

# 短脉冲TEA CO<sub>2</sub>激光多光子选择性 离解高压三氟甲烷体系

杨志成 郑世明 匡一中  
(四川大学物理系)

## 提 要

本文用一台自制的可调谐脉冲 TEACO<sub>2</sub> 激光器及充气等离子开关所产生的脉宽约 10~15 ns、能量约 0.2~0.4 J 的短脉冲辐照高压 (200 Torr) 三氟甲烷样品, 获得了较好的选择性离解及高的单步氙浓缩系数 ( $\beta=7600\pm 13\%$ ), 与此对比, 美国 Marling 等人的实验结果为: 压力 100 Torr 时,  $\beta=11000\pm 13\%$ 。

## 一、引 言

由于三氟甲烷具有较好的光谱及光化学特性<sup>[1,2]</sup>, 国外已报道了低气压下(小于 10 Torr) 100 ns TEA CO<sub>2</sub> 激光脉冲离解三氟甲烷浓缩氙的实验, 获得了高产额及高浓缩系数<sup>[3,4]</sup>。一个有实用价值的分离氙方案应该是既有高的浓缩系数又有高的产额。为此, Marling 等人<sup>[5]</sup>用 2 ns 的短脉冲对 100 Torr 天然的三氟甲烷体系进行了氙的分离实验, 其单步氙浓缩系数为  $10000\pm 13\%$ 。这是迄今为止文献报道的高气压下分离氙的最好结果。Moore 曾提出激光浓缩氙具有实际生产价值的几个条件, 比如, 选择系数大于 3000, 分离系统的工作压力接近于一个大气压, 激光器效率高, 价格低等。据此, 本文用一台自制的选频 TEA CO<sub>2</sub> 激光器及充气等离子开关作为简捷的实验手段, 获得了脉宽为 10~15 ns 的短脉冲, 并用此脉冲辐照 200 Torr 天然的三氟甲烷样品, 得到了浓缩系数为  $\beta=7600\pm 13\%$  的较好结果, 这对于用高压三氟甲烷体系进行有工业前景的大规模分离氙具有较大的实用价值。

## 二、原 理

### 1. 样品工作气压与激光脉冲宽度的关系

从实用观点来看, 提高被分离物质的工作压力是提高产额的重要途径, 但压力升高将使受激分子与非受激分子之间的碰撞加剧, 使两种(或多种)不同的同位素分子之间的  $V-V$  能量转移加剧, 造成受激分子本身的  $V-T$  驰豫加剧, 从而使欲分离的受激分子消激活, 大大降低同位素的选择性。压窄激光脉宽, 可以保证在各种减少同位素选择性的驰豫进行之前完成对欲分离同位素的选择性激发和离解, 这样既保证了高的光解产额, 又保证了离解选择性不致因工作气压增高而显著降低。文献 [2] 的实验结果证实: 当脉冲宽度压窄两个数量级

时,所允许的样品最大工作气压(指不降低过程选择性的最大压力)可以增加两个数量级,光解物产额可增加一个数量级。

## 2. 离解几率 $\nu_D$ 的测定

离解几率  $\nu_D$  系指单个激光脉冲分解一个 CDF<sub>3</sub> 分子的几率。它在一定程度上反映了过程的选择性,是同位素分离中的一个重要参数。为此我们用以下简便方法来决定  $\nu_D$ : 根据定义有:

$$[\text{CDF}_3]_n/[\text{CDF}_3]_0 = (1 - \nu_D)^n \quad (1)$$

式中:  $[\text{CDF}_3]_n$  为辐照几个脉冲后剩余的 CDF<sub>3</sub> 含量,  $[\text{CDF}_3]_0$  为初始的 CDF<sub>3</sub> 含量。由 Lambert-Beer 定律将(1)式取对数后可得:

$$\nu_D = 1 - 10^{\left\{ \frac{1}{n} \lg \left[ \frac{I_1}{I_0} \right] / \lg \left( \frac{I_2}{I_0} \right) \right\}} \quad (2)$$

式中:  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_0$  及  $I'_0$  的意义见图 1。其值均用基线法用红外谱测得(透过率)。利用(2)式,由红外光谱可简便地得到  $\nu_D$  的值。

## 3. 单步氙浓缩系数 $\beta$ 的色谱测定

由于对光解产物 DF/HF 的直接分析有困难,本文用非直接的气体色谱法来决定  $\beta$  值,由文献[2]可知,在高压下: CF<sub>2</sub> 基团的损耗对  $\beta$  的影响可以忽略,当  $\beta \gg 10$ ,  $xP \ll \delta R$  时有

$$\nu_D \doteq \frac{1}{n} \ln \left[ 1 + \frac{xP}{(\delta + (1/\beta))R} \right] \quad (3)$$

式中  $n$ ——辐照脉冲次数,  $P$ ——光解物 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 的总压,  $R$ ——辐照  $n$  次后的工作物质总压,  $x$ ——色谱仪探测器对光解物的灵敏因子,  $\delta$ ——三氟甲烷的丰度, (3)式中的  $P/R$  由下式决定:

$$P/R = S_P / (S_R \cdot x) \quad (4)$$

式中  $S_P$  为光解物色谱峰的面积,  $S_R$  为反应物(三氟甲烷)色谱峰的面积。

对较大的  $\delta$  值(如本实验中的  $\delta = 1.5\%$ ),由于  $\beta$  是一个大数,故  $1/\beta$  与  $\delta$  相比,前者可以忽略, (3)式变为

$$\nu_D = \frac{1}{n} \ln \left[ 1 + \frac{xP}{\delta R} \right] \quad (5)$$

然后对天然丰度( $\delta = 0.015\%$ )同样总压的样品在相同条件下辐照同样次数,由色谱定出此时的  $P/R$  值,并利用  $\nu_D$  与  $\delta$  无关这一条件(参见文献[2, 5])将(5)式与(3)式联立,即可消去  $\nu_D$ ,从而求出天然丰度时三氟甲烷样品的  $\beta$  值。

## 三、实 验

为了获得高峰值功率的短脉冲,自制了一台光预电离可调谐 TEA CO<sub>2</sub> 激光器,由于采取了一系列降低主放电回路电抗的措施,该器件可在无氮气,高二氧化碳浓度的情况下稳定无弧放电 6000 次以上。使用的配气比为 CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:He = 1:0:6,总压为 630 Torr。由此可得

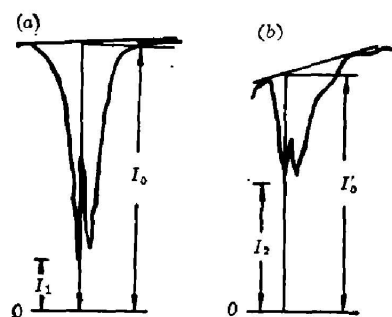


图 1 (a) 辐照前 CDF<sub>3</sub> 的  $\nu_5$  带 (981 cm<sup>-1</sup>) 峰强度, (b) 辐照后同一带的强度

Fig. 1 The  $\nu_5$  band peak intensities of CDF<sub>3</sub> at 981 cm<sup>-1</sup> before (a) and after (b) irradiation

到宽度为 80~100 ns, 能量为 2 J 的无尾部的激光脉冲。

为了压窄脉宽, 使用一个充有 1~1.5 个大气压氦气的等离子开关, 对光脉冲后沿削波, 适当调节开关池中氦气的压力及聚焦情况, 就可以使入射激光脉冲被等离子开关稳定地切断, 由此便可得到宽度为 10~15 ns, 能量约 0.2~0.4 J 的短脉冲。其波形见图 2。

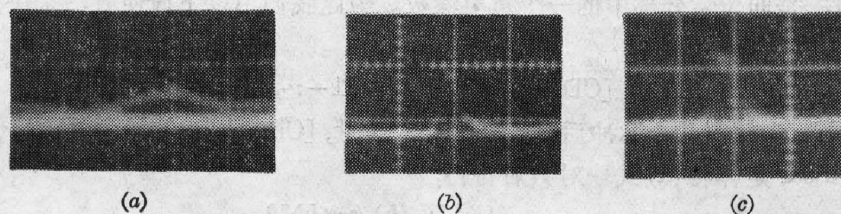


图 2 激光脉冲波形

Fig. 2 The waveforms of the laser output pulses

图 2 中 (a) 为 0.2 V/cm, 200 ns/cm,  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=1:2:3$ , 总压 630 Torr。(b) 为 0.5 V/cm, 100 ns/cm,  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=1:0:6$ , 总压同 (a)。(c) 为 0.5 V/cm, 20 ns/cm, 系经等离子开关压缩后的脉冲波形。

将经过等离子开关削波后的短脉冲通过三组不同的辐照装置 (见图 3), 其参数为 (a)

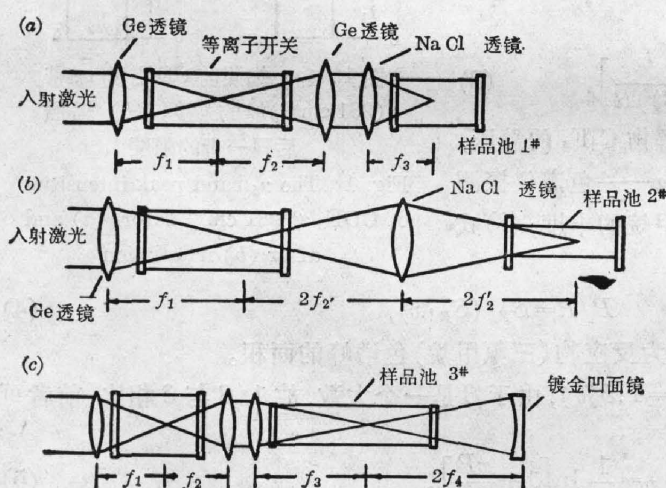


图 3 三组样品池辐照装置

Fig. 3 Three arrangements for irradiating samples

进行分析, 按 (2) 式计算  $\nu_D$ , 并将辐照后的 3#, 4#, 5# 样品送入色谱仪进行分析, 由此定出  $\beta$ 。图 4 是整个实验装置的示意图。

## 四、实验结果及分析

### 1. 红外光谱图及 $\nu_D$ 的计算

使用 10~15 ns 的短脉冲辐照 1#, 2# 样品。辐照前后的红外光谱见图 5(a), (b)。(a)

(b)  $f_1=15$  cm,  $f_2=12$  cm, 2# 池气压与 1# 池相同。(c)  $f_1=f_2=f_3=15$  cm,  $2f_4=20$  cm, 3#, 4#, 5# 样品池气压为  $\text{CHF}_3 \sim 197$  Torr,  $\text{CDF}_3 \sim 3$  Torr。

将 TEA  $\text{CO}_2$  激光器调谐到 R(14) 支 ( $971.9 \text{ cm}^{-1}$ ), 即对准  $\text{CDF}_3$  的  $\nu_5$  基频带的 P 支吸收峰线进行辐照。

为了对比起见, 在不加等离子开关的条件下以同样的能量密度 (脉冲宽度为 80~100 ns) 对同一样品辐照, 并将辐照前后的样品用 Perkin-Elmer 红外光谱仪

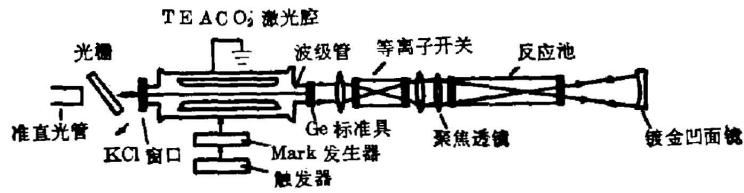


图 4 辐照装置及实验示意图

Fig. 4 The irradiating arrangement and experimental setup

是 CHF<sub>3</sub>(120 Torr), CDF<sub>3</sub>(1.5 Torr) 辐照前的红外谱。(b) 是辐照 18000 个脉冲后的红外谱。由图可知在使用图 3 的 (a) 和 (b) 装置时, 辐照 18000 个脉冲后 CDF<sub>3</sub> 的几个主要特征峰的强度均下降约 40%, 而 CHF<sub>3</sub> 的特征峰(1372 cm<sup>-1</sup>, 3031 cm<sup>-1</sup>) 的强度却无变化, 同时发现有相应的光解产物 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 出现(其特征吸收峰为 1337 cm<sup>-1</sup>, 见图 5(b))。这说明用较强的窄脉冲(低于饱和能量密度)辐照高压的三氟甲烷样品获得了很好的选择性离解。用图 5(a), (b) 中测得的  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_0$  及  $I_0'$  代入 (2) 式求出的氙的离解几率  $\nu_D$  见表 1。由表 1 可知反应池的几何尺寸及焦距对  $\nu_D$  有很大的影响。

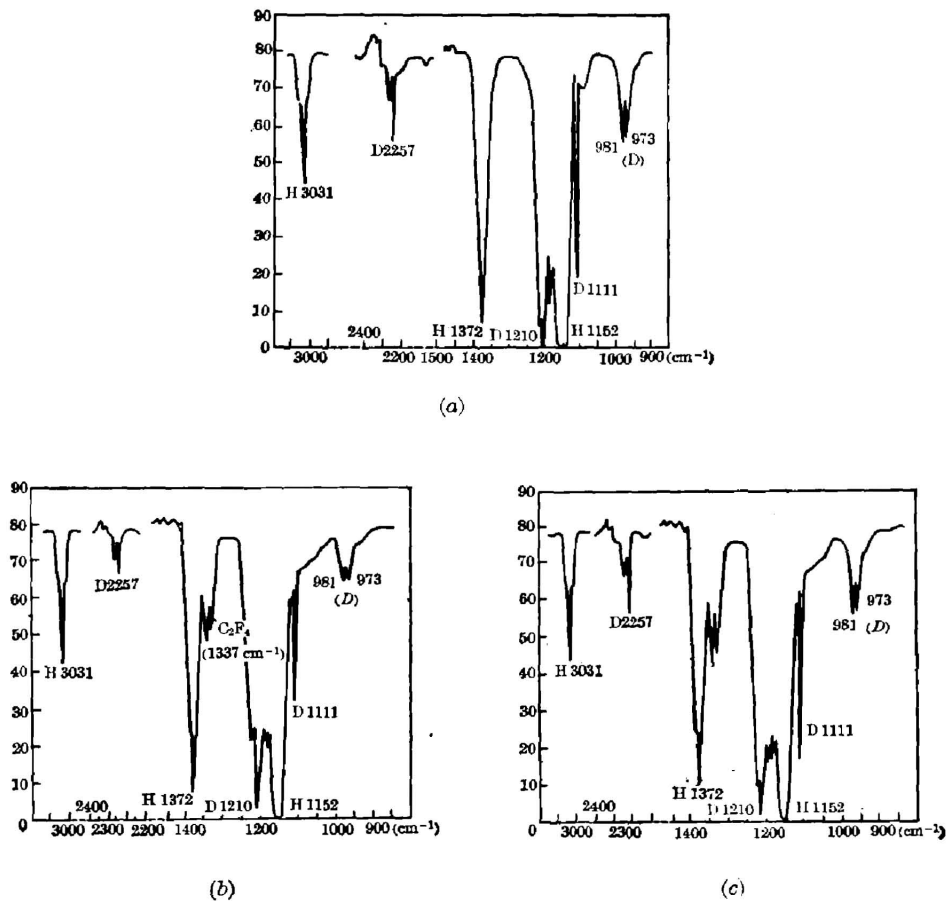


图 5

表 1 辐照参数及氘的离解几率  $\nu_D$ Table 1 The irradiation parameters and the rates of deuterium decomposition  $\nu_D$ 

参数 样品 池号码	脉冲次数 (n)	$I_1/I_0$	$I_2/I'_0$	$\nu_D$	$\bar{\nu}_D$	直径 (cm)	池长 (cm)	容 积 (cm <sup>3</sup> )	焦 距 (cm)
1*	5000	0.70	0.74	$3.4 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	2.1	6.2	150.0 (包括活 塞容积)	8
	10000	0.70	0.77	$3.1 \times 10^{-5}$					
	18000	0.70	0.84	$4.0 \times 10^{-5}$					
2*	1000	0.44	0.50	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$	1.3	18.2	43.5	24
		0.50	0.57	$2.1 \times 10^{-4}$					
3*, 4*, 5*	600					1.3	2.4		15

图 5(c) 为采用长脉冲(80~100 ns)在相同条件下辐照同一样品 20000 次后的谱图。由 (c) 可知氘及氘的各特征峰同时下降, 由此证实了长脉冲对高压的三氟甲烷体系无明显的选择性离解。

## 2. 单步氘浓缩系数的计算

本实验测定了 3\*, 4\*, 5\* 样品的  $\beta$  值, 实验分两步进行:

(1) 样品总压 200 Torr,  $\delta = 1.5 \times 10^{-4}$  (天然丰度),  $n = 600$  次, 由 (3) 式有

$$\nu_D = \frac{1}{n} \ln \left( 1 + \frac{2A_1}{\delta + (1/\beta)} \right), \quad (6)$$

式中  $A_1 = S_{C_2F_4} / x S_{CHF_3}$ ,  $x = 8.0 \pm 0.1$  (由色谱实测得到的校正因子),  $S_{C_2F_4}$  及  $S_{CHF_3}$  分别为四氟乙烯及三氟甲烷色谱峰的面积, 本实验中该面积使用该数显微镜逐点扫描得出, 精度较高。

由于所用样品中含有少量的四氟乙烯, 故必须在  $A_1$  中扣除这一本底, 即

$$A_1 = \frac{S'_{C_2F_4} - S^0_{C_2F_4}}{8S_{CHF_3}} = \frac{S'_{C_2F_4}}{8S_{CHF_3}} - \frac{S^0_{C_2F_4}}{8S_{CHF_3}} = A'_1 - A', \quad (7)$$

式中  $S'_{C_2F_4}$  为辐照后光解物峰的面积,  $S^0_{C_2F_4}$  为样品中四氟乙烯本底峰的面积。利用色谱便可由 (7) 式求出  $A_1$ 。

(2) 样品总压 200 Torr,  $\delta' = 1.5\%$ ,  $n' = 600$  次。

$$\nu'_D = \frac{1}{n'} \ln \left( 1 + \frac{2A_2}{\delta' + 1/\beta'} \right). \quad (8)$$

当  $\beta'$  较大时由 (5) 式可知

$$\nu'_D = \frac{1}{n'} \ln \left( 1 + \frac{2A_2}{\delta'} \right), \quad (9)$$

式中

$$A_2 = S_{C_2F_4} / x S_{CHF_3} = \frac{S'_{C_2F_4} - S^0_{C_2F_4}}{8S_{CHF_3}} = A'_2 - A'. \quad (10)$$

根据  $\nu_D = \nu'_D$ , 由 (6) 及 (9) 式可得

$$\beta = A_2 / (\delta' A_1 - \delta A_2). \quad (11)$$

由 (11) 式求出的  $\beta$  值见表 2。

表 2 由非直接 GC 法测得的浓缩系数

Table 2 The single-step deuterium enrichment factor by indirect GC method

$\bar{A}'^*$	$\bar{A}_1$	$\bar{A}_2$	$\beta$	$\bar{\beta}$
$1.51 \times 10^{-4}$	$0.100 \times 10^{-4}$	$5.47 \times 10^{-4}$	8100	7600
	$0.124 \times 10^{-4}$	$6.96 \times 10^{-4}$	8700	
	$0.144 \times 10^{-4}$	$6.98 \times 10^{-4}$	6300	

\*  $\bar{A}'$  为平均本底值

由表 2 可知, 对 200 Torr 天然的三氟甲烷样品使用 10~15 ns 的短脉冲辐照后所得的单步氘浓缩系数  $\beta = 7600 \pm 1000$ , 与此对比, 由文献 [2] 可知对 100 Torr 天然的三氟甲烷体系其  $\beta = 11000 \pm 4000$ 。因而本实验在样品气压比文献 [2] 高一倍的情况下仍获得了接近 [2] 报道的浓缩系数。这表明进一步提高三氟甲烷的工作气压以期接近工业运转是有潜力的。对更高气压的三氟甲烷体系, 必须进一步压窄激光脉宽, 并使其它参数(反应池尺寸、焦距…)最佳化, 方可得到更高的  $\beta$  值及高产额。

本工作承四川大学分析测试中心的谢蕙、杜宗英和光学教研室的陈东兵、曾永琼、吕梅等同志的大力协助, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] A. Rnoff, H. Burser *et al.*; *Spectrochimica Acta*, 1971, **27A**, No. 8, 1359.
- [2] J. B. Marling, I. P. Herman; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **72**, No.10 (May), 5603.
- [3] I. P. Herman, J. B. Marling; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **64**, No. 1 (Jun), 75.
- [4] S. A. Tuccio, A. Hartford; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **65**, No. 2 (Aug), 234.
- [5] J. B. Marling, I. P. Herman; *Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 1 (Jan), 1.

### Deuterium separation of trifluoromethane at high pressure by selective multiple-photon dissociation with CO<sub>2</sub> laser pulse of ns duration

YANG ZHICHENG ZHENG SHIMING AND KUANG YIZHONG

(Department of Physics, Szechuan University)

(Received 21 January 1982)

#### Abstract

In this paper, a 10~15 ns duration (FWHM), 0.2~0.4 J energy CO<sub>2</sub> laser pulse is generated by a tunable pulse TEA CO<sub>2</sub> laser and a plasma shutter. Using this pulse, multiple-photon dissociation (MPD) of trifluoromethane at 200 Torr resulted in well selective dissociation and  $7600 \pm 1000$ -fold single-step deuterium enrichment.