

双频 CO_2 激光多光子离解 CF_3CHCl_2 分离氘

潘大任 谭吉春

(四川大学物理系)

提要: 本文研究在双频 CO_2 激光辐照下 CF_3CDCl_2 - CF_3CHCl_2 混合气的多光子离解。所获得的氘的一步浓缩系数 $\beta_{\text{产氘}}$ 达 1600, 比单频 CO_2 激光辐照下离解的浓缩系数大。

Deuterium separation by multiple-photon dissociation of 2, 2-dichloro-1, 1, 1-trifluoroethane in a two-frequency CO_2 laser field

Pan Daren, Tan Jichun

(Department of Physics, Sichuan University)

Abstract: Multiple-photon dissociation of CF_3CDCl_2 - CF_3CHCl_2 gas mixtures in the field of a two frequency CO_2 laser light is studied. The single-step deuterium isotopic enrichment factor attains a value of 1600. which is increased as compared to that for the single frequency case.

文报导我们对此物质进行单、双频法浓缩氘的对比研究结果。

一、引言

目前,用红外多光子离解原理分离同位素,大多数实验是在单一频率的激光辐照下进行的。这种“单频技术”在应用上有较大局限性。例如,所需辐照能量密度较高、强激光作用下的功率加宽将导致离解选择性下降。此外,能量利用率也较低。为了克服“单频法”的上述缺点,人们提出了“双频法”和“多频法”。自 1976 年以来已分别对 OsO_4 、 SF_6 、 UF_6 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 等分子进行过双频法实验^[1,2]。鉴于 CF_3CHCl_2 (即氟里昂 123) 具有作为大规模激光分离氘的工作物质的可能性^[3], 本

二、实验装置及方法

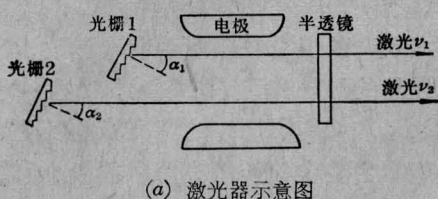
1. 光源

实验采用如图 1 所示的自制“双频可调谐 TEA CO_2 激光器”为光源。该器件每次放电可同步输出频率分别为 ν_1 和 ν_2 的两种激光脉冲, 单个脉冲激光宽度约为 150 毫微秒, 并有一个 1 微秒以上的“氮尾”, 光脉冲 ν_2 的输出较光脉冲 ν_1 有一延时滞后, 滞后时间 τ 根据需要, 在小于 1 微秒的范围内变动。光

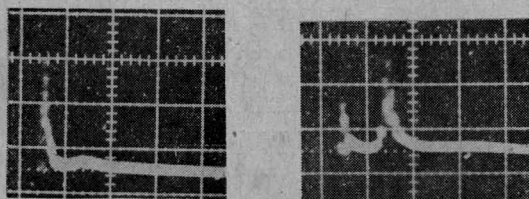
收稿日期: 1981 年 4 月 8 日。

脉冲的输出能量亦分别可调, 波形稳定。

在以下实验中, ν_1 和 ν_2 分别为 CO_2 10.6 微米带的 $P(20)$ 和 $P(26)$ 线, ν_1 和 ν_2 两脉冲能量之和为 1~1.2 焦耳。



(a) 激光器示意图



单频输出 双频同步输出

(b) 激光脉冲的波形(时标 0.5 微秒/格)

图 1 双频可调谐 TEA CO_2 激光器

2. 样品与辐照方法

实验所用的 CF_3CHCl_2 由化工部晨光研究院提供, 氟化物 CF_3CDCl_2 按文献 [4] 制取, 上述两种样品的红外光谱如图 2、图 3 所示。 CF_3CDCl_2 在 944 厘米⁻¹ 和 986 厘米⁻¹ 处 (10.6 微米和 10.2 微米, C-D 键) 有强吸收峰, 而 CF_3CHCl_2 在此区域是透明的。

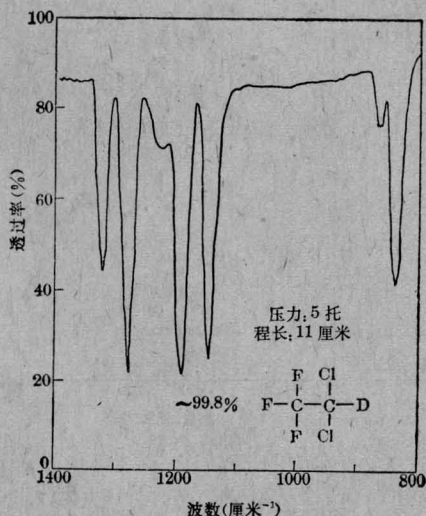


图 2 CF_3CHCl_2 的红外光谱

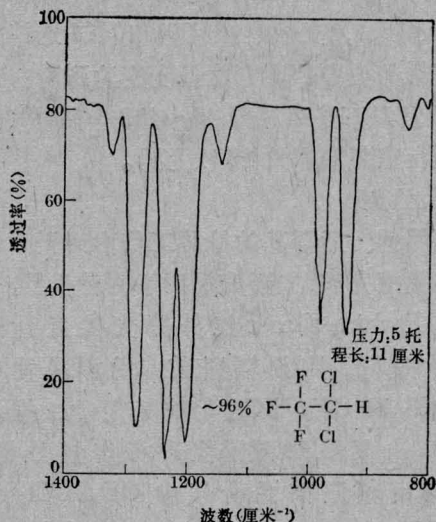
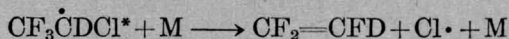
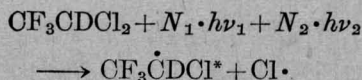


图 3 CF_3CDCl_2 的红外光谱

根据文献 [3] 对反应机理的解释, 当用 944 厘米⁻¹附近的激光辐照低气压 CF_3CDCl_2 - CF_3CHCl_2 体系时, 主要反应步骤可简记为:



上式表示双频法辐照, 当 N_1 或 N_2 为零时就是单频法; 式中 $\text{CF}_2=\text{CFD}$ 是主要的无碰撞多光子离解产物, 而 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 产量很少, 这样, 在离解产物三氟乙烯中可实现氙的浓缩。

将 CF_3CDCl_2 液滴定加入 CF_3CHCl_2 液中, 按所需浓度比制成混合液; 将样品池抽真空, 然后充入混合液之蒸气。本实验在低气压下进行, 混合气体的总压均为 0.5 托。

将双频激光器输出的 ν_1 和 ν_2 两光束按图 4 光路混合为一束, 聚焦进入两端封接

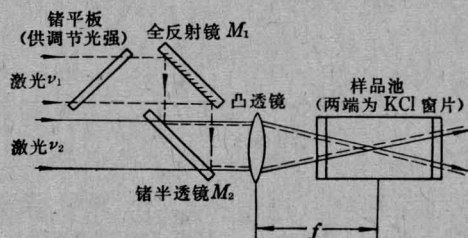


图 4 双频法辐照光路图

KCl 窗片的玻璃样品池 (内径 $\phi 4$ 厘米, 长度 10~60 厘米), 变换衰减锗板和 KCl 透镜焦距, 使样品池中部激光能量密度达到所需数值。在室温下连续辐照 40~400 个脉冲 (激光器运行重复频率约 10 次/分)。

3. 检测

辐照前、后样品的检测工作由四川大学中心实验室完成, 主要使用以下两种仪器:

用 Perkin-Elmer 红外分光光度计进行定性分析, 监测辐照前、后样品池中 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 的浓度变化, 推算离解速率; 用 CH4 质谱仪进行定量分析, 精确测定辐照前混合气中 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 分压之比, 以及离解产物中 $\text{CF}_2=\text{CFD}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 分压之比, 计算氙的一步浓缩系数。

三、实验步骤与结果

为了研究双频法多光子离解的特点, 我们做了如下所述的单、双频法离解对比实验。

实验一: 单、双频离解的定性观测

单频辐照: 在图 4 所示光路中, 用遮光板将双频激光器输出的 ν_1 光束挡住, 用 $\nu_2 = 938$ 波数 [$P(26)$ 线], 透镜焦点处能量密度 $D_2 \approx 2.8$ 焦耳/厘米² 的单频场对 CF_3CDCl_2 含量为 86% 的混合气辐照 300 个脉冲, 辐照前、后样品的红外光谱 [图 5(a), (b)] 表明, CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 的特征峰均无明显变化, 即本实验中单频场离解产额极小, 低于仪器探测灵敏度。

双频辐照: 移开遮光板, 调整两光束的强度, 形成 $P(20) \sim P(26)$ 双频场, 在透镜焦点处, 激发场能量密度 $D_1 \approx 0.7$ 焦耳/厘米², 离解场 $D_2 \approx 2.1$ 焦耳/厘米²。保持样品及辐照区几何形状和辐照次数与单频辐照时相同, 从图 5(c) 看到, CF_3CDCl_2 的浓度比辐照前大幅度减小, 而 CF_3CHCl_2 浓度在辐照前、后却变化甚微, 即发生了显著的选择性离解。

在上述对比实验中, 样品相同, 辐照输入总能量相等, 但红外分析结果表明, 单频和双

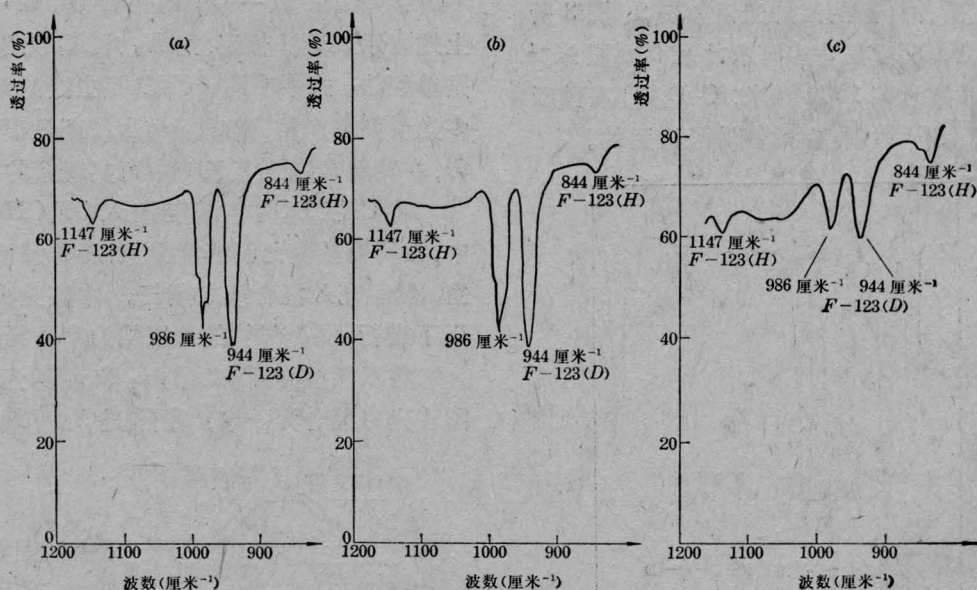


图 5 激光辐照前后的红外光谱图

F-123(D) 表示 CF_3CDCl_2 ; F-123(H) 表示 CF_3CHCl_2

(a) 激光照射前; (b) 单频(938 厘米⁻¹)辐照 300 次后; (c) 双频辐照 300 次后

表 1 氙的一步浓缩系数与辐照条件之关系

样品序号	激光场频率		激光场能量密度(焦耳/厘米 ²)		辐照次数	一步浓缩系数 $\beta_{\text{产物}}$
	ν_1	ν_2	D_1	D_2		
A_1		$P(26)$		8	40	720
A_2	$P(20)$	$P(26)$	2	6	400	760
B_1	$P(20)$		17		400	530
B_2	$P(20)$	$P(26)$	4.2	12.6	400	1600

频离解效果差别很大,双频辐照下 CF_3CDCl_2 的离解速率 W_D ^[5] 和能量利用率 η ($\eta = \text{产生选择性离解所耗用的能量}/\text{入射激光总能量}$) 均高于单频法。

实验二: 双频法浓缩系数与单频法之对比

变换混合气分压比和辐照条件,分 A 、 B 两组进行单、双频辐照对比实验,并按下式计算产物中氙的一步浓缩系数 $\beta_{\text{产物}}$:

$$\beta_{\text{产物}} = \frac{[\text{CF}_2=\text{CFD}]/[\text{CF}_2=\text{CFH}](\text{辐照后})}{[\text{CF}_3\text{CDCl}_2]/[\text{CF}_3\text{CHCl}_2](\text{辐照前})} \quad (1)$$

为了准确测定上式中分子 $[\text{CF}_2=\text{CFD}]/[\text{CF}_2=\text{CFH}]$ 之值,需将激光辐照后的样品冷却后再缓慢地进入质谱仪,在冷却装置中,未光解的 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 分子(沸点 $+29^\circ\text{C}$)基本上被阻止,而光解产物 $\text{CF}_2=\text{CFD}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 分子(沸点 -56°C)却容易通过。在测得的质谱数据中,必须将 $\text{CF}_2=\text{CFD}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 分子的碎片的质谱峰扣除其它同位素的干扰,方可用于计算 $\beta_{\text{产物}}$ 。采用与文献 [3] 相同的方法进行质谱分析所得的定量实验结果如表 1 所示。

在 A 、 B 两组实验中,为了便于比较,单、双频对比实验是在样品气压和初始分压比、样品池几何形状和入射激光聚焦点处总能量密度等主要参数相同的条件下进行的。 B 组中,辐照脉冲数也相同。 A 组中,虽然单频辐照次数比双频辐照次数少,但是,根据文献 [5] 的推证,(1) 式所定义的一步浓缩

系数 $\beta_{\text{产物}}$ 是辐照次数 N 的函数,且 $\beta_{\text{产物}}$ 的值随 N 的增大而下降。表 1 中 A 组实验的结论是: $\beta_{\text{产物}}(A_2) > \beta_{\text{产物}}(A_1)$, 由文献 [5] 推知,此结论在单、双频辐照次数相等时(例如,同为 40 或 400 次时)仍然成立。因此,从表 1 所列数据可以看出,在除激光频率之外的各主要实验条件相同的情况下,双频离解可比对应的单频离解获得更高的一步浓缩系数;在实验 B_2 的辐照条件下,产物中氙的一步浓缩系数 $\beta_{\text{产物}}$ 达 1600。

四、讨 论

按文献[5],设 W_D 和 W_H 分别为 CF_3CDCl_2 和 CF_3CHCl_2 在激光辐照下的离解速率, N 为辐照脉冲数,离解选择性 S 的定义为:

$$S = W_D/W_H \quad (2)$$

且当 $W_D \cdot N \ll 1$, $W_H \cdot N \ll 1$ 时,

$$S \approx \beta_{\text{产物}} \quad (3)$$

在本实验的条件下,(3)式显然成立。因此,由表 1 所列的一步浓缩系数 $\beta_{\text{产物}}$ 的测定结果可知,本实验条件下,双频法可比单频法获得更高的选择性。实际上,这个结论也可从实验一定性地得出。因为,红外光谱分析的结论表明,双频辐照下 W_D 的值比在对应的单频辐照下大,即 $W_D > W_H$, 所以,双频辐照下 S 亦较大。

由于实验一、实验二所取辐照条件具有一定代表性,既有对含氙比例较高的混合体系离解的红外定性分析,又有对含氙比例较

低的混合体系离解的质谱定量分析；在实验二中，A组单频辐照时的激光频率与双频辐照时的离解场频率[即P(26)线]相同，而B组单频辐照时采用的激光频率与双频辐照时的激发场频率[即P(20)组]相同。因此，上述定性和定量实验结果的一致性说明，与对应的单频辐照相比，双频法具有离解选择性和能量利用率高等优点。

下面，我们就上述实验所证实的双频法使选择性得以提高的机理作简要讨论。根据文献[6]提出的理论，在强红外场作用下，多原子分子多光子离解过程经历以下三个区域：

- (1) 分立的低振动能级区；
- (2) 随着能量增高、态密度增大而形成的振动能级准连续区；
- (3) 超过离解阈值的区域。

由于分子实际上不是简谐振子，其振动能级之间的间距随振动量子数的增大而递减。因而，若采用单一频率的激光辐照分子，就很难实现在低振动能级能够共振吸收，并且到较高的分立振动能级仍能共振吸收。因此，不容易使分子通过分立的低振动能级区而激发到准连续区和离解阈；而双频激光的“接力式”激发却克服了这一缺点，致使 CF_3CDCl_2 分子的选择性离解速率 W_D 加大；另一方面，双频离解中共振激发光束的能量密度通常很小，功率加宽较小，这也有利于提

高激发的选择性。

综上所述，适当实验条件下的双频离解可比单频离解获得更高的选择性和能量利用率，这意味着采用双频技术有较大的经济价值，对于激光分离同位素的工业应用是极为重要的。

本文报导的工作是在四川大学匡一中副教授直接指导下完成的，实验检测和仪器分析由四川大学中心实验室质谱、红外组刘华骥、谢惠、杜仲英、邓万卉等老师协助进行，在工作中还得到四川大学物理系曾传相、张秀云、符本立等老师的指导和协助，在此谨向他们致谢。

参 考 文 献

- [1] R. V. Ambartzumian *et al.*; *JETP Lett.*, 1976, **23**, 194; *Opt. Commun.*, 1976, **18**, 517; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1977, **7**, 904; *Opt. Commun.*, 1978, **25**, 69.
- [2] S. S. Alimpien *et al.*; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1979, **9**, 1263; 片山幹郎; 《分光研究》(日), 1978, **27**, No. 4, 269.
- [3] *Laser Focus*, 1979, No. 5, 18; 1979, No. 15, 16. J. B. Marling, I. P. Herman; *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, No. 7, 439.
- [4] J. Hine, R. Wiesboeck *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.* 1961, **83**, 1219.
- [5] Р. В. Амбарцумян и др.; *ЖЭТФ*, 1975, **69**, № 6, 1956.
- [6] E. R. Grant *et al.*; «*Laser Spectroscopy III*», 76~101, edit. J. L. Hall, J. L. Carlsten(Springer-Verlag, N. Y. Heidelberg, 1977).

(上接第173页)

或灯刚点燃时预燃非常容易熄灭。以往解决的办法是提高电压，使其接近闪光灯的击穿电压，使放电开关耐压提高，降低系统可靠性；根据灯内阻变化大的特点，使预燃电流增大至500毫安，提高预燃可靠性。虽然灯消耗功率并无显著增加，然而上述预燃回路中由于串接限流元件，故效率甚低。为了克服上述缺点，有必要用恒流预引燃。恒流类型及原理有多种，现选用L-C型，原理如图

3。辅助高压 V_2 的作用是在灯端加一高压。当加一高压脉冲使灯瞬时击穿而预燃，可降低整流变压器输出电压，便于制作。这种恒流预引燃的特点是效率高、运行稳定、可靠，但体积较大。

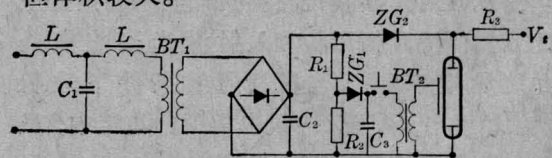


图3 恒流预引燃线路