

六氟化铀的红外吸收光谱

李庭华 侯惠奇 刘 秀

(复旦大学 物理二系)

用高分辨率的 IFS-113-V 型付里叶变换红外光谱仪测定了六氟化铀 400—4000 cm^{-1} 区内的红外吸收光谱和 UF_6 分子基频 ν_3 及若干合频的红外吸收光谱。用 Ti^{3+} 还原, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法测得的 UF_6 在 0—14 托范围内, 压力与吸光度之间的关系符合比耳定律。

关键词 UF_6 , 红外吸收光谱; 分辨率。

一、引 言

近年来, 激光分离铀同位素取得了重要进展, 特别是 16 μm 激光器研制成功后, UF_6 已成为激光分离铀同位素的重要化学试剂。因此, 深入研究 UF_6 的红外光谱是十分重要的。

自从四十年代以来, 许多作者对 UF_6 的红外吸收光谱作了研究^[1,6-8,10-13]。他们除了对 UF_6 的基频不断地进行精确测量外, 还在室温和低温条件下分别测量了基频 ν_3 、 ν_4 的同位素位移^[1,9]; 确定了更多的合频和倍频的较精确位置; 对基频 ν_3 及 $3\nu_3$ 、 $\nu_3+\nu_4+\nu_6$ 等结构进行了深入研究^[8]。探讨了用红外激光激发 UF_6 的 $3\nu_3$ 、 $\nu_3+\nu_4+\nu_6$ 及其它合频带实现铀同位素分离的可能性^[1,8]。

本文给出了用 IFS-113-V 型付里叶变换红外光谱仪测得的 UF_6 在 400—4000 cm^{-1} 区内的红外吸收光谱, 记录了 7 个强吸收带, 对该频段范围内 UF_6 的红外活性进行了初步研究, 同时给出了 UF_6 基频 ν_3 及若干合频的高分辨率的红外吸收光谱。用 Ti^{3+} 还原, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法测得 UF_6 在 0—14 托范围内压力与吸光度之间的关系符合比耳定律, 讨论了实验过程中样品池的真空度, 仪器分辨率等对吸收光谱的影响。

一、实 验 部 分

1. 实验装置和仪器 图 1 系自行设计的 UF_6 供料系统示意图。整个系统管道用紫铜管, 经真空检漏后, 真空度达 $\sim 10^{-2}$ 托。自行设计加工的样品池池体是不锈钢的, 内外表面镀以薄镍层。不锈钢池体联一个 $\phi 3 \text{ mm}$ 的 SO_{102} 真空阀门, 池长 12 cm, 直径 3 cm。样品池二端用 KBr 作窗片, 聚四氟乙烯或耐氟橡胶作密封圈。

用 IFS-113-V 型付里叶变换红外光谱仪绘制吸收光谱, 仪器最高分辨率达 0.06 cm^{-1} 。

2. UF_6 纯化和实验装置纯化 由于 UF_6 生产过程中, 常不可避免地引入极少量的 HF、 SiF_4 等, 因此 UF_6 在使用前应进行纯化。纯化时, 先后用干冰加乙醇的混合物及液氮作冷阱, 将 UF_6 反复冷凝、升华, 直到使 UF_6 与其固体平衡的压力和该室温下的饱和

蒸气压一致时为止^[7]。

将经抛光的 KBr 窗片, 衬以聚四氟乙烯或耐氟橡胶垫圈压入样品池, 样品池经真空检漏合格后接在实验系统上。分别将纯 N₂ 和 F₂ 气按 1:1, 1:3, 1:6 充入系统, 并保持一定时间。最后充入一定压力的 F₂ 气并保持 100 h 以上对装置进行钝化。以后每次样品池接入 UF₆ 供料系统时, 都要将接口处抽真空, 并用适量 UF₆ 清洗。

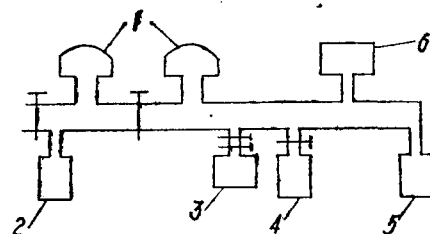


图 1 自行设计的 UF₆ 供料系统示意图
1—微压表; 2—UF₆ 料罐; 3—样品池; 4—冷阱; 5—真空泵; 6—复合真空计。

二、实验结果

1. 吸收光谱的绘制 室温下, 分别在不同的压力条件, 采用 4 cm⁻¹ 和 0.5 cm⁻¹ 分辨率扫描方式进行扫描。如图 2 所示, UF₆ 在 400—4000 cm⁻¹ 区内有 7 个吸收带。基频 ν_3 和另外几个强合频带的 R 支都能清楚地与 Q 支分开。P 支多数为一肩峰, 也能与 Q 支清楚地分开。除基频 ν_3 外, $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_4$ 合频带也显示了较明显的 P、R 双线结构。所记录到的吸收峰中, 基频 ν_3 最强, 且比较窄。这表明组合频的跃迁几率比起非组合频的跃迁几率来要小得多。正因为如此, 我们在实验过程中未能观察到理论计算指出的 $\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ 三合频带。也未观察到文献[10]指出的 736 cm⁻¹ 吸收带。实验结果还表明, 由于 UF₆ 在 400—4000 cm⁻¹ 区内的吸收带都比较宽, 因此无论用分辨率 4 cm⁻¹ 还是 0.5 cm⁻¹ 都得画了相同的图谱。

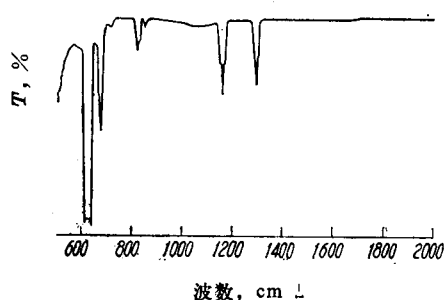


图 2 UF₆ 的红外吸收光谱

条件: $P_{UF_6} = 30 \text{ mm Hg}$;
分辨率: 4 cm⁻¹; 参比: 抽成真空之吸收池。

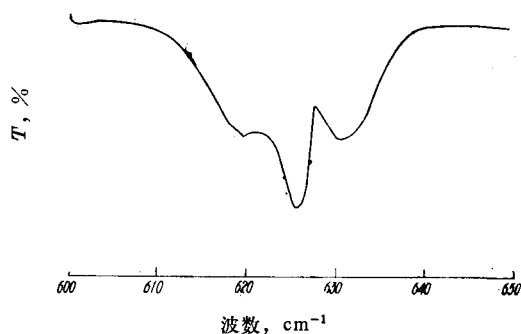


图 3 UF₆ ν_3 带的结构

$P_{UF_6} = 80 \text{ mm Hg}$ 。

UF₆ 在压力为 0.5 托, 20°C 下, 用分辨率 0.5 cm⁻¹ 绘制吸收谱, 获得了图 3 所示的基频 ν_3 频带的结构。由图 3 可见, 基频 ν_3 的 P、Q、R 三支都十分清楚地相互分开, $\Delta\nu_{RP}$ 约 11 cm⁻¹。在该实验条件下, 未能观察到 UF₆ ν_3 频带的转动谱线。

2. UF₆ 在不同压力下的吸收 文献指出, 低压条件下 (小于 1.7 托) UF₆ 的压力与吸光度之间的关系符合比耳定律。考虑到研究 UF₆ 的光化学条件, UF₆ 的实际压力不一定很低, 所以我们用 Ti³⁺ 还原, K₂Cr₂O₇ 滴定法研究了 0—14 托范围内, UF₆ 在不同压力下与其重量之关系, 以 UF₆ 的 $\nu_2 + \nu_3$ (1157 cm⁻¹) 为参照标准, 测定了不同压力下的 UF₆ 与吸光度之间关系, 示于图 4。结果表明在此压力范围内, UF₆ 的吸光度与压力关系基本上符合

表 1 UF₆在 400—4000cm⁻¹区内各吸收带位置

谱带		ν_3	$\nu_2 + \nu_6$	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_3 + \nu_5$	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_3 + \nu_5$	$\nu_1 + \nu_5$
中心频率, cm ⁻¹	测量值	625.9	670.2 677.0	718.4 710.5	821.6 827.4	852.5	1157.2 1164.0	1291.3 1297.1
	文献值*	626.2	670.5 677.4	719 —	821.7 827.0	852.9	1157.5 —	1291.6 —

* 文献[13]值。

表 2 UF₆ ν_3 带的结构

UF ₆ 压力, mmHg	中心频率 cm ⁻¹			
	P 支	Q 支	R 支	$\Delta\nu_{RP}$
0.5	620.04	625.87	630.93	10.89 ± 0.12 cm ⁻¹
0.9	620.68	625.14	631.65	10.97 ± 0.12 cm ⁻¹

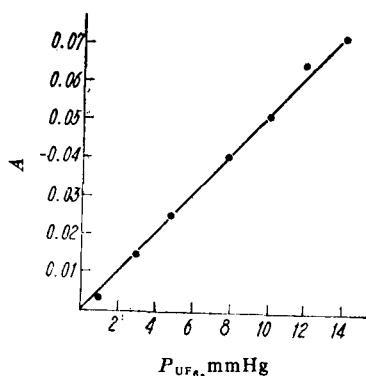


图 4 不同压力下的 UF₆ 与吸光度关系

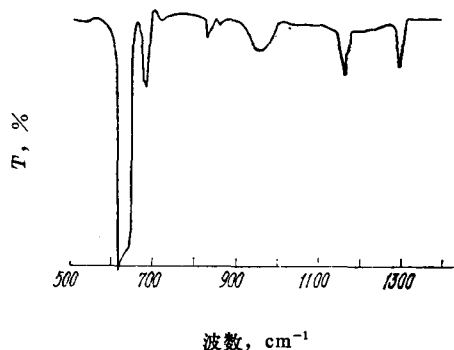


图 5 微量水存在时, UF₆ 的红外吸收光谱
条件: P_{UF₆} = 20 mm Hg; 20°C; 样品池真空度 < 10⁻² 托; 分辨率: 2 cm⁻¹。

比耳定律。

四、讨 论

1. UF₆ 是化学性质很活泼的分子。UF₆ 和水的反应速度较快, 因此在实验过程, 保持样品池具有一定的真空度是很重要的。如果样品池真空度较低, 由于存在微量水, UF₆ 和 H₂O 作用生成 UO₂F₂ 和 HF。如图 5 所示, 在 944 cm⁻¹ 左右处出现了一宽吸收带。生成的 UO₂F₂ 粘附在样品池壁和 KBr 窗片上。在这种情况下, 样品池虽经长时间抽真空也无法使 944 cm⁻¹ 这一宽吸收带消除。显然, 对准确辨认 UF₆ 各红外吸收带的位置带来了实际困难。为此, 多数作者指出, UF₆ 的供料系统和样品池应通过 10⁻⁶ 托的真空检漏。限于条件, 我们未在 10⁻⁶ 托真空条件下对样品池检漏。为了去除样品池中微量水, 我们将样品池放入恒温箱内, 控制一定的温度, 在恒温条件下抽真空, 使样品池的真空度高

于 10^{-2} 托。经过这样处理后的样品池充入 UF_6 ，所得 UF_6 红外吸收谱上 HF 吸收带消失， 944 cm^{-1} 处的宽吸收带也随之消失。样品池即使放置二昼夜，也未出现 944 cm^{-1} 的吸收带。事实证明，经过恒温去湿处理的样品池，可在真空度不太高的条件下 ($\sim 10^{-2}$ 托) 进行 UF_6 红外吸收光谱的研究工作，所得结果与文献[13]一致。

2. 由于 UF_6 是一种球型陀螺分子，没有永久偶极，无纯转动光谱，其转动能级间的跃迁是伴随其振动跃迁产生的。因此，(1) 当 UF_6 分子产生振动能级的跃迁时，凡处在该振动能级上各个转动激发态的 UF_6 分子都可发生跃迁而产生相应的转动光谱。(2) 实际上振动分子的对称性较差，[特别是几个振动模被同时激发时，]简并度降低，使转动光谱数目增加。(3) UF_6 基频都较低，室温条件下，处于基态分子的数目仅占总分子数的 0.4%，而处于各个激发态的分子都可以发生跃迁。因此，以 UF_6 为例，即使是 ν_3 带，它的 P、Q、R 支实际上是由成千条以上谱线组成。实验中，我们测得 ν_3 带的 $\Delta\nu_{RP}$ 约 11 cm^{-1} ，所以 ν_3 带的每一根转动线距约为 $10^{-3}\text{--}10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ，显然用 0.5 cm^{-1} 分辨率扫描方式扫描是无法测得 UF_6 各个吸收带的精细结构，这一工作要使用极高分辨率之光谱仪和在低温下方可实现。

作者对吴征铠、秦启宗先生指导，余敏、刘先年、金凤梯同志帮助进行红外光谱分析表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. M. Cox, *Spectroscopy Letters*, 12(4), 275(1979).
- [2] W. W. Rice et al., *J. Chem. Phys.*, 72(5), 2948(1980).
- [3] P. B. Амбарцумян, *Квантовая Электроника*, 6(12), 2612(1979).
- [4] J. J. 卡茨等, 伍丽素等译, 铀化学, 化学工业出版社, 卷 1, 265(1959).
- [5] H. Jetter et al., 徐芳等译, 铀同位素分离, 原子能出版社, 23(1980).
- [6] J. K. Allen et al., 徐芳等译, 铀同位素分离, 原子能出版社, 33(1980).
- [7] O. De Witter et al., *Laser in Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 228(1979).
- [8] J. W. Eerkens, *Appl. Phys.*, 10, 15(1976).
- [9] IEEE, *J. Quant. Elec.*, QE, 16(4), 412(1980).
- [10] 宋文忠等, 应用激光, 2(1), 49(1982).
- [11] T. G. Burke, *J. Chem. Phys.*, 20, 447(1952).
- [12] H. W. Classen et al., *J. Chem. Phys.*, 53, 341(1970).
- [13] S. McDowell et al., *J. Chem. Phys.*, 61, 3571(1974).

(编辑部收到日期: 1982 年 6 月 28 日)