

用调谐的 TEA CO₂ 激光多光子离解 三氟甲烷分离氘同位素

李育德 李 黎 李存智 张秀云 匡一中 符本立 杜宗英

(四川大学物理系)

提要: 用调谐 TEA CO₂ 激光多光子离解 CF₃H 分离氘同位素, 用气相色谱法确定氘的浓缩系数为 1.2×10^4 。

Separation of deuterium by multiphoton dissociation of CF₃H with a tunable TEA CO₂ laser

Li Yude, Li Li, Li Cunzhi, Zhang Xiuyun, Kuang Yizhong, Fu Benli, Du Zongying

(Department of physics, Sichuan University)

Abstract: A tunable TEA CO₂ laser is used to separate D₂ by multiphoton dissociation of CF₃H. The enrichment coefficient is obtained up to 1.2×10^4 determined by gas chromatography.

一、引 言

文献[1]报导了有实用价值的激光浓缩硫同位素的理论和实验。论证了用高重复率高平均功率 TEA CO₂ 激光器多光子离解六氟化硫大规模浓缩同位素与现行的激光分离法比较,它是最有希望的方法。

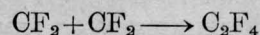
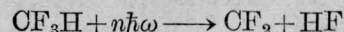
用多光子离解法研究大规模浓缩氘的问题,目前集中注意找出一些良好的分离体系。虽然已研究过许多种化合物体系,但真正经过分离实验并获得高选择性、高分离系数、适于高压工作的体系是不多的。其中,受到重视的分离体系有甲醛、氟里昂-123、三氟甲烷等。用这些分离体系进行激光分离的实验结果见表 1。

从表 1 引述的实验结果看到,三氟甲烷的单步浓缩系数最高,工作气压也最高。之所以如此,是因为三氟甲烷体系与其它一些体系比较,具有许多优点:

1. 三氟甲烷体系具有高选择性。

三氟甲烷在其 ν_5 振动模中心频率 (970 厘米⁻¹) 的吸收系数与三氟氢甲烷的 $2\nu_6$ 的中心频率 (1014 厘米⁻¹) 的吸收系数之比为 $6300^{[4]}$ 。多光子离解三氟甲烷的同位素选择系数,实验上已达到 10^4 量级。

2. 三氟甲烷多光子离解只有单一反应道:



3. 三氟甲烷是一个较小的多原子分子,

收稿日期: 1981 年 9 月 18 日。

表 1

分 子	激光波长 (厘米 ⁻¹)	激光能量密度 (焦耳/厘米 ²)	工作气压 (托)	产物浓缩系数	参考文献
H ₂ CO	944.2	1.6×10 ³	20	40	[2]
CF ₃ CHCl ₂	939.1	10	0.5	1400	[3]
CF ₃ H	970.0	30~180	0.2~200	5×10 ³ ~2×10 ⁴	[4~7]

有较低的吸收线密度和较大的谱线间距, 这有利于在保持高选择性条件下实现高的工作压力。

二、实 验

分离实验用的选支 TEA CO₂ 激光器, 激光波长调谐到 R(12) 支线(970 厘米⁻¹), 能量输出 0.9 焦耳, 脉宽 150 毫微秒。用焦距 8~43 厘米的氯化钾透镜聚焦, 获得 30~180 焦耳/厘米² 的能量密度。聚焦激光辐照装有氯化钾窗口的反应池, 池长 300 毫米, 直径 30 毫米, 反应池内充入三氟甲烷-氙混合气。天然丰度的三氟甲烷和氙代三氟甲烷由我校化学系和中心实验室制备。其红外光谱参见图 1。

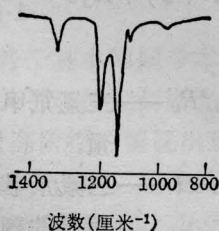


图 1

CF₃D+CF₃H 的红外光谱

氙代三氟甲烷的氙比由晨光化工厂质谱室 MAT 44S 色谱-质谱仪、四川大学中心实验室 CH₄-4 质谱仪测定。激光辐照后, 三氟甲烷离解的含氢(氙)产物氟化氢(氙)活性高, 不易收集和检测, 含碳产物四氟乙烯使用红外光谱、气相色谱测定。作气相色谱分析时, 四氟乙烯的收集是用低温冷凝的方法冷凝到一个较小的收集管里, 供色谱分析。同

时进行了反应室内三氟甲烷初压和激光辐照后剩余压力的测量。定标用的四氟乙烯纯度大于 99.5%。反应池内三氟甲烷-氙混合气体中的四氟乙烯本底, 在激光辐照前经过色谱多次测定, 再从辐照后的四氟乙烯总量中将平均本底予以扣除。

三、结 果

三氟甲烷的选择性离解, 先用红外光谱作定性分析。激光辐照前后的红外光谱示于图 2。

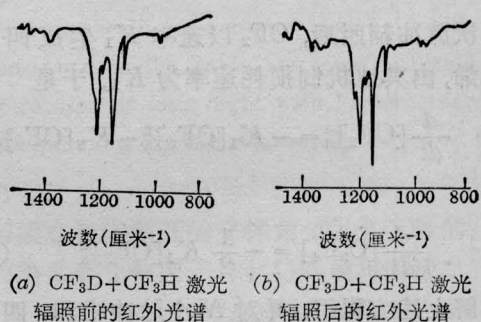
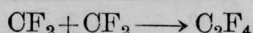
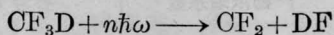
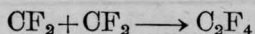


图 2

从图 2(b) 看到, 三氟氙甲烷的几个吸收峰: 971 厘米⁻¹、981 厘米⁻¹、1111 厘米⁻¹、1210 厘米⁻¹ 的强度均下降, 表明它的浓度由于多光子离解有明显的减少。同时在 1334 厘米⁻¹ 处观察到新的吸收峰, 它正是离解产物四氟乙烯所对应的特征吸收峰。从图 2(b) 还看到, 三氟氙甲烷的吸收峰 1152 厘米⁻¹、1372 厘米⁻¹ 处没有观察到强度减小。

我们采用气相色谱法确定氙的浓缩系数, 并简化和改进文献[4]的计算方法。

三氟甲烷只有以下一个反应通道:



文献[4]指出, CF_2 除生成四氟乙烯外, 还可能形成非挥发性聚合物并被池壁吸收, 同时给出了计及 CF_2 损耗的处理方法, 我们将沿用这种处理方法。

设三氟甲烷和三氟氘甲烷的初始分压分别为

$$[\text{CF}_3\text{D}]_0 \equiv D_0$$

$$[\text{CF}_3\text{H}]_0 \equiv H_0$$

$$R_0 = H_0 + D_0$$

初压为 R_0 的三氟甲烷样品经激光辐照 N 次脉冲, 每脉冲引起三氟甲烷和三氟氘甲烷的离解百分率分别为 β 和 r 。由第 n 个脉冲产生的 $[\text{CF}_2]_n$ 的浓度为

$$[\text{CF}_2]_n = \beta(1-\beta)^{n-1}D_0 + r(1-r)^{n-1}H_0 \quad (1)$$

每次脉冲辐照后, CF_2 以速率 K_1 生成四氟乙烯, 由其他机制损耗速率为 K_2 , 于是

$$\frac{d}{dt}[\text{CF}_2]_n = -K_1[\text{CF}_2]_n^2 - K_2[\text{CF}_2]_n \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{C}_2\text{F}_4] = -\frac{1}{2}K_1[\text{CF}_2]_n^2 \quad (3)$$

求解上述方程组, 并对 N 个脉冲求和, 四氟乙烯总浓度 $[\text{C}_2\text{F}_4]_r$ 由下式给出^[4]:

$$P \equiv [\text{C}_2\text{F}_4]_r = \frac{1}{2} \left\{ [1 - (1-\beta)^N] D_0 + [1 - (1-r)^N] H_0 \right\} - \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N \ln \left\{ 1 + \frac{1}{K} [\beta(1-\beta)^{n-1} D_0 + r(1-r)^{n-1} H_0] \right\} \quad (4)$$

式中 $K = K_2/K_1$, 四氟乙烯 P 由气相色谱测得。

如果三氟甲烷总压 $R_0 = H_0 + D_0$ 保持不变, 改变氘氢比 D_0/H_0 , 则可测得一系列四氟乙烯的值。利用 (4) 式并采用最小二乘法

求 β 、 r 和 K , 从而确定选择系数

$$S = \frac{\beta}{r} \quad (5)$$

和产物中氘的浓缩系数,

$$\alpha = \frac{1 - (1-\beta)^N}{1 - (1-r)^N} \quad (6)$$

为了简化计算, 可先确定三氟甲烷的分解率 β 。设 D 为激光辐照 N 次后三氟甲烷未分解的剩余压力, 很明显

$$D_0 - D = [1 - (1-\beta)^N] D_0$$

上式也可写为

$$D_0 - D = [1 - e^{-\beta N}] D_0 \quad (7)$$

于是

$$\beta = \frac{1}{N} \ln \left[1 + \frac{D_0 - D}{D} \right] \quad (8)$$

经过简单的计算得到

$$D_0 - D = (R_0 - R) \frac{\alpha\delta}{1 + \delta(\alpha - 1)} = \frac{2(P + \sigma)\alpha\delta}{1 + \delta(\alpha - 1)} \quad (9)$$

$$D = R_0\delta - \frac{(R_0 - R)\alpha\delta}{1 + \delta(\alpha - 1)} = [2(P + \sigma) + R]\delta - \frac{2(P + \sigma)\alpha\delta}{1 + \delta(\alpha - 1)} \quad (10)$$

式中 $\delta = D_0/R_0$ ——三氟甲烷的百分含量;

$R = D + H$ ——三氟甲烷与三氟氘甲烷的剩余压力之和。

令 σ 为 $[\text{CF}_2]$ 除四氟乙烯以外所产生的其它产物的总量, 则

$$2(P + \sigma) = [1 - (1-\beta)^N] D_0 + [1 - (1-r)^N] H_0 \quad (11)$$

将 (9) 和 (10) 式代入 (8) 式得

$$\beta = \frac{1}{N} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha(R_0 - R)/R}{\left(\frac{1 + \delta(\alpha - 1) - (1 - \delta)}{\alpha - 1} \right) (R_0 - R)/R} \right\} \quad (12)$$

或

$$\beta = \frac{1}{N} \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha 2(P+\sigma)/R}{\left(\frac{[1+\delta(\alpha-1)] - [(1-\delta)]}{\times (\alpha-1) 2(R+\sigma)/R} \right)} \right\} \quad \text{式:} \quad (13)$$

从(13)式可得

$$\frac{2(P+\sigma)}{R} = \frac{(e^{\beta N} - 1) [1 + \delta(\alpha - 1)]}{\alpha + (e^{\beta N} - 1)(1 - \delta)(\alpha - 1)}$$

$$\frac{2\sigma}{R} = \frac{(e^{\beta N} - 1) [1 + \delta(\alpha - 1)]}{\alpha + (e^{\beta N} - 1)(1 - \delta)(\alpha - 1)} - \frac{2P}{R} \quad (14)$$

(12)、(14)式在 $\alpha \gg 1$ 的条件下, β 、 $\frac{2\sigma}{R}$ 对 α 的依赖不灵敏。现利用(13)式先确定 β , 其中 α 设为参数。而 $(R_0 - R)/R$ 由色谱数据给出, 计算结果见表 2。

根据(11)和(14)式可计算 K , 式中 α 仍设为参数, β 取 4.3×10^{-4} , 而 $2P/R$ 由气相色谱数据给出, 计算结果见表 3。

在以后的计算中取 $K = 6.7 \times 10^{-8}$ 。求得 β 和 K 以后, 可直接从(4)式计算 r 。但也可以用以下较简单的计算方法。现将(14)式改写为

$$\frac{2P}{R} = \left(1 + \frac{\sigma}{P} \right)^{-1} \times \frac{(e^{\beta N} - 1) [1 + \delta(\alpha - 1)]}{\alpha + (e^{\beta N} - 1)(1 - \delta)(\alpha - 1)} \quad (15)$$

根据(2)和(3)式, 可以将 σ/P 直接表示为下

$$\frac{\sigma}{P} = K \frac{\sum_{n=1}^N [CF_2]_n}{\sum_{n=1}^N [CF_2]_n^2} \quad (16)$$

$[CF_2]_n$ 的表示式参见(1)式。很容易完成 $[CF_2]_n$ 和 $[CF_2]_n^2$ 对 N 的求和, 并将所得结果代入(15)式, 则得:

$$\left(1 + \frac{\sigma}{P} \right)^{-1} \frac{(e^{\beta N} - 1) \left[1 + \delta \left(\frac{1 - e^{-\beta N}}{1 - e^{-rN}} - 1 \right) \right]}{\left\{ \left(\frac{1 - e^{-\beta N}}{1 - e^{-rN}} \right) + (e^{\beta N} - 1)(1 - \delta) \right\} \times \left(\frac{1 - e^{-\beta N}}{1 - e^{-rN}} - 1 \right)}$$

$$= \frac{2P}{R} \quad (17)$$

其中

$$\frac{\sigma}{P} = \frac{K}{R_0} \frac{1}{(1 - \delta)} \left\{ (1 - e^{-\beta N}) \left(\frac{\delta}{1 + \delta} \right) + (1 - e^{-rN}) \right\} \left\{ \frac{1 - e^{-2\beta N}}{1 - e^{-2\beta}} \left(\frac{\beta \delta}{1 + \delta} \right)^2 + \frac{1 - e^{-\beta N} e^{-rN}}{1 - e^{-\beta} e^{-r}} 2\beta r \frac{\delta}{1 + \delta} + \frac{1 - e^{-2Nr}}{1 - e^{-2r}} r^2 \right\}^{-1} \quad (18)$$

在(17)式中, 四氟乙烯与三氟甲烷剩余压力之比 $\frac{P}{R}$ 由气相色谱测得。因系同一次样品测得的 P 和 R , 这就减少了测量的误差。

表 2 三氟甲烷离解率 β 值

辐射次数 N	δ	$(R_0 - R)/R$	α	β
10^3	2.53×10^{-1}	9.68×10^{-2}	10^2	4.11×10^{-4}
10^3	2.53×10^{-1}	9.68×10^{-2}	10^3	4.27×10^{-4}
10^3	2.53×10^{-1}	9.68×10^{-2}	5×10^3	4.29×10^{-4}
10^3	2.53×10^{-1}	9.68×10^{-2}	10^4	4.30×10^{-4}

表 3 四氟乙烯生成速率与 CF_2 损耗速率的比值 K

N	δ	$2P/R$	β	α	$2\sigma/R$	K (托)
10^3	10^{-2}	2.73×10^{-3}	4.3×10^{-4}	5×10^3	8.53×10^{-4}	7.2×10^{-8}
10^3	10^{-2}	2.73×10^{-3}	4.3×10^{-4}	10^4	8.17×10^{-4}	6.7×10^{-8}
10^3	10^{-2}	2.73×10^{-3}	4.3×10^{-4}	1.5×10^4	8.05×10^{-4}	6.52×10^{-8}

表4 三氟甲烷离解率 r 值

序号	N	δ	β	K	$2P/R$	r
1	10^3	1.5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	6.7×10^{-8}	4.12×10^{-5}	2.75×10^{-8}
2	10^3	1.5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	6.7×10^{-8}	3.73×10^{-5}	2.15×10^{-8}

$\frac{P}{R}$ 由四氟乙烯色谱峰的面积 S_F 与未分解三氟甲烷剩余物的色谱峰的面积 S_T 的比值决定:

$$\frac{P}{R} = \frac{S_F}{\alpha S_T}$$

其中校正因子 $\alpha = 7.9$ 。

这样, 在(17)式中除三氟甲烷的离解率 r 未知外, 其余量均为已知。利用(17)式, 并根据三氟甲烷在天然丰度条件下测得的 $2P/R$, 就可以直接计算 r 值。实验测得的 $2P/R$ 及 r 值的计算结果见表4。

考虑 δ 值及色谱测量的误差

$$\beta = (0.43 \sim 0.4) \times 10^{-4}$$

$$K = (6.7 \pm 0.7) \times 10^{-8}$$

$$r = (2.75 \pm 0.6) \times 10^{-8}$$

由此得到的选择性系数

$$S \approx 1.6 \times 10^4$$

浓缩系数 $\alpha \approx 1.27 \times 10^4$

根据文献[4, 6, 7]的实验结果以及本文的实验结果可以看出, 采用 TEA CO₂ 激光多光子离解三氟甲烷浓缩氙同位素, 得到了迄今为止最高的选择性系数和浓缩系数。再

考虑到高功率 TEA CO₂ 激光器效率高, 较廉价, 且制造较容易的优点, 这就使 CO₂ 激光多光子离解三氟甲烷成为较有前途的大规模激光浓缩氙的途径。

本文实验曾得到四川晨光化工厂质谱室、四川大学中心实验室红外光谱室、质谱室、有机化学教研室等单位的大力协助, 特向以上单位表示感谢。

本文实验曾得到卢玉村、蔡邦维、曾永群、陈东兵、吕梅、谢惠、谢明贵、许建光、刘华骥诸同志的大力协助, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] E. P. Velikhov *et al.*; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1979, **9**, No. 2, 179.
- [2] G. Okven *et al.*; *Opt. Commun.*, 1977, **22**, 351.
- [3] J. B. Marling, I. P. Hermen; *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, 439.
- [4] S. A. Tuccio, A. Hartford, Jr.; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **65**, 234.
- [5] I. P. Hermen, J. B. Marling; *J. Chem. Phys.*, 1979, **64**, 75.
- [6] I. P. Hermen, J. B. Marling; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 516.
- [7] J. B. Marling *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5603.

第五次全国 YAG 激光晶体技术交流会在安徽太平举行

由中国光学学会和电子工业部激光情报网共同组织的“第五次全国 YAG 激光晶体技术交流会”于 1982 年 6 月 25~29 日在安徽省太平举行。参加这次学术交流会的有来自全国各地科研机构、高等院校、工厂等 40 多个单位的六十多名代表。本届会议收集到的论文报告有 48 篇。报告内容较为丰富, 从工艺研究开始深入到基础理论问题; 从化学成分发展到物理化学问题等等。据初步统计, 全国 YAG 激光晶体研究和生产单位还有 17 个, 40 多台设备, 近 600 人左右, 而且研究队伍的质量是在逐步提高, 生长 YAG 棒的数量和质量也在不断提高, 每年可

以提供激光棒两千根以上, 有些单位已生长出无核心、无位错的料坯, 有的 YAG 棒可达到干涉条纹为 0.8 条/吋, 消光比为 25.8 分贝的光学质量, 从目前看, 还有很大潜力, 所以, YAG 晶体的研制、生产形势是可喜的。

与会代表认真地分析和研究了我们还存在着光学均匀性差、散射颗粒等问题, 并提出了改善的办法和措施, 力争近几年有所突破, 努力生产出优质的 YAG 激光棒, 在满足国内需要的情况下, 争取尽快地、有计划地投向国际市场。

(黄振发)