

激光分离同位素(上)

洪昆仑

同位素在国防建设、工农业生产、医疗卫生和科学研究中具有重要的用途。几十年来,同位素的分离始终是一个重要的课题。

同一元素的不同同位素在物理和化学性质上只有微小的差异,把它们从天然混合物中分离出来比较困难。已经提出的分离方法很多,有些已用于工业生产,但存在的问题仍然不少。一般表现为分离系数不高、工艺复杂、设备庞大、成本过高;有的工艺方法虽然较为简单,但是使用有毒物质,对工人健康和周围环境危害较大,因而迫切需要寻找更好的分离方法。

同位素在原子光谱和分子光谱上都存在着位移效应。早在本世纪二十年代,就有人开始用某种单色光源选择性地引发一种同位素进行化学反应以达到分离的目的。1953年, Billings 等人^[1]用纯 ^{202}Hg 作成的汞灯照射天然汞,选择性地激发了天然汞中的 ^{202}Hg ,使之与水蒸汽迅速反应,生成 ^{202}HgO 沉淀,达到了很高的分离系数($\alpha=1.5$);最近 Басов 等人^[2]用氙光管照射 $\text{D}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ 混合物,使氙反应生成重水,分离系数已达 2.36。但是这类光源的单色性不好,功率不高,每种同位素都要制造专用的单色光源,一般都较困难,而且经典的光谱技术分辨率不够高,未能提供足够的同位素光谱数据,致使这一方法的发展受到很大的限制。

由于激光具有较好的单色性、很高的光强和良好的时间分辨率,它不仅是进行选择激发的理想光源,而且开辟了激光光谱学和快速化学反应动力学的新领域。因此,激光技术的发展克服了上述困难,大大促进了这种光激发分离同位素方法的迅速发展。从1970年底 S. W. Mayer 等人^[3]首次用氟化氢气体激光器分离氢同位素成功之后,许多国家竞相研究,短短几年时间,已在实验室中用激光成功地分离了氢、硼、氮、碳、氯、钠、溴、钙、钡、铍、铀等十几种元素的同位素,并且进行了大量的基础研究,提出了多种激光分离同位素的方法。本文仅就这些问题作一扼要的介绍和讨论。

一、激光分离同位素的基本条件

用激光分离同位素的基本过程是:依据同位素在光谱上的位移效应,选用适当波长的激光器,选择激发同位素混合物中的一种同位素,再利用受激分子(原子)在化学或物理性质上的差异,用适当方法把它们分离出来。

因此,用激光分离同位素一般需具备三个基本条件:

- 1) 有足够分辨的光谱同位素位移;
- 2) 有与给定波长相匹配的激光器;
- 3) 在受激原子、分子(或碎片)能量大量转移前,能用化学或物理方法把它们分离出来。

1. 光谱的同位素位移

同位素原子核的质量、半径和自旋不同,会在原子和分子光谱上产生微小的位移。

在较轻元素的原子光谱中,这种位移主要是由核质量的差异造成的。位移值与原子质量成反比,因此随原子序数的增加而减小。对同一种元素来说,谱线的波长越短,位移值越大。

在重元素的原子光谱中,位移主要是由核的形状和核电荷的分布引起的,这种位移也有较大的数值。由此可知,原子序数居中的元素原子光谱的同位素位移最小。

原子光谱中,现已测出的最大同位素位移是氢的 938 埃线, $\Delta\nu_{HD}=31.2$ 厘米⁻¹,最小的是 ⁶⁹Ga 和 ⁷¹Ga 的 4033 埃线, $\Delta\nu=0.0006$ 厘米⁻¹。其他元素的位移介于两者之间,如 Li 的 3232.6 埃线, $\Delta\nu=0.35$ 厘米⁻¹; B 的 2497.7 埃线, $\Delta\nu=0.175$ 厘米⁻¹; U 的 4246.3 埃线, $\Delta\nu=0.28$ 厘米⁻¹。

分子振动谱带的同位素位移,是同位素折合质量上的差异造成的。这种位移一般具有较大的数值。例如, HF 的一个基频谱带在 4000 厘米⁻¹ 处, DF 的同一条谱带却在 2900 厘米⁻¹ 处,位移达 1100 厘米⁻¹。较大和较重的分子的同位素位移也较小,例如 ³²SF₆ 和 ³³SF₆ 在 939 厘米⁻¹ 处,位移为 8 厘米⁻¹,而 ²³⁵UF₆ 和 ²³⁸UF₆ 在 623 厘米⁻¹ 处,位移仅为 0.55 厘米⁻¹。但是,分子振动谱带的结构往往十分复杂,容易重迭,使同位素位移不易分辨。

原子光谱一般位于紫外-可见区,分子振动谱带一般位于红外区。要得到这些合用的同位素位移数值,一般都需要采用在这些区域有高分辨率的光谱技术。近年来高分辨率光谱学迅速发展^[4],尤其是激光光谱技术的发展,为分析同位素光谱提供了有力的工具。Robinson 等人^[5,6]用可调 Pb_{1-x}Sn_xSe 半导体激光器分析了 SF₆ 分子光谱,其分辨率可达 5×10^{-5} 厘米⁻¹,比通用的光谱仪高 10³ 倍。他们不但观察到了 SF₆ 分子吸收光谱的 P、Q、R 支,而且首次分辨出了转动线中的科里奥利(Coriolis)分裂。这样就为他们从 SF₆ 中分离 ³⁴S 准备了条件。

此外,同位素的光谱位移是否易于分辨,不仅取决于位移的大小,还取决于谱线本身的宽度。如果谱线的中心宽度大于同位素位移,就不可能选择激发一种同位素。对于原子蒸汽,由于压力一般较小,可以仅仅考虑谱线的多普勒加宽。温度为 T 时,谱线的多普勒宽度是:

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (厘米}^{-1}\text{)}$$

一些原子蒸汽的压力为 1 托时的多普勒线宽列入下表:

表 1^[7]

同 位 素	谱 线 λ (埃)	蒸汽压为 1 托时的温度 T_V (°K)	在 T_V 时的多普勒线宽(厘米 ⁻¹)	同 位 素 位 移 $\Delta\nu$ (厘米 ⁻¹)
⁶ Li- ⁷ Li	3232.6	996	0.026	0.350
¹⁰ B- ¹¹ B	2497.7	2673	0.44	0.175
³⁹ K- ⁴¹ K	7699.9	614	0.036	0.008
⁸⁵ Rb- ⁸⁷ Rb	7800.2	570	0.023	0.002
²³⁵ U- ²³⁸ U	4246.3	2500	0.055	0.280
²⁰⁰ Hg- ²⁰⁴ Hg	2536.5	399	0.040	0.354

由表中可看出,只有较轻和较重的原子,同位素位移才大于多普勒线宽。这样的原子光谱,才较易分辨。

分子光谱的情况更为复杂。振动谱带中密布着转动谱线,两条转动线间的距离为

$$\Delta\nu_{JJ} \approx 2B_0,$$

B_0 是分子的转动常数。对含有重原子的分子, B_0 很小, 密度很高, 再加上科里奥利分裂, 转动线更加密集, 难于分辨。因此, 必须控制振动带的转动线宽, 使它们尽量减少重迭。不仅如此, 谱线也会由于压力和离子及分子间的相互作用而大大加宽。因此分离体系最好是处于低温、低压和气态。原子蒸汽是优点较多的物态, 但是不少元素的原子蒸汽的产生和控制比较困难。使用常温下处于气态的化合物较为理想, 可是有的元素的气态化合物难于找到, 还有些气态化合物的光谱重迭十分严重, 合成新的、合用的气态化合物是一项重要的课题。目前液态体系也正在引起人们的注意。液态体系的主要困难之一是谱线较宽、重迭严重、同位素位移难于分辨。但是对于某些特殊的体系, 分辨也是可能的。例如在一些液态体系中的铀铪离子, 红外谱线也较窄, 同位素位移近 1 厘米^{-1} , 完全可以分辨^[8]。此外, 在低温下从固相中进行分离的实验最近也已开展^[9]。

2. 选择激发和对激光器件的要求

找到易于分辨的同位素光谱位移之后, 就可以用适当的激光器件对混合物中的一种同位素进行选择激发。

要作到这一点, 对激光器件的要求是极为苛刻的。

激光器的输出频率应与一种同位素的吸收线匹配。一般最好使用频率可调的激光器件。

表 2 目前调频激光器件的波长复盖范围和分辨率^[10]

调频激光器的种类	波 长 可 调 范 围 (微 米)							最大分辨率 (赫)
染料激光器	0.32		1.2					1.3×10^8
半导体激光器	0.32				34			2×10^9
高频光合频光	0.216 0.36				5.5 5.8			1.5×10^5
自旋散射喇曼激光器			0.49 0.51		5.2 6.2			5.7×10^{10}
光参量振荡器	0.42				4 9.6		50 258	4×10^6
差频光					3.2 5.7		70 8300	10^8
四倍频光参量混合					2 25			3×10^4
波长范围	0.2	0.4	0.8	2.5	25	1000	10000 微米	
	真空紫外	紫 外	可 见	近红外	普通红外	远红外	毫米波	

目前, 连续波可调频激光器件的研制进展很快, 现已复盖的波段示于表 2 中。

此外, 可以在一定波段选频的器件以及倍频和用受激喇曼散射调频等非线性光学技术也在发展。这些工作为激光分离同位素提供了良好的工具。

激光器件的输出带宽一定要小于同位素位移, 最好是小一个数量级以上, 而且还要保证输出频率的稳定性, 这样才能有效地进行选择激发。

而且,为了使激发态的产生速率超过碰撞和自发能量损失的速率,要求使用的激光器件有较大的输出功率。为了减少分离成本,激光器件还应该有较强的能量转换率。现在大部分连续波激光器的能量转换率都在1%以下,只有二氧化碳和氟化氢等红外激光器件的能量转换率超过10%,这些红外器件一般还具有较大的输出功率,因此目前较为常用。

使用这些红外器件的主要困难是红外光子的能量较低,难于把对象激发到较高的激发态,给随后的分离带来困难。最近,红外多光子吸收技术正在迅速发展^[11,12]。多光子吸收是一种非线性光学效应,其吸收截面与外界光场的强度有关,只有在激光这样的强光场中它才出现。红外多光子吸收的截面很大,而且对于同位素也有较高的选择性,可以用于同位素分离。目前在实验中已实现一个分子吸收多达30个红外光子^[5]。这样就足以把对象激发到反应激发态或一次离解。

对于某些体系,要找到光谱的同位素位移并选出匹配的合用激光器是十分困难的。为克服这些困难,S. Kimel等人^[13]提出了用受激喇曼散射来选激一种同位素,以便随后再分离它们的设想。

当一种物质发生喇曼散射时,散射光与入射光频率之间的关系如图1。

$$h\nu_L = h\nu_S + \Delta E \quad (2)$$

ΔE 是激发态(b)和基态(a)之间的能级差。即是说,入射光的能量消耗在使散射物质激发到较高的振动能级。但是,通常光的喇曼散射很弱,约为入射光的 10^{-6} ,当光源是高强度的激光时,喇曼散射有时会陡然增加 10^6 倍,接近入射光强的50%,这就是受激喇曼散射。

若激光泵浦功率一定,受激喇曼散射强度 I_S 与物质浓度呈指数关系:

$$I_S \propto e^{(\sigma N_i L)}$$

其中 N_i 是第*i*种物质的丰度, σ 是与激光强度有关的喇曼截面, L 是盒长度。因此,丰度较大的那种物质的 I_S 会比其它的大很多。当这些物质是同位素时,就可以使丰度最高的同位素单独产生受激喇曼散射,单把这种同位素激发到第一振动能级。

随后,可以用第二个频率的光子 $h\nu_P$ 将这种受激同位素离解或电离,把它们从混合物中分离出来。

与共振吸收相比,这种新的选择激发方法有几个优点:

- 1) 它不要求具备充分精细的同位素光谱位移数据,而是自动激发混合物中丰度最高的那种同位素。而且,由于强度 I_S 与丰度呈指数关系,即使丰度差很小,选择性也很高;
- 2) 用一种固定波长激光器,就可以激发一系列化合物的红外振动能级,并且,它对激光稳定性要求也不高;
- 3) 有些分子不可能通过共振吸收来激发,如双原子分子 Cl_2 等,没有与辐射量子相互作用的偶极矩,也可以用这种方法激发;
- 4) 可以用于液态体系的选择激发。

这种方法的缺点是,只能把一种同位素激发到第一振动能级,能量不高,使后面的分离比较困难。同时,它对使用的激光器件提出了新的要求。按Kimel等人的分析^[13],对于气态体系,应采用Q开关的固体激光器,脉冲功率应达 10^2 兆瓦/厘米²;对于液态体系,应该采用锁模

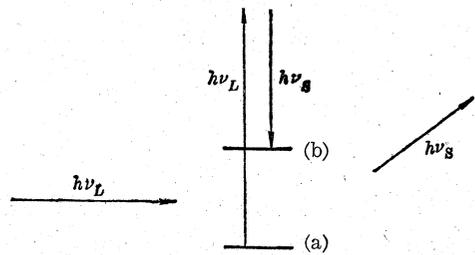


图1 喇曼散射示意图

的固体激光器,脉冲功率应达 10^4 兆瓦/厘米²。

3. 能量转移和选择性的损失

在一定的压力下,气体粒子总是在不断地相互碰撞。因此,受激粒子的能量会在随后的碰撞过程中散失或转移给其它粒子,使量子效率降低并造成选择性损失。

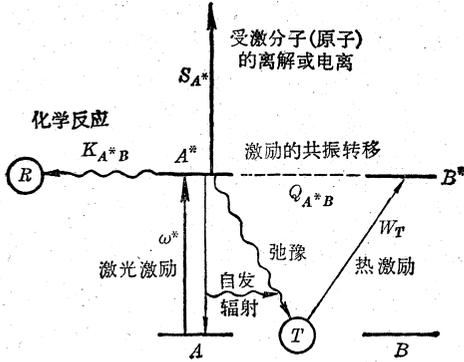


图2 引起选择性损失和选择性保持不变过程

受激分子(原子)的能量转移主要有以下一些过程:

(1) 自发辐射 自发辐射的几率与压强无关。振动能级的自发辐射寿命是 10^{-3} 秒的量级,电子能级的自发辐射寿命小得多,是 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 秒的量级。这个过程会造成光子的损失,它要求激光器有足够大的输出功率,以便使激发态产生的速率远远超过它。

(2) 激发态能量的共振转移 当受激粒子与另一种未受激的粒子碰撞时,会发生能量的共振转移



若 A 和 B 的能级相近,共振转移的截面很大,能量转移的速度就很快,同位素就是这样。对于振动能级,这种转移要求的碰撞次数一般是 10 次。Ambartzumian 等人^[18]研究了 $^{14}\text{NH}_3 \rightarrow ^{15}\text{NH}_3$ 之间的共振振动能转移,估计出需要碰撞数 < 10 。这种转移会严重影响分离的选择性。Tiffany 等人^[15]分离 $^{79}\text{Br}-^{81}\text{Br}$ 失败的原因,就是因为受激的 Br_2^* 在反应之前,共振振动能转移就已使两种同位素分子都有一部分处于激发态。

(3) 激发态的弛豫和热激励 在碰撞中,受激分子很快就会弛豫到基态。对于分子的振动能级来说,这种弛豫不会发出光子,而是使混合物整体加热到一定温度 T 。这样不仅会损失一部分光子,而且会使混合物中各种分子都有一定数量(按波尔兹曼分布)被热激励到激发态,造成选择性的损失。一些实验研究指出^[16],这种 V-T 转移是在分子的最低振动能级上发生的。一般速度较慢,在 100 次碰撞后才会发生很少的 V-T 转移和整体加热,在 100 次到 1000 次碰撞之间,发生大量的 V-T 转移和整体加热,1000 次以后,完全变成整体加热。

在原子(分子)的电子能级激发中,弛豫过程一般都发出光子,造成光子的损失,但对选择性的影响不大。

为在能量大量转移之前把受激粒子分离出来,所选用的分离过程需满足一定的速率条件:

(1) 受激分子的化学反应速率 K_{A^*B} 必须超过共振能量转移的速率 $Q_{V-V'}$ 和热激发的速率 W_T 。

$$K_{A^*B} \gg Q_{V-V'}, W_T$$

一般化学反应的速率是 $< 10^{-13}$ 厘米³/秒,相当于需要碰撞 10^2 次以上。因此,必须寻找快速化学反应。

(2) 受激分子的光致离解速率 S_{A^*} 同样应有

$$S_{A^*} \gg Q_{V-V'}, W_T$$

这个条件可以由增大激光辐射的强度使离解速率加快的方法满足。此外,加入缓冲气体,

(下转第 43 页)

图5是一个倍频激光器的示意图。在这个装置中,钇铝石榴石激光器输出的1.06微米激光经过倍频晶体后透射出来的光不仅包含原有的1.06微米激光,而且还包含着另一个新的波长为0.53微米的激光,再经过棱镜分光或滤光片分离后,可以得到单纯的0.53微米的绿色激光。

倍频的类型可按倍频晶体放在谐振腔内或腔外而分为腔内倍频和腔外倍频,还可按匹配方式分为角度匹配与温度匹配两种。

可以作为倍频晶体的有:磷酸二氢钾(KDP)、磷酸二氢铵(ADP)、碘酸锂(LiIO_3)、铌酸锂(LiNbO_3)、铌酸钡钠($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)、铌酸钾(KNbO_3)等。前三种均易潮解,后三种不潮解,但目前尚未广泛使用。

四、其他激光器

氩离子气体激光器发射的激光从近红外到紫外有许多波长。其中可见光范围较强的有:4762埃(蓝色)、5208埃(绿色)、5682埃(黄色)、6471埃(红色),最强的是6471埃(红色)。由于氩离子激光器输出功率低,目前国内尚未在临床应用。

二氧化碳气体激光器发射的激光是10.6微米的红外光,这种波长的激光不能被角膜透过,超过38.5毫瓦/平方毫米的功率密度即可造成角膜溃疡乃至穿孔,故不能用作视网膜凝固或虹膜切除,而只能作手术刀进行角膜的板层切除,也有试验切除赘肉的,这些目前尚在进行实验研究。

* * * * *

(上接第48页)

减小同位素粒子碰撞机会,也是克服共振能量转移的一个有效方法。

液态体系的情况不大相同^[10]。一个液体分子的运动可以粗略地看作是它在其四周的分子的包围圈中振动。如稀溶液的情况,只有偶然地,一个溶质分子才能逃出包围圈与另一个溶质分子碰撞。因此,液体中的扩散比气体中慢。一个大气压下,气体分子的每次碰撞的时间间隔是约 10^{-10} 秒,而这种有效碰撞在液体中的时间间隔是 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ 秒。并且,液体分子在扩散前的振动周期是 10^{-13} 到 10^{-12} 秒,即两个溶质分子碰撞前,它们已与四周的溶剂分子发生了 10^3 到 10^4 次碰撞。这意味着,在稀溶液中,相同化合物的不同同位素种类之间共振能量转移的机会是很少的。而且,如果溶剂分子能与受激的溶质分子反应,则其化学反应速度就易于超过共振能量转移速度。