

SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> 体系激光光敏反应中红外荧光的研究

何志强 侯惠奇 秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

**提要:** 研究了由 10.6 μm P(24) 支线脉冲 CO<sub>2</sub> 激光引发 SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> 体系红外光敏反应中产生的红外荧光。当体系的组成和激光频率都不变时, 由 HF\* 产生的荧光信号强度与激光的能量密度呈线性关系, 改变体系中 UF<sub>6</sub> 的分压, 红外荧光信号的强度和um时间特性都发生比较明显的变化。此外, 由 SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> 体系红外光敏反应的动力学讨论了上述红外荧光的一些特性。

Infrared fluorescence from laser induced sensitized reaction of SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> system

He Zhiqiang, Hou Huiqi, Qin Qizong

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University, Shanghai)

**Abstract:** Infrared fluorescence from the sensitized reaction in SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> system induced by 10.6 μm P(24) line of a pulsed CO<sub>2</sub> laser is investigated. The time resolved IR fluorescence of vibrationally excited HF\* is measured with an InSb photovoltaic detector and is compared with that from the SF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> system under the similar experimental conditions. Our results show a linear dependence of fluorescence intensity with laser fluence. The time resolved IR fluorescence of HF\* is dependent on the partial pressure of UF<sub>6</sub>, the fluorescence intensity obey the single exponential decay at lower P<sub>UF<sub>6</sub></sub>, but non-single exponential decay is observed at higher P<sub>UF<sub>6</sub></sub>. The time dependence of the HF\* fluorescence intensity is explained with the infrared photo-sensitized reaction mechanism of the SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> system.

关于六氟化铀的红外激光化学研究已有不少报道, 由 TEA CO<sub>2</sub> 激光诱导的六氟化铀红外光敏反应日益受到重视<sup>[1,2]</sup>。Angelie 等<sup>[3]</sup> 在研究 SF<sub>6</sub>-SF<sub>5</sub>Cl 和 SF<sub>6</sub>-CF<sub>3</sub>I 体系的红外激光光敏反应时, 曾分别获得硫同位素和碳同位素的富集效应。这些都难以由红外光敏反应中单纯的加热效应来解释。我们曾采用 H<sub>2</sub> 和 CO 作为 F 原子的清除剂, 并认

为该反应具有非热反应的机理<sup>[4~7]</sup>。前人有关 UF<sub>6</sub> 红外光敏反应的研究主要是利用红外光谱分析最终产物, 而未能获得该反应的动力学过程中的有关中间产物的一些信息。

本文着重测量了 SF<sub>6</sub>-UF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> 体系在红外光敏反应中所产生的中间产物。振动受激的 HF\* 红外荧光的时间特性, 通过研究激光

收稿日期: 1986年2月19日。

能量密度和  $UF_6$  分压对时间分辨的红外荧光的影响, 进一步探讨该红外光敏反应的机理。

## 实 验

本实验所用的装置如图 1 所示, 用于激发  $SF_6$  的 TEA  $CO_2$  激光器主脉冲的峰宽为 150 ns, 占脉冲总能量的 70% 左右, 还有较长的拖尾 ( $\sim 1 \mu s$ ); 所用的  $10.6 \mu m P(24)$  支线  $CO_2$  激光是由红外平面光栅 (100 条 / mm) 选频。激光频率用  $CO_2$  激光支线分析仪监测; 激光能量用 RJ-P-735 和 736 型热电探头和 R<sub>J</sub>-7200 型激光能量计直接读出。

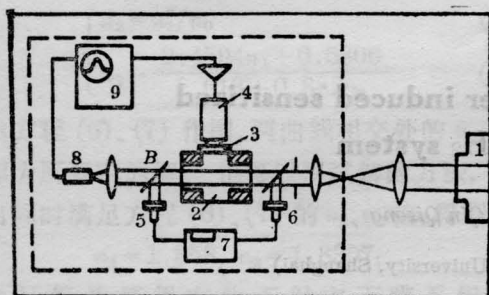


图 1 测量  $HF^*$  红外荧光的实验装置示意图

1—TEA  $CO_2$  激光器; 2—样品池; 3—滤光片;  
4—InSb 探测器; 5, 6—激光能量探头; 7—能量计; 8—光子牵引探测器; 9—示波器

由不锈钢制成的样品池内呈十字状, 各窗口的内径为 34 mm, 以 KCl 单晶作窗口, 用 Viton “0” 圈和法兰盘固定。样品池充气后, 入射激光束平行进入池内, 测量红外荧光的 InSb 探测器置于入射激光束的垂直方向。为消除杂散光的影响, 在红外探测器前放置一中心透过波长为  $2.90 \mu m$  的红外干涉滤光片。由此测得的  $HF^*$  荧光信号经放大器后, 直接由 SR13A 型 (300 MHz) 示波器读出和照相记录。红外荧光信号由光子牵引探测器获得的激光脉冲信号触发。为了避免各种干扰, InSb 探测器用液氮冷却 (77 K), 实验测量装置放在接地良好的法拉第屏蔽室内。由此获得的荧光信号的信噪比较高, 不必考

虑再用信号平均器等。

纯化和转移  $UF_6$  等气体的真空系统用不锈钢和紫铜制成, 真空度可达  $10^{-4}$  Torr。为了防止氟和  $UF_6$  腐蚀的影响, 该真空系统和样品池在使用前需经氟气纯化 4 天。样品池内充入各气体的压力由 YG 型光标微压力计读出。

$UF_6$ 、 $SF_6$  和  $H_2$  在使用前的纯化方法见 [6]。

## 结果和讨论

1.  $SF_6-H_2$  体系与  $SF_6-UF_6-H_2$  体系红外荧光特性的比较。

首先用 SbIn 探测器测量  $SF_6-H_2$  体系在较低压力下在  $2.9 \mu m$  处  $HF^*$  的红外荧光。将  $10.6 \mu m P(24)$  支线的脉冲  $CO_2$  激光经聚焦后辐照  $0.2$  Torr  $SF_6 + 2.0$  Torr  $H_2$  的混合气体, 在激光能量密度为  $300 \text{ mJ/cm}^2$  时, 测得  $SF_6$  解离所产生的  $HF^*$  的红外荧光信号的上升时间为  $2.6 \mu s$ , 由此求得  $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$  反应的速率常数为  $9.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ , 与文献 [8] 的结果是一致的。当增加样品池中  $SF_6$  的分压至  $2.0$  Torr 时, 在上述相同的实验条件下测得  $HF^*$  的荧光信号如图 2 所示。由图见, 在激光脉冲触发后红外荧光信号的出现约有  $3 \pm 0.5 \mu s$  的时间延迟, 这也与 Preses 等 [9] 测得的结果相近。

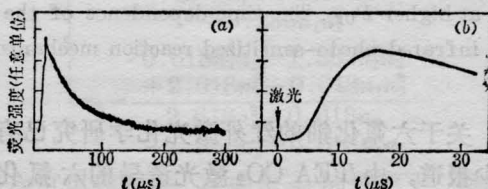


图 2  $2.0$  Torr  $SF_6 + 2.0$  Torr  $H_2$  体系的红外荧光信号  
(激光频率  $938.7 \text{ cm}^{-1}$ ; 能量密度  $\sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ )

对于  $2.0$  Torr  $SF_6 + 0.6$  Torr  $UF_6 + 2.0$  Torr  $H_2$  体系, 在与上述相似的实验条件下, 测得  $UF_6$  解离而产生的  $HF^*$  的荧光信

号如图 3 所示。将它与图 2 的红外荧光信号比较,发现两者在荧光的时间特性上有比较明显的差别:(1)  $\text{SF}_6\text{-UF}_6\text{-H}_2$  体系荧光信号的延迟时间为  $5 \pm 0.5 \mu\text{s}$ , 明显地比  $\text{SF}_6\text{-H}_2$  体系约长  $2 \mu\text{s}$ 。这可能是因前者需经  $\text{SF}_6\text{-UF}_6$  分子间的多次碰撞和  $V\text{-V}$  能量转移, 才能使  $\text{UF}_6$  解离而产生  $\text{HF}^*$  的红外荧光。我们曾测定过  $\text{SF}_6\text{-UF}_6$  分子间  $V\text{-V}$  能量弛豫时间为  $\mu\text{s}$  级<sup>[10]</sup>, 与上述的荧光信号延迟时间相近。(2) 在  $\text{SF}_6\text{-H}_2$  体系中由  $\text{SF}_6$  解离而产生的红外荧光衰减很快, 约为  $100 \mu\text{s}$ ; 而在  $\text{SF}_6\text{-UF}_6\text{-H}_2$  体系中  $\text{UF}_6$  解离产生的红外荧光的衰减比较缓慢, 约在  $200 \mu\text{s}$  以上。这可能是由于  $\text{UF}_6$  光敏反应中产生  $\text{HF}^*$  的途径比较复杂。除由  $\text{UF}_6$  直接解离的 F 原子与  $\text{H}_2$  反应产生的  $\text{HF}^*$  之外, 还有一些次级反应也将生成  $\text{HF}^*$ , 特别是在  $\text{UF}_6$  分压较大时, 这些影响将更为明显。

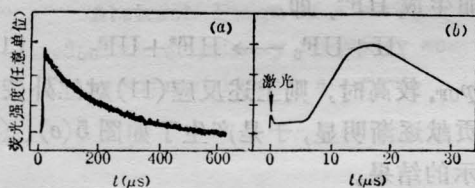


图 3 2.0 Torr  $\text{SF}_6 + 0.6 \text{ Torr } \text{UF}_6 + 2.0 \text{ Torr } \text{H}_2$  体系的红外荧光信号 (激光辐照条件同图 2)

## 2. 红外荧光强度与激光能量密度的关系

以脉冲  $\text{CO}_2$  激光辐照 2.0 Torr + 1.0 Torr  $\text{UF}_6 + 2.0 \text{ Torr } \text{H}_2$  混合气体, 测得红外荧光强度 ( $I_f$ ) 与激光能量密度 ( $E_J$ ) 之间的关系, 见图 4。在  $200 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$  范围内  $I_f \sim E_J$  呈良好的线性关系。此结果与前人<sup>[8]</sup> 对  $\text{SF}_6\text{-H}_2$  体系测得的  $I_f\text{-}E_J$  的关系相似。值得指出的是, 在  $\text{SF}_6\text{-UF}_6\text{-H}_2$  体系的光敏反应研究中, 我们曾测得  $\text{UF}_6$  的解离率与  $E_J$  也呈线性关系<sup>[4]</sup>。

按前文<sup>[5]</sup> 提出的  $\text{UF}_6$  红外光敏反应的机理,  $\text{HF}^*$  的产生和猝灭主要由下列各步所

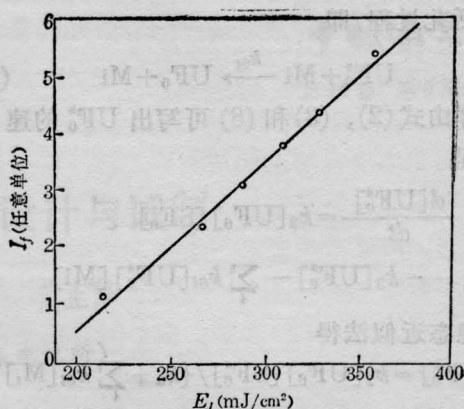
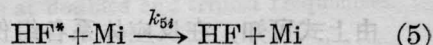
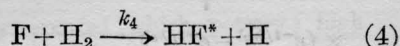
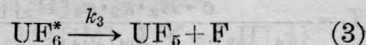
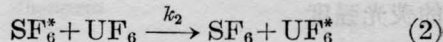


图 4 红外荧光强度与激光能量密度的关系 (激光频率  $938.7 \text{ cm}^{-1}$ )

组成:



上式中 Mi 是指  $\text{SF}_6$ 、 $\text{UF}_6$  或  $\text{H}_2$ , 在激光能量密度不高时, 并且体系中含有  $\text{UF}_6$  的情况下, 由  $\text{SF}_6$  多光子解离而产生 F 原子的可能性很小。因此, 可以认为  $\text{SF}_6\text{-UF}_6\text{-H}_2$  体系产生的红外荧光强度 ( $I_f$ ) 正比于反应 (4) 生成的  $\text{HF}^*$  浓度, 它随时间变化的关系式可由反应 (4) 和 (5) 的动力学方程推导而得:

$$I_f = c[\text{HF}^*] = \frac{ck_4[\text{H}_2][\text{F}]}{k_4[\text{H}_2] - \sum_i k_{6i}[\text{Mi}]} \times \{e^{-\sum_i k_{6i}[\text{Mi}]t} - e^{-k_4[\text{H}_2]t}\} \quad (6)$$

或

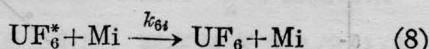
$$I_f = I_0(e^{-t/\lambda_D} - e^{-t/\lambda_R}) \quad (7)$$

式中  $c$  是比例常数,  $I_0$  是由荧光衰减曲线外推至  $t \rightarrow 0$  时的荧光强度;  $\lambda_D = 1/\sum_i k_{6i}[\text{Mi}]$ , 即荧光衰减时间常数;  $\lambda_R = 1/k_4[\text{H}_2]$ , 即荧光上升时间常数。

由于受激  $\text{SF}_6^*$  与  $\text{UF}_6$  分子间  $V\text{-V}$  能量转移速率很快, 同时应考虑  $\text{UF}_6^*$  分子的碰撞



去活化过程,即



这样由式(2), (3)和(8)可写出  $\text{UF}_6^*$  的速率方程:

$$\frac{d[\text{UF}_6^*]}{dt} = k_2[\text{UF}_6][\text{SF}_6^*] - k_3[\text{UF}_6^*] - \sum_i k_{6i}[\text{UF}_6^*][\text{Mi}]$$

由稳态近似法得

$$[\text{UF}_6^*] = k_2[\text{UF}_6][\text{SF}_6^*] / \{k_3 + \sum_i k_{6i}[\text{Mi}]\} \quad (9)$$

上式中  $\text{SF}_6^*$  的浓度按(1)式可以认为是与脉冲  $\text{CO}_2$  激光的能量密度  $E_J$  成正比的。因在式(6)中的 F 原子浓度  $[\text{F}]$  是由  $\text{UF}_6^*$  直接解离而得, 则由式(6)和(9)得红外光敏反应中的荧光强度

$$I_f = \frac{c' \cdot E_J \cdot k_2 \cdot k_4 [\text{H}_2] [\text{UF}_6]}{\{k_4 [\text{H}_2] - \sum_i k_{6i} [\text{Mi}]\} \{k_3 + \sum_i k_{6i} [\text{Mi}]\}} \times (e^{-t/\lambda_{D1}} - e^{-t/\lambda_{D2}}) \quad (10)$$

由上式可知, 在反应体系各组份的浓度变化不大的情况下, 红外荧光强度与激光能量密度  $E_J$  成正比。这正好与图4所示的实验结果是一致的。

### 三、红外荧光信号与 $\text{UF}_6$ 分压的关系

在  $\text{SF}_6$  和  $\text{H}_2$  分压各为 2.0 Torr 时, 改变  $\text{UF}_6$  分压, 经  $300 \text{ mJ/cm}^2$  脉冲  $\text{CO}_2$  激光辐照而得的  $\text{HF}^*$  红外荧光信号见图5。

由图5可以看出, 对不同的  $\text{UF}_6$  分压测得的红外荧光信号有较明显的差别。在  $p_{\text{UF}_6} \leq 0.6 \text{ Torr}$  时, 荧光衰减基本上符合式(7)所示的  $I_f \sim t$  的单指数衰减。但在  $p_{\text{UF}_6} \geq 1.0 \text{ Torr}$  以后, 不仅荧光衰减偏离了单指数衰减曲线, 而且荧光强度随时间的变化出现了一些起伏, 衰减也比较缓慢。这些结果与陆庆正等<sup>[11]</sup>对  $\text{SF}_6\text{-D}_2$  体系的红外激光诱导反应在  $\text{SF}_6$  分压较高时测得  $\text{DF}^*$  的荧光信

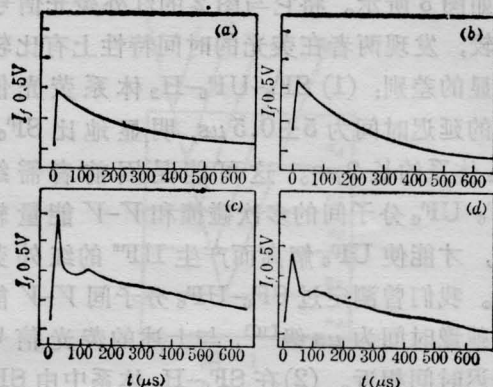
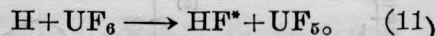


图5 在不同  $\text{UF}_6$  分压时  $\text{HF}^*$  的红外荧光信号  
(a) 0.3 Torr; (b) 0.6 Torr; (c) 1.0 Torr;  
(d) 2.0 Torr 激光频率  $938.7 \text{ cm}^{-1}$ ; 能量密度  $300 \text{ mJ/cm}^2$

号十分相似。

在  $\text{UF}_6$  分压较高时的红外荧光时间特性, 可以由激光光敏反应中可能出现其他的次级反应来解释。因为产生红外荧光的  $\text{HF}^*$ , 反应(4)产生的活泼 H 原子也可能与  $\text{UF}_6$  反应而生成  $\text{HF}^*$ , 即



在  $p_{\text{UF}_6}$  较高时, 则上述反应(11)对红外荧光的贡献逐渐明显, 于是产生了如图5(c)、(d)所示的结果。

在不同的  $\text{UF}_6$  分压下  $\text{HF}^*$  的荧光强度  $I_0$  与  $p_{\text{UF}_6}$  关系见图6。可以看出在  $p_{\text{UF}_6} \leq 1.0 \text{ Torr}$  时,  $I_0$  随  $p_{\text{UF}_6}$  增加而增大, 但在  $p_{\text{UF}_6} > 1.0 \text{ Torr}$  以后的  $I_0$  却明显地减小。这

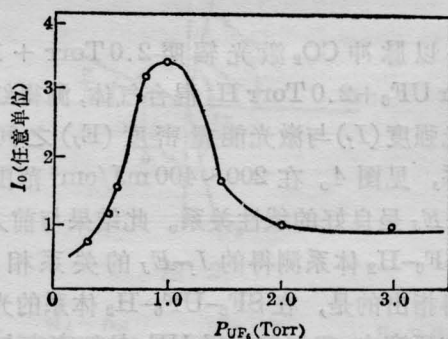


图6  $\text{SF}_6\text{-UF}_6\text{-H}_2$  体系中荧光强度  $I_0$  与  $\text{UF}_6$  分压的关系

( $E_J = 310 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{SF}_6} = 2.0 \text{ Torr}$ )

(下转第274页)

表1 脉冲宽度计算结果

1# 脉冲			2# 脉冲			
观测次数	T(ns)	$\tau$ (ns)	H	T(ns)	$\tau$ (ns)	H
1	0.24	0.28	0.0011	0.39	0.46	0.0027
2	0.25	0.29	0.0051	0.34	0.40	0.0022
3	0.24	0.28	0.0024	0.39	0.46	0.0032
$\bar{\tau}=0.28$ ns			$\bar{\tau}=0.44$ ns			

了运转在第一种情况时氩离子锁模激光的纵模,观测结果如图3所示。由关系式

$$\tau = \frac{1}{N} \frac{2L}{c} \quad (7)$$

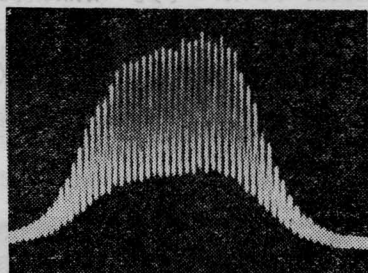


图3 1# 脉冲激光纵模照片

可估算出1# 脉冲宽度为260 ps。式中 $\tau$ ——脉宽, $N$ ——纵模数; $L$ ——激光腔长; $c$ ——光速。同样观测运转在第二种状态时的锁模激光脉冲宽度为430 ps。用解卷积法求得的结果与该观测结果很好吻合。

## 讨 论

### 1. 测量信号的信噪比直接影响结果的

(上接第282页)

可能与反应体系在吸收激光能量后 $SF_6$ 和 $UF_6$ 分子间能量的分布不同有关。

## 参 考 文 献

- [1] Karve R. S. et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **7**, 273.
- [2] C. Angelie et al., *Chem. Phys.*, 1982, **66**, 129.
- [3] M. Cauchetier et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**, 146.

准确性。当信号噪声高到一定程度时,会使卷积运算失效,故在测量中要使信号噪声减小到最小。噪声主要来源于周围环境的干扰及输入电缆失配。

2. 在观测时,应使提取仪器响应函数的脉冲强度与待测脉冲强度近似相等。这样在两次观测中测试仪器的的工作状态完全一致,避免仪器在不同状态下所带来的影响,减小测量误差。

3. 此法中提取测量系统仪器响应函数是用一个窄脉冲来实现的,也就是说,该窄脉冲相对待测脉冲可视为一 $\delta$ 函数,即

$$F(t) = \int \delta(t-t') F(t-t') dt' \quad (8)$$

因此提取仪器函数所用的窄脉冲要足够窄。这个脉冲的宽度越宽,所得到的结果偏离真实值越大。本工作所用的窄脉冲宽度是待测脉宽的2%左右。从图2中看出该测量系统的时间响应半宽度为440 ps。

4. 该方法可用来测量连续脉冲序列的脉宽,亦可用来测量脉冲式锁模脉冲的宽度。

## 参 考 文 献

- [1] M. Maier et al.; *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, 1275.
- [2] G. R. Fleming, G. S. Beadar; *Opt. and Laser Technology*, 1978, **10**, No. 5, 257.
- [3] 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽; *《光学学报》*, 1985, **5**, No. 10, 904.
- [4] 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽; *《光学学报》*, 1986, **6**, 1124.
- [5] A. W. Smith, A. J. Landon; *Appl. Phys. Lett.*, 1970, **17**, No. 8, 340.
- [4] 秦启宗等; *《核科学与工程》*, 1983, **3**, 239.
- [5] China, C.-T. et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **101**, 69.
- [6] 侯惠奇等; *《化学学报》*, 1984, **43**, 24.
- [7] 侯惠奇等; *《科学通报》*, 1984, **29**, 853.
- [8] C. R. Quick, Jr.; Wittig Curt; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **48**, 420.
- [9] J. M. Preses, R. E. Weston, Jr.; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **48**, 425.
- [10] 蔡中厚等; *《物理化学学报》*, 待发表.
- [11] 陆庆正等; *《中国科学技术大学学报》*, 1984, **14**, 365.