 峰还高的现象 (图 4); 而最后的气体主要是 BCl₃。图 4(b) 为 (a) 图 900~1100 厘米⁻¹ 波段的展宽, 可以明显看出, 995 厘米⁻¹ 处的峰为双峰, 两个峰尖的位置分别为 993 厘米⁻¹ 和 999 厘米⁻¹, 而 ¹⁰BCl₃ 的 ν₃ 峰为 995 厘米⁻¹, 更靠近红

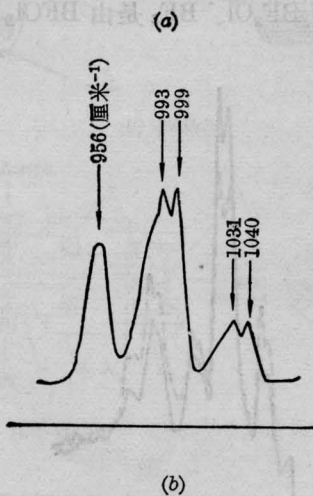
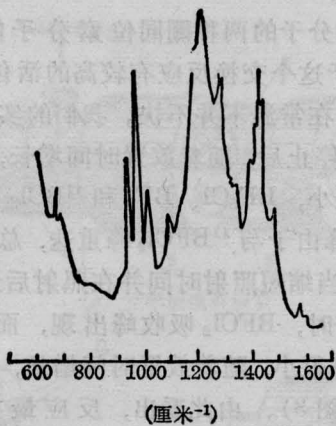


图4 低温下分馏产物红外吸收图
(a) 600~2000 厘米⁻¹ 区域红外吸收光谱;
(b) 900~1050 厘米⁻¹ 区域展宽图

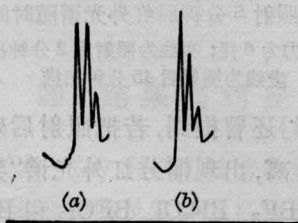
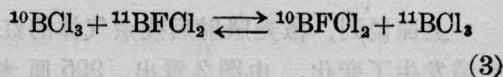


图5 低温分馏气体红外吸收峰随时间的变化
(a) 为第一次测得的红外图;
(b) 为110分钟后再测得的红外图

端。低温下分馏出来的氟氯化硼在常温下必然发生“歧化”，直至平衡建立，图5为900~1050 厘米⁻¹ 波段三个峰随时间的变化。

选择激发 ¹¹BCl₃ 时，生成的 BFCl₂ 中 ¹¹B 富集，残余 BCl₃ 中 ¹⁰B 富集。而不同同位素分子间的交换反应^[11]：



不仅引起吸收峰随时间变化，而且对分离同位素不利。

¹¹BFCl₂ 的 ν₄ 峰与 ¹⁰BCl₃ 的 ν₃ 峰的重迭，严重影响用红外光谱测定浓缩系数。

质谱分析中，未照激光的 BCl₃ 电离产物质荷比在 80~86 区域有 6 个峰，残余气体为 7 个峰(见表 1)。

表 1

质荷比	照射前	照射后
80	¹⁰ B ³⁵ Cl ₂ ⁺	¹⁰ B ³⁵ Cl ₂ ⁺
81	¹¹ B ³⁵ Cl ₂ ⁺	¹¹ B ³⁵ Cl ₂ ⁺
82	¹⁰ B ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	¹⁰ B ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺
83	¹¹ B ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	¹¹ B ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺ (¹⁰ BF ₂ ³⁵ Cl ⁺)
84	¹⁰ B ³⁷ Cl ₂ ⁺	¹¹ B ³⁷ Cl ₂ ⁺ (¹¹ BF ₂ ³⁵ Cl ⁺)
85	¹¹ B ³⁷ Cl ₂ ⁺	¹¹ B ³⁷ Cl ₂ ⁺ (¹⁰ BF ₂ ³⁷ Cl ⁺)
86	无	¹¹ BF ₂ ³⁷ Cl ⁺

我们用峰高比 I₈₀/I₈₁ 来计算 ¹⁰B 与 ¹¹B 的丰度比，将几个样品质谱测得的浓缩系数与红外结果对照如下(见表 2)。

$$\text{浓缩系数 } \beta \equiv \frac{(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{照射后}} \text{ BCl}_3}{(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{照射前}} \text{ BCl}_3}$$

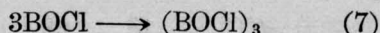
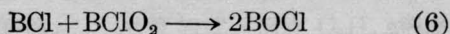
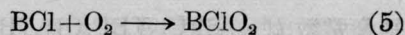
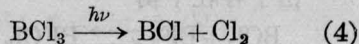
表 2

红外结果	质谱结果
1.37	1.04
1.19	1.05
1.03	1.08
1.36	1.14

我们认为，质谱结果更可靠些。

3. 反应机制

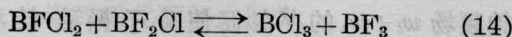
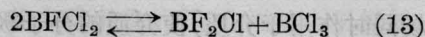
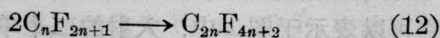
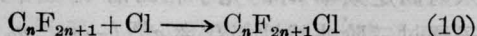
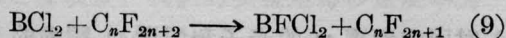
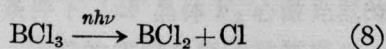
对 BCl₃-O₂ 体系的紫外光解反应机制已提出一些看法。D. J. Knowles^[12] 认为是



他们认为，BCl₂ 不如 BCl 稳定，所以生成 BCl₂ 的可能性不如生成 BCl 的可能性大，产物中未发现有氯的氧化物似乎也证明光解未

产生氯原子。Rockwood^[13]也有这种看法。红外多光子离解机制可能与紫外光解有所不同。Ambartzumian 的实验观察到,在 BCl₃ 的延迟荧光阶段,在紫外区有激发态 BCl 的荧光谱线^[14];有 O₂ 存在时,在可见区有激发态 BO^[1] 的荧光谱线。Rockwood^[15]、Lyman^[3] 用聚焦的 10.6 微米脉冲激光照射 BCl₃-H₂ 体系时,产物为单一的 BHCl₂ 和 HCl。他们由此推论,BCl₃ 的红外光解碎片是 BCl₂ 和 Cl。由此可见 BCl₃ 的红外光解碎片及其与捕捉剂反应的动力学问题是一个非常有趣而又十分复杂的问题。

我们的实验结果表明,碎片可能是 BCl₂ 和 Cl。在我们的体系中,光解碎片发生两个平行反应:一个是与 O₂ 的反应,另一个是与氟烷、氟氯烷反应。后一个反应虽然对分离同位素起一些不利影响,但对搞清光化学反应动力学意外地提供了信息。由上面的叙述看出,虽然反应进行一些时间后 BF₂Cl、BF₃ 也都生成了,但反应最初只生成 BFCl₂。我们提出如下机制:



多光子离解产生何种碎片,可能会与激光强度等因素有关。为彻底搞清楚离解机制和捕捉反应动力学,还需要更深入地研究。分子束与短脉冲技术的应用可能会给出直接的证明,它们是研究化学反应微观过程的强有力工具。

四、总 结

通过我们的工作,得到以下结果:

1. BCl₃ 在强红外场作用下离解碎片可能是 BCl₂ 和 Cl。

2. 离解碎片与 O₂ 反应生成的稳定产物是 B₂O₃, 红外光谱图中未发现有 (BOCl)₃ 的吸收峰。当选择激发 ¹¹BCl₃ 时, ¹¹B 在 B₂O₃ 中富集。

3. BCl₃ 和氟烷不发生暗反应;未聚焦的 TEA CO₂ 激光照射,也无明显反应;但聚焦辐射下发生反应。反应最初生成 BFCl₂, 随后 BFCl₂ 又“歧化”生成 BF₂Cl 和 BF₃。

在本工作进行过程中,本所六室康靖文、王振升同志参加了有益的讨论;所属工厂玻璃车间师傅给了热情的支持。本所三室刘福敏同志在红外测试方面提供了方便。

参 考 文 献

- [1] Р. В. Амбарцумян и др.; *Письма в ЖЭТФ*, 1974, **20**, №9, 597~600.
- [2] R. V. Ambartzumian et al.; *Sov. J. Quant. Electron.*, 1976, **5**, No. 10, 1196.
- [3] J. L. Lyman et al.; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 2, 596.
- [4] 中国科学院青海盐湖所与物理所协作小组;《激光》, 1979, **6**, No. 11, 11.
- [5] L. P. Lindemann et al.; *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 242.
- [6] R. E. Scruby et al.; *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, No. 3, 386.
- [7] R. G. Steinhardt et al.; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4528.
- [8] E. L. Muetterties; "The Chemistry of Boron and Its Compounds", 1967, p. 342.
- [9] S. R. Gunn et al.; *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 955~959.
- [10] R. E. Nightingale et al.; *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1468.
- [11] B. V. Maslov et al.; *Zh. Prikl. Khim.*, 1971, **44**, No. 1, 39~43.
- [12] D. J. Knowles et al.; *Inor. Chem.*, 1965, **4**, No. 12, 1799~1804.
- [13] S. D. Rockwood et al., LA-5761-SR, 1974.
- [14] R. V. Ambartzumian et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **36**, No. 3, 301~304.
- [15] S. D. Rockwood et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **34**, No. 3, 542~545.