

# 脉冲红外激光引起分子离解

## ——一种分离同位素的简单途径

徐 积 仁

(中国科学院物理研究所)

### 一、一类完全没有研究过的现象

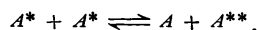
毛主席教导我们：“你要知道原子的组织同性质，你就得实行物理学和化学的实验，变更原子的情况。”<sup>1)</sup>

自从激光问世以来，单色强光束同物质之间的相互作用一直是受到广泛注意的问题；因为我们可以实行物理学实验，以单色强光束为手段来改变物质的形态，从中揭露物质的更多奥秘，并且带来重要应用。激光同分子体系的相互作用就是一个受到注意的重要方面，特别是红外激光引起分子离解的问题。

我们知道，当单色激光的频率等于或接近分子的本征跃迁频率时，激光照射分子将造成分子的所谓共振吸收；也就是说，分子吸收光子而提高能级。而红外辐射是大体上同分子的振动和转动的跃迁相对应的。红外辐射可以引起分子的振动和转动，但是不足以引起分子的发光和离解；因为一般地讲，红外辐射的频率远低于分子发光和离解的频率。要使分子发光和离解需要频率远比红外线为高的电磁辐射。但是，看来这种观念只能适用于比较弱的一般红外辐射场，而对于强红外辐射场却不完全适用了。人们惊奇地发现：当强红外辐射场作用在分子气体上时，如果红外辐射的频率同分子某一本征振动频率相吻合，那么就可以引起可见的荧光和分子离解。这种现象是怎样形成的呢？在物理学上怎么解释它呢？

一种解释是这样：气体分子受到红外辐射加热，提高了气体本身的温度而发光和离解。但是，它同一般的分子的热解效应是不同的。实际上，这里出现了两种不一致的温度：一种是气体热运动的宏观温度，另一种是分子吸收了辐射而造成的振动态温度。分子在共振红外辐射场照射下，红外辐射场可以将能量传递给分子的某特定的简正振动状态，使其处于高温状

态，这就是所谓振动态温度；而这时可以维持分子的热平动仍然相对处于低温状态(宏观温度)。由于存在振动态高温，因此通过分子间互相碰撞的能量交换，可以使得其中一个分子激发到更高的能态。用简单的表示式就是：



这一过程是可逆的；也可以通过串级过程，相继激发到更高的激发态，以致形成分子的发光和离解<sup>[1]</sup>。

如果被辐照的气体是包含 A、B 两种分子的混合体，那么就有可能加强某一种分子选定的简正振动状态反应，激发所选择的化学键，出现有选择的定向受激化学反应。也就是说，可以加强其中某种分子的离解。这样就可以达到分离两种分子的目的，应用于分离采取寻常方法难以分离的气体混合物(如同位素)。当然，这种碰撞的能量交换过程是很复杂的，因为除去振动，还有分子的转动和平移运动参加，分子内的其他简正振动方式也不能完全排除。

也可能发生另一种过程。当增加激光功率，例如将激光聚焦、功率密度达到  $\geq 10^{10}$ — $10^{11}$  瓦/厘米<sup>2</sup>时，气体会发生猛烈的发光和离解，形成等离子体态。这时可以观察到大量的离子谱线和自由基谱带，产生气体击穿现象<sup>[2]</sup>，分子就好像被击碎一样。这个现象主要也是通过碰撞，空间的自由电子被红外辐射场所加热，它再去碰撞分子，形成分子的雪崩式的离子化状态。这种碰撞带有明显的非选择性。

以上两种过程中气体分子的发光和离解，都伴有分子之间的能量交换，气体的气压一般比较高(从几十千到高于大气压)，发光和离解相对于所加的激光脉冲有一段时间延迟(延迟时间约 1 微秒到 1 毫秒，这主要是由于激发态分子之间的碰撞扩散的影响所致)。

前不久，又发现了第三种过程——一种新的分子发光和离解现象。当用短脉冲强红外单色激光束照射具有对应于这种激光频率的共振吸收态的低压气体时，观察到气体分子无时间延迟(— $10^{-8}$  秒)的“瞬时”发光和离解<sup>[3,4]</sup>。可见荧光的发生同激光脉冲同步。

1) 毛泽东，《实践论》，《毛泽东选集》，人民出版社，(1969)，264。

所谓的“瞬时”可以小于或者远小于分子同分子之间由碰撞所引起的平均能量交换时间。这种现象具有明显的辐射性质；也就是说，这种离解和发光是由红外辐射场同孤立分子之间相互作用所引起的。一般可见光或紫外线辐照分子引起光分解和荧光时，总是单光子引起一个分子的光分解和荧光，而且荧光频率一般小于入射光频率。但是，奇怪的是，在上述现象中，可见荧光的频率竟远大于入射的红外线频率。由此可见，这里肯定存在多量子吸收过程，一个分子吸收多个光子。从现有的物理学理论上讲，这是一类完全没有研究过的所谓“多原子分子振动态的多光子吸收离解现象”。仔细的测量还指出，反应中单个分子吸收的能量竟可以超出分子离解能的10倍以上。在这个现象的基础上，还已经观察到，在强红外脉冲场作用下，在含有不同的同位素的混合气体中，可以保持有选择性地使其中一种同位素发生化学反应，从而达到分离同位素的目的<sup>[5]</sup>。利用这种现象，也可以对同位素实行不可逆的物理分离，而具有一级高浓缩系数，就是说，一次就使选择的同位素达到要求的浓缩程度<sup>[6]</sup>。这样，这种现象就被评价为最简单的激光分离同位素的方案之一<sup>[7,8]</sup>，采用这种方案可能制取廉价的同位素。它是这种反应的一大用途。同时，这种反应引起的分子离解具有“爆炸”的性质，一下就炸破了分子的几乎全部化学键。例如，在它使硝基甲烷(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)离解时，观察到C<sub>2</sub>，CN，OH等多种自由基。因此，这种反应又为激光引发化学反应、光合成等红外光化学的研究打开了大门。

## 二、实验的情况

实验装置通常用TEA二氧化碳激光器作为红外激光源。激光器可以选用单次或重复脉冲输出，每次脉冲输出能量为0.5—2焦耳。用衍射光栅作为调频元件，调频范围是900—1100厘米<sup>-1</sup>，频宽可以≤0.1厘米<sup>-1</sup>。不加削波的脉冲半宽度是2×10<sup>-7</sup>秒。用等离子削波器可以产生5×10<sup>-8</sup>秒的短脉冲。采用不聚焦或聚焦光束，照射到气体的激光功率密度可以在由≤10<sup>7</sup>瓦/厘米<sup>2</sup>到6×10<sup>9</sup>瓦/厘米<sup>2</sup>的范围内改变。利用频闪触发可以研究脉冲发光的不同时刻的光谱。用单色仪记录可见荧光，可以观察反应产物和测量荧光所覆盖的波长范围。利用双线快速示波器，则可以比较入射激光和可见荧光的时间行为。改变单色仪输入窗口相对于气体发光区域的聚焦位置，可以观察反应室不同位置的荧光光谱和时间。测量通过吸收皿前后的激光能量，可以计算气体的吸收率、单个分子所吸收的能量或吸收的平均光子数。一般吸收皿长度为几厘米到几米，其中可充不同的气体或混合气体，气压可以在从10<sup>-3</sup>托到大气压的范围内改变。为了取得可供

实用的同位素分子的分离产物，还可以采用多次脉冲或重复脉冲照射。此外，相互作用后的离解产物还可以取走，用光谱分析和质谱分析的方法比较反应前后的气体等。

一般地讲，当气体气压≥1托时，发光的时间存在“瞬时”和“延时”两个极大值。而当气压降低到≤1托时，则可见荧光只有“瞬时”极大值；这时，偏离反应室的激光焦点区域，发光却又只有延迟值。“延时”发光是同分子之间的碰撞引起的能量交换相联系的；而“瞬时”极大值是同激光脉冲同步的。这就是所观察到的纯红外场作用引起的分子发光和离解。瞬时极大值直至10<sup>-3</sup>托以上是同气压无关的。延时极大值(τ)和气压(p)的关系是pτ≈常数。对于三氯化硼(BCl<sub>3</sub>)分子，pτ=2.3微秒·托。图1所示是三氯化硼在吸收池焦点区域内可见荧光强度的时间波型同气压的关系<sup>[4]</sup>。

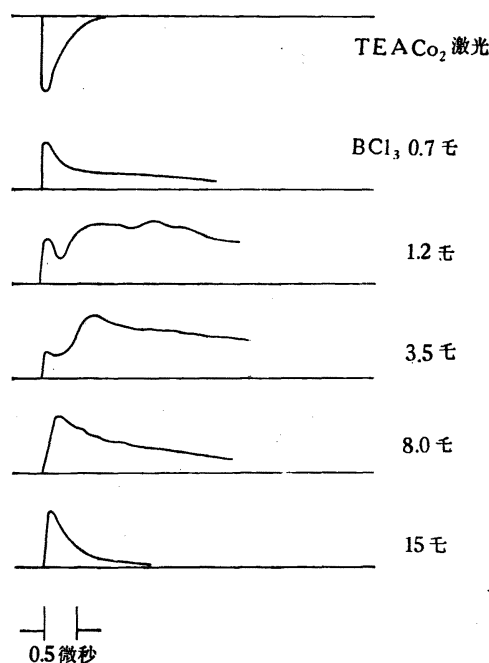


图1. 可见荧光强度的时间波型随 BCl<sub>3</sub> 气压的变化

用二氧化碳激光器为光源引起的分子离解，已经在四氟化硅(SiF<sub>4</sub>)、三氯化硼、六氟化硫(SF<sub>6</sub>)、六氟化钼(MoF<sub>6</sub>)、六氟化钨(WF<sub>6</sub>)、四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)、氨、乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)、二氟二氯甲烷(CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、二氟氯乙烯(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cl)、硝基甲烷和四氧化锇(OsO<sub>4</sub>)等多种化合物中观察到。当存在高压的缓冲气体时，这种反应仍能进行；例如在三氯化硼中加氧、氮，在六氟化硫中加氢、氩等。要想有选择性地使不同的同位素中的一种发生离解，以达到分离同位素的目的，一般只要求这些不同同位素分子的红外光谱不相重迭，或不完全重迭。要制取的同位素的浓缩系数K，跟不同同位素的光谱差别有关；例如六氟化硫分子，其中

的硫有硫<sup>34</sup>和硫<sup>32</sup>两种主要同位素,我们要取得硫<sup>34</sup>,其一级浓缩系数可达  $K\left(\frac{S^{34*}}{S^{32*}}/\frac{S^{34}}{S^{32}}\right) \cong 3 \times 10^3$ . 浓缩系数是用分离后与分离前的两种同位素的原子数的比值之比来表示的。

在我们所选择的分子吸收频率(也就是选用的红外激光频率)是分子的不同振动态基频的合频的情况下,红外场也同样可以引起分子离解,其离解速度同分子的跃迁偶极矩成正比<sup>[9]</sup>. 合频的振动强度一般只有基频的  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ ; 例如六氟化硫,设基频  $\nu_3$  (947 厘米<sup>-1</sup>)的相对强度为 1, 则合频  $\nu_3 + \nu_3 - \nu_3$  (1056 厘米<sup>-1</sup>)的相对强度为  $4.6 \times 10^{-3}$ . 这样就进一步说明这种反应具有广阔的适应性。

### 三、物理模型的探讨

这种无碰撞红外辐射离解分子的物理本质是怎样的呢? 目前尚在探讨之中. 已经提出了不同的物理模型,但是它们迄今未能解释全部实验事实. 例如,三氯化硼受到红外激光照射后,可见荧光是连续光谱,覆盖区域由 4,400 Å 到 6,000 Å<sup>[10]</sup>, 就还不知道连续谱带是由哪种分子或自由基发出的. 又如,要使三氯化硼发生瞬态离解,所用的红外激光功率有一个确定的阈值,激光功率低于这个值就不能发生瞬态离解;而对于六氟化硫,这种阈值并不明显<sup>[11]</sup>, 或者认为阈值为 5 兆瓦/厘米<sup>2</sup>. 一般最佳离解功率是 1—6 千兆瓦/厘米<sup>2</sup>. 这是为什么呢? 原因也不很清楚. 在激光聚焦的体积内,如果光谱较宽,那么一次脉冲就几乎使全部共振态分子离解<sup>[12]</sup>. 但是,如果用单色性很好的激光来辐照气体,那么就由于激光谱线宽度小于分子吸收带中转动结构的宽度,激光能量只能被同激光频率相重合的那部分转动态分子所吸收,因此,单个分子实际吸收的能量将超出分子离解能的 10 倍以上<sup>[11]</sup>. 这种能量的积聚和转移的机构也有待研究。

红外场分子离解效应理论,至今尚未很好地建立起来. 这个效应显然是一种多光子过程,即一个分子吸收多个光子(光子数可高达几十至几百). 看来这里是通过逐级吸收的串级过程而达到终态,即通过阶梯状的激发以至解离. 串级过程可能是单量子的,也可能是多量子的. 如果分子的振动是理想的简谐振动,那么,在强共振辐射场的作用下,串级过程(不论是单量子的还是多量子的)总是可能的<sup>[13]</sup>. 但是,实际振子是非简谐的,这样又排斥了简单的单量子串级跃迁过程<sup>[10]</sup>. 可是,布勒姆贝根(N. Bloembergen)提出多量子准共振跃迁<sup>[13]</sup>,对于六氟化硫用三光子共振吸收的多光子串级过程,也只是解释了激光功率阈以及同 1—3 京瓦/厘米<sup>2</sup>相对应的实验事实,而不能解释为什么六氟化硫可以在远小得多的辐射场功率密度下离解

等<sup>[11]</sup>.

物理模型还有一些,但是都不很理想. 例如,艾伦(J. E. Allen)等提出的对六氟化硫离解的模型<sup>[14]</sup>,解释了对同位素的选择离解,预言了同位素浓缩因子可达 2425,同实验结果基本符合. 但是,它无法解释低能自由电子的来源,也不普适于红外场分子离解效应. 迄今较好的一个模型基本上解释了强红外共振辐射场的分子离解效应,是所谓能态密度模型<sup>[13,11,13,15,17]</sup>. 它适用于强激光同多原子分子的相互作用效应,而不适用于小分子. 但这个模型至今未能给出任何具体分子的具体串级跃迁路线,也有其他一些基础不足之处<sup>[11,16]</sup>.

综上所述,强脉冲红外共振辐射场对分子的快速离解,是辐射场同分子直接作用的结果,对红外场强有阈的要求,是一种多量子过程,它具有激发单同位素分子的选择性. 该效应的理论探讨和实际应用都具有重要意义. 它将为激光分离同位素、受激化学反应、受激生物反应提供了新途径. 但是,目前实验材料和理论分析都还不够,有待进一步地深入和发展. 这是一个很有苗头的领域。

### 参 考 文 献

- [1] Карлов, В. Н. Петров, Ю. Н. Прохоров, А. М. Стельмах, О. М., *Письма в ЖЭТФ*, **11** (1970), 220—222.
- [2] Isenor, N. R. and Richardson, M. C., *Appl. Phys. Lett.*, **18** (1971), 224—226.
- [3] Isenor, N. R., Merchant, V. Hallsworth, R. S. and Richardson, M. C. *Can. J. Phys.*, **51** (1973), 1281—1287.
- [4] Ambartzumian, R. V. Chekalin, N. V., Doljnikov, V. S. Letohov, V. S. and Ryabov, E. A., *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974) 515—518.
- [5] Амбарцумян, Р. В. Летохов, В. С. Рябов, Е. А. Чекалин, Н. В., *Письма в ЖЭТФ*, **20-9** (1974), 597—600.
- [6] Амбарцумян, Р. В. Горохов, Ю. А. Летохов, В. С. Макаров, Г. Н., *Письма в ЖЭТФ*, **21-6** (1975) 375—378.
- [7] *An LF Staff Roundup. Laser Focus*, June (1975) 10—14.
- [8] Ambartzumian, R. V. and Letohov, V. S., *Laser Focus*, July (1975), 48—53.
- [9] Амбарцумян, Р. В. Горохов, Ю. А. Летохов, В. С., Макаров, Г. Н. Пурецкий, А. А., *Письма в ЖЭТФ*, **22-7** (1975) 374—377.
- [10] Амбарцумян, Р. В. Должиков, В. С. Летохов, В. С. Рябов, Е. А., *Ж. Э. Т. Ф.*, **69-1** (7)(1975), 72—83.
- [11] Амбарцумян, Р. В. Горохов, Ю. А. Летохов, В. С. Макаров, Г. Н., *Ж. Э. Т. Ф.*, **69-2** (12) (1975), 1956—1970.
- [12] Lyman, J. L. Jenson, R. J. Rink, J. Robinson, C. (下转 338 页)