

激光分离同位素(下)

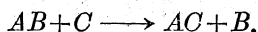
洪昆仑

二、激光分离同位素的几种方法

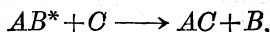
目前,已出现好几种具体的分离方法。对于原子蒸汽体系,一般采用两步光致电离和激光光压法;对于分子化合物体系,一般采用激光诱导选择性化学反应,两步光致离解和光致预离解等方法。红外多光子吸收技术正在迅速发展。此外,还提出了一些新分离方法的设想,如利用单分子光致同分异构化和利用核自旋的差异选择性光激发来分离同位素^[17]。

1. 激光诱导选择性光化学反应

考虑化学反应



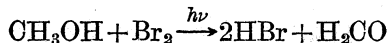
其反应速率为 R , 当用激光激发反应物之一 AB 后,



其反应速率为 R' 。大量实验结果证明, $R'/R \geq 100$ 。如果 AB 是同位素分子 A_1B 、 A_2B 的混合物,则可用激光选择激发 $A_1B \longrightarrow A_1B^*$, 它参加这个反应的速率比 A_2B 的反应速率快一百倍以上,即可得到 A_1 浓缩的反应产物。

1970年, Mayer 等人^[3]用此法,首次从甲醇中成功地分离了氢同位素。

CH_3OH 的 OH 基团的一振动吸收带在 3681 厘米^{-1} 附近, CD_3OD 中的 OD 基团的同一振动吸收带在 2724 厘米^{-1} 附近。因此,他们用输出为 3644 厘米^{-1} 的 HF 气体激光器与 CH_3OH 的 OH 基团的这一吸收带匹配。 CH_3OH 共振吸收一个光子得到 0.44 电子伏的能量,超过了甲醇与溴化学反应所需的活化能 0.27 电子伏,使下列反应在室温下迅速进行



CD_3OD 不吸收这种光子,不会起上述反应。因此, CD_3OD 在残存的气体中富集。据报导,他们用总功率为 100 瓦的连续 HF 气体激光照射 $CH_3OH-CD_3OD-Br_2$ 混合物 60 秒后,可使混合物中 CD_3OD 的浓度从原来的 50% 提高到 95% 以上。

随后,有人用此法分离了 ^{10}B ^[48]。最近 M. Lamotte 等人^[49]又用氩离子激光器和氮分子激光器泵浦的染料激光器分别激发 $C^{32}S^{37}Cl_2$ 和 $C^{32}S^{35}Cl_2$ 的电子能级,使其与 $1, 2$ -二乙氧基乙烯反应,反应产物呈液相析出,残存的 $CSCl_2$ 气体中 ^{35}Cl 浓度分别从 75% 变为 64% 和从 75% 变为 80% 。

这个方法的主要优点是,只需要一种红外光子来激活一种同位素分子(当然,有时也使用可见光子),因而有希望大大降低分离成本,而且它对大多数元素都适用。目前运用得最为普遍。但是,这种方法的分离系数一般都不太高,量子效率也较低。原因在于分子的化学反应是

在大量碰撞(10^3 以上)后发生的, 这些碰撞必然会导致选择性损失和量子效率降低。必须寻找合适的快速化学反应或把分子激发到更高的振动能级, 使反应速度更快些。目前发展的红外多光子吸收提供了这样一种方法。最近, Lyman 和 Robison 等人^[5, 6]用 CO_2 激光器照射 SF_6 和 H_2 的混合物, 经多光子吸收后 SF_6 与 H_2 迅速反应, 结果使 ^{34}S 浓度增加到 99.7%, 分离系数达 33.3, 产物有 100 微克。

2. 两步光致离解

分子的选择性两步光致离解是用两种不同频率 ν_1 和 ν_2 的辐射进行。光子 $h\nu_1$ 激励分子 AB 的振动跃迁, 而 $h\nu_2$ 接着使振动受激的 AB^* 分子跃迁到发生离解的激发电子态中(图3)。如果碎片 A 和 B 在化学上是稳定的, 分离就比较容易, 如果 A 和 B 有一种是活泼的, 则还需设计一种化学反应捕捉它们, 以免混合。

显然, 这两种光子需满足下述条件:

$$\begin{aligned} h\nu_1 + h\nu_2 &> E_d \\ h\nu_2 &< E_d \end{aligned}$$

E_d 是分子的离解能。

1970 年, Harris 等人就提出过类似的分离设想。1972 年, Ambarzumian 和 Letokhov^[20] 首次提出了这种激光两步光致离解的分离方法。

作为例子, 这里详细分析一下 Ambarzumian 等人从 HCl 中分离 ^{35}Cl 的实验^[21]。在这个实验中, 他们是把 H^{35}Cl 激发到 $v=3$ 振动能级。 H^{35}Cl 的能级如图 4。

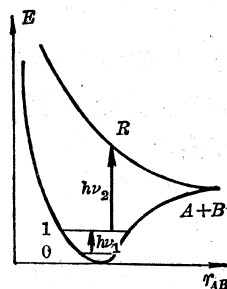


图3 两步光致离解原理图

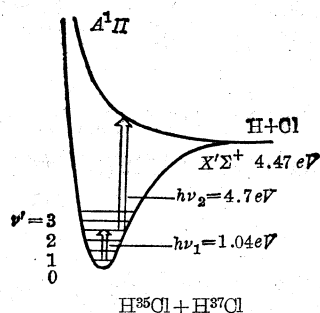
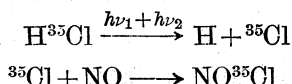


图4 HCl 的两步选择性光致离解

为得到 ν_1 、 ν_2 两种光子, 他们只使用了一台大功率 Nd 玻璃激光器, 通过一个衍射光栅色散谐振腔, 其波长可在 10600 埃处宽度为 200 埃的谱带内调频。这样调频还不能得到这两种光子。他们就让这一激光脉冲进入两个平行的波道, 在一个波道中, 激光照射到吡啶上, 通过受激喇曼散射得到 1100 埃的频率移动。再由原来的调频就可以得到 $\lambda_1=11900$ 埃的光子, 用它使 H^{35}Cl 激发到 $v=3$ 态。另一个波道中的光子在 KDP 晶体上倍频两次, 得到 $\lambda_2=2650$ 埃的光子, 就可使 $v=3$ 态的 H^{35}Cl 分子离解, 离解碎片用 NO 捕捉。



在这两步中, HCl 的光子吸收截面为 $\sigma_1=10^{-16}$ 厘米², $\sigma_2=10^{-19}$ 厘米², 因此, 使用的两束激光强度 $I_1=1$ 千瓦/厘米², I_2 用了 10 、 10^3 和 10^5 千瓦/厘米², 实验表明, 当 I_2 从 10 升到 10^3 千瓦/厘米² 时, 量子效率和分离系数都按比例增加, 但从 10^3 升到 10^5 增加不大。

他们在1973年^[22]又报告了用这个方法分离了NH₃中的¹⁵N和¹⁴N, 1974年Rockwood等人^[23]报告了用此法离解BCl₃, 分离了¹⁰B—¹¹B。

Y. S. Liu^[24]分析了在这种两步光分解过程中能量转移的各种过程, 指出用此法得到高的量子效率和分离系数还是可能的, 它要求使受激分子离解的激光(ν_2)强度大到足以保证使处于中间态的粒子全部抽运到终态。

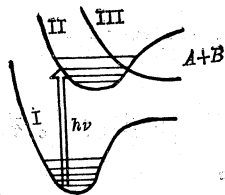
此外, 由于各种分子在能级上都有一定数目分布(按玻尔兹曼定律), 其密度是

$$\frac{N_{v=v}}{N_{v=0}} = e^{-hv/kT}$$

v 是高能级的振动量子数。第二个光子($h\nu_2$)会把处于振动高能级的分子不加区别地离解。因此, 这些热占有数将损害分离的选择性。为减少这种损失, 要求玻尔兹曼因子很小。这就要求降低介质温度或激发更高的能级。

3. 选择性光致预离解

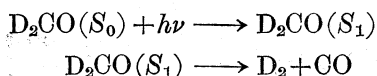
这是两步光致离解的一种特殊情况。如果分子的受激稳定电子态II与不稳定的电子态III相交(图5), 则在态II的势垒中振荡的分子AB在一定点上能过渡到不稳定的态III, 从而离解。这个过程称为预离解。这种场合下通过电子态的激励, 我们可以在一个一步过程中选择性地破坏一个键。



AB分子的选择性光致电离
图5 分子光致预离解原理图

可以利用的预离解有三种: 自发预离解; 场诱导预离解和碰撞预离解。它们一般的离解几率可达 $10^7 \sim 10^{10}$ 秒⁻¹, 比弛豫和共振转移的几率大。

Yeung和Moore^[25]曾用倍频的红宝石激光器($\lambda = 3472$ 埃)照射H₂CO和D₂CO的1:1的混合物, 由于在这个波段上D₂CO的吸收系数约为1, 而H₂CO的约为0.2, 照射后离解产生的混合物中D₂:H₂=6:1。其反应过程如下:



在他们的实验中, 激光带宽达3厘米⁻¹, 一般是不能分辨转动谱线(它们之间一般距离为0.5厘米⁻¹), 不能进行选择激发的。但是在这个波段上, 两种成分的吸收率差别较大(1:0.2), 造成了吸收的选择性。如果使用窄带宽的激光器, 可以得到更大的分离系数。

1972年, Bacov等^[26]用CO₂激光器按此法分离了¹⁰B—¹¹B, 1974年Moore等^[27]又使Br₂光致预离解获得成功。

这种方法虽然简便有效, 但预离解的条件难以满足, 适用范围有限。

4. 选择性两步光致电离

这个方法也是分两步进行。光以频率为 ν_1 的激光选择激发某一同位素, 使其处于激发态, 而其它同位素仍处于基态。再用频率为 ν_2 的强光照射, 使激发态粒子电离, 随后用电场或磁场将离子与中性粒子分离。

显然, 为使过程具有选择性, 两种光子也必须满足下述条件:

$$\begin{aligned} h\nu_1 + h\nu_2 &> E_i \\ h\nu_2 &> E_i \end{aligned}$$

E_i 是粒子的基态电离能。

目前,这个方法一般是对原子蒸汽体系采用的。分子的两步光致电离比原子困难得多,因为它们的光致电离势很高($E=8\sim 12$ 电子伏,相当于 $\lambda=1400\sim 1000$ 埃),要求每个光子的能量都是 $4\sim 6$ 电子伏,只有在紫外激光技术发展之后才有条件研究分子的这种过程。

1974 年,在第八届国际量子电子学会议上, Tuccio 等人^[28] 公布了用此法从原子蒸汽中分离铀同位素的较详细的实验室结果。他们的实验装置大致如图 7。

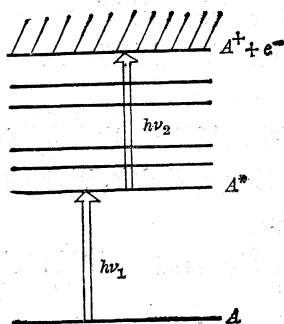


图 6 两步光致电离原理图

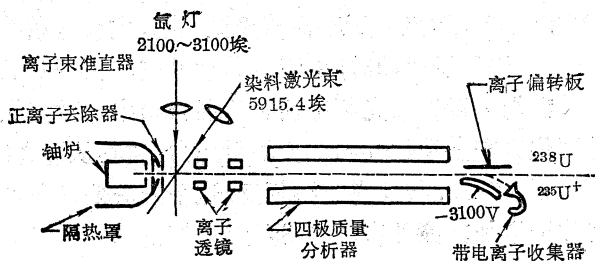


图 7 Tuccio 等人分离铀同位素的实验装置示意图

他们使用铍合金克服铀熔化时极强的腐蚀性。铀炉产生的铀蒸汽压力为 10^{-2} 托,先通过准直仪并除去在炉中已产生的离子。原子束被染料激光器的 5915.4 埃和 2500 瓦汞灯的 2100~3100 埃的光(用滤光器滤除波长短于 2100 埃的光)同时照射。染料激光器的功率为 40 毫瓦,线宽 50 兆赫,汞灯给出 8 瓦/厘米² 的能量。光电离产生的离子首先被离子透镜聚焦进入四极质量分析器,然后被 -3100 伏的收集器移除,离子流再由一个电子倍加器检测。

他们在实验中,研究了天然铀和浓缩铀两种情况。证明在使用天然铀时,完全选择性地光电离 ²³⁵U 是可能的。但是分离效率很低,被照射的 ²³⁵U 中只有 10^{-6} 被电离和收集,产额约为 10^{-10} 克 ²³⁵U/天。原因是光电离的截面小,反应器的尺寸小和激光与汞灯产生的光子流小。为提高分离效果,需增加原子束中的粒子密度和光学吸收长度。

在同一次会议上, Brinkman 等人^[29] 还报告了用此法分离钙同位素的实验。

这个方法的主要困难是,高电子态的电离吸收截面一般为 10^{-18} 厘米² ~ 10^{-19} 厘米²,比基态跃迁到高态的吸收截面 10^{-9} 厘米² ~ 10^{-11} 厘米² 小 $7\sim 10$ 个量级^[30]。因此,要有效地使用第一步已经激发的原子,第二步光致电离的光子密度一般必须比第一步的大得多。这样不仅为大规模生产带来困难,而且造成光量子效率较低。为克服这个困难, Harris 等人^[31] 提出了改进的方法。他们建议在要分离的同位素混合物中加入另一种具有强共振跃迁的物质 (c) 作“光催化剂”。这种物质首先吸收辐射光子,从基态共振跃迁到激发态,随后再在长程的电离碰撞中把能量转移给已被激发的原子 A', 使其电离。图 8 是示意图。他们估计,这样可以使激发态原子的光电离吸收截面提高好几个量级。

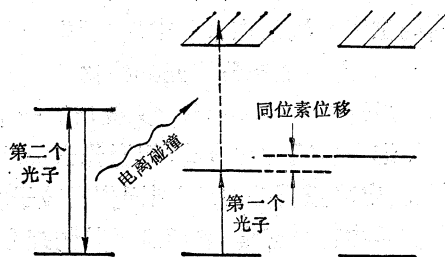


图 8 “光催化”原理示意图

5. 辐射压力法

光子不仅具有一定的能量,而且具有一定的动量 $h\nu/c$ 。吸收光子时,原子不仅被激发到激

发态,而且会在入射光方向上得到一定的动量。随后,原子在运动中又会自发辐射放出光子,回到基态,获得另一无规动量。然后又再吸收、再发射,如此循环往复,总结果是在光束方向上产生一个力,称为共振辐射压力。激光有很大的功率密度,会产生很大的辐射压力。例如,功率密度为 10^8 瓦/厘米²时,其辐射压力可达 3.4×10^4 达因/厘米²,即 3.4×10^{-2} 大气压。这个压力具有如下特点:

1) 它不会无止境地随着光功率的增加而增加,而是在最后趋于饱和,达到一个固定的最大值。这个值与原子的自发辐射寿命有关。若原子平均寿命为 10^{-8} 秒,则它每秒最多能散射 10^8 个光子。而且由于存在着受激辐射,它仅能散射其中的一半。

2) 当原子运动时,由于多普勒效应,光子和原子不再处于严格共振状态,这个力将减小。

我们可以把激光频率调到使混合物中一种同位素共振吸收,另一种不吸收,于是可以对一种同位素产生选择性的共振辐射压力,使其从混合物中分离出来。

可以看出,与其它方法相反,这个方法要求激发态弛豫越快越好。因此,可以加入另一种气体来增加碰撞几率,加速退激活过程。

这个方法对原子蒸汽或气态化合物分子同样有效。它只是要求这些气态粒子的质量较小,并且在振动能态或电子能态上具有强的共振线。因此,象 NO 这样的分子或 Na 这样的原子最适合。

1970 年, Bernhardt 等^[32]报告了用共振辐射压力法成功地分离 Ba 同位素的实验。

^{138}Ba 的 $6S6P^1P_1$ 态的寿命为 $(8.37 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ 秒。他们用一台连续染料激光器发出 5535.7 埃的光(线宽 10 兆赫,输出功率 50 毫瓦),使 ^{138}Ba 从 $6S^2S_0$ 态共振跃迁到 $6S6P^1P_1$ 态,从而在激光光束方向上得到共振辐射压力,使 ^{138}Ba 从原子束中偏折出来,两束原子相差 1 毫弧度。但是 ^{138}Ba 可能从 $6S6P^1P_1$ 跃迁到亚稳态 $6S6d^1D_2$, 这时它不能再被 5535.7 埃光激发,又由于禁戒跃迁而不能回到基态,会使实验受到阻碍。为此,他们又用第二台染料激光器发出橙色光,使亚稳态的 ^{138}Ba 跃迁到四能级,然后跃迁到基态再被绿光(5535.7 埃)激发。在这个实验中,同位素分离速度是 10^{14} 个原子/秒,比光电离法分离 ^{235}U 的速度 10^6 个原子/秒快了八个量级。

还可以设想用反复反射的激光使原子的偏转放大。此外,还可以在一支封闭管子中,将调谐激光对准管子中同位素混合物的蒸汽,在辐射压力作用下,经过一段时间之后,所要分离出的同位素就浓集在管子末端,而未受激同位素则状态不变。

6. 选择性单分子光异构化

最近 Brauman 等^[33]又提出了一个用选择性单分子光异构化来分离同位素的设想。

选用合适的化合物,用激光选择性地激发一种同位素在化合物中所形成的键,使键激活、断裂、电荷重新分布,直到同位素粒子在新的位置上重新结合,形成同分异构物,使受激的同位素在异构物中富集,然后利用其物理和化学性质上的差异进行分离。

这类反应可以是经由单键或三键产生的异构化,如异氰化物异构为氰化物,也包括几何异构,如二卤乙烯的顺反异构等。

要实现这个设想,必须有合适的同分异构体,而且还必须控制影响分离效果的其它付反应,可采取加入缓冲气体或激发态寿命短的物质来阻止受激同位素分子把能量转移给其它同位素分子。

这个设想可用于分离较轻元素的同位素。但是,尚待在实验中进一步验证。

三、结 束 语

几年来,用激光分离同位素的研究迅速发展。已进行的工作表明,这种方法的分离系数高,方法简便,需要的投资少,费用低廉。它还可以用贫料作原料。以铀为例,它能把扩散工厂的废料中 ^{235}U 的浓度降低到 0.03% 以下。

目前,气体扩散法浓缩 ^{235}U 需要几千级扩散装置,投资巨大、耗电多、费用昂贵,一般第三世界国家很难使用,为超级大国搞核垄断造成可乘之机。激光分离同位素的方法需要的投资少,可以进行小规模生产,便于第三世界国家使用,有利于打破超级大国的核垄断。因此,它不仅具有极大的经济意义,而且有重要的政治意义,正在引起越来越大的重视。

我们仅以分离成本为例,来看看这个方法具有的潜力。

考虑两种同位素气体,当它们混合时,与熵变有关的经典热力学能量是

$$\Delta E = T\Delta S = -RT \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N}$$

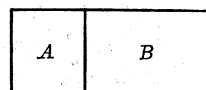


图9 气体混合的熵

这是把它们重新分开所需要的最小能量。例如,对混合一公斤 $^{235}\text{UF}_6$ 和 139 公斤 $^{238}\text{UF}_6$ 来说,这个能量为 6.1×10^4 焦耳。

但是,用气体扩散法分离它们时,我们耗费的能量比这个能量多一千万倍以上。为什么会耗费这样多的能量呢?分析一下就会发现,在这种分离过程中,能量是不加选择地加于各种同位素之上。在几千级扩散中, ^{238}U 会反复消耗大量的能量。其它经典方法也都有这个缺点。如果能够选择性地单只供给 ^{235}U 能量,把它们从混合物中移走,是十分理想的。激光分离同位素的方法正好能这样做。这就是它原则上可以大大降低分离成本的原因。

显然,除设备损耗外,激光分离同位素的经济成本主要取决于光子吸收过程的量子效率和激光源的能量转换率。

光子吸收过程的量子效率取决于介质的光程、单色辐射的光子通量和辐照时间^[34]。当使用大功率的激光源时,大系统的量子效率可以接近 1。这时,影响成本的主要因素就是激光源的能量转换率。

因此,研制大功率、高能量转换率的激光器件是这项工作的关键。在现阶段,使用 CO_2 等红外激光器件对降低成本是有利的。红外多光子吸收技术大大推动了这项工作的进展。最近, Lyman 等人^[6]用红外多光子吸收浓缩了 ^{34}S ,估计 ^{34}S 的分离成本能降低 2,500 倍。

当前,激光分离同位素还处于实验室研究阶段,要实现工业规模的生产尚需进行大量的工作。这个工作是一项涉及多学科的科研课题,它包含高分辨率光谱学、激发态物理和激发态化学、强光场与物质的相互作用等多种学科领域的研究。这项工作的进展,可以促进这些学科领域和整个光化学的发展。因此,开展激光分离同位素的研究无疑具有极其重大的意义。

参 考 资 料

- [1] B. H. Billings *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1762 (1953)
- [2] Ю. Г. Басов, *Атомная энергия*, **35** (2), 132 (1973)
- [3] S. W. Mayer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 516 (1970)
- [4] C. P. Robinson, *Science*, **186**, 428 (1974)

- [5] C. P. Robinson *et. al.*, The Third Conference on Laser at the New York Academy of Science, 1975.
- [6] J. L. Lyman *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **27** (2), 87 (1975).
- [7] R. W. F. Gross., *Optical engineering*, **13**(6), 506 (1974).
- [8] K. Gonda *et. al.*, *JINC*, **33**, 2997 (1971).
- [9] *Laser Focus*, Sept. **20** (1975).
- [10] 光学(日文) **2** (5), 263 (1973).
- [11] J. L. Lyman *et. al.*, *J. Phys. chem.*, **77**, 883 (1973).
- [12] R. V. Ambartzumian *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 515 (1974).
- [13] S. Kimel *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **28** (1), 109 (1974).
- [14] P. B. Амбарцумян, *Письма В ЖЭТФ*, **17**, 91 (1973).
- [15] W. B. Tiffauy *et. al.*, *Science*, **157**, 40 (1967).
- [16] C. K. Refer-Derpoorter *et. al.*, АЕС-ЛА-5630-MS, 1974.
- [17] Я. В. Зельдович, и. и. Собоельман, *Письма В ЖЭТФ*, **21** (6), 368 (1975)
- [18] *Laser Focus*, No 2, 14 (1975).
- [19] M. Lamott *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **30** (2), 1965).
- [20] R. V. Ambartzumian *et. al.*, *Appl. Opt.*, **11**, 354 (1972).
- [21] P. B. Амбарцумян, *ЖЭТФ*, **15**, 237 (1972).
- [22] P. B. Амбарцумян, *Письма В ЖЭТФ*, **17**, 63 (1973).
- [23] S. Rockwood *et. al.*, VIII IQE **Q-13**, 1974; *IEEE QE-10*, No:9, 789 (1974).
- [24] Y. S Liu, *Appl. Opt.*, **13** (11), 2505 (1974).
- [25] E. S. Yeung and G. B. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 109 (1972)
- [26] Ю. Г. Басов, *Атомная энергия*, **133**, 842 (1972).
- [27] C. B. Moore *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 269 (1974).
- [28] S. A. Tuccio *et. al.*, VIII IQE, **Q-14**, 1974; *IEEE, QE-10*, No:9, 790 (1974).
- [29] U. Brinkman *et. al.*, *Appl. Phys.*, **5**(2), 109 (1974).
- [30] R. V. Ambartzumian *et. al.*, *Appl. Opt.*, **11** (2), 354(1972).
- [31] S. E. Harris *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **26** (3), 104 (1975).
- [32] A. F. Bernhart *et. al.*, *IEEE, QE-10*, No: 9, 789 (1974); *Appl. Phys. Lett.*, **25** (10), 617 (1974).
- [33] J. I. Brauman, *Opt. Commun.*, **12**(2), 223 (1974).
- [34] V. S. Letokhov and A. A. Makarov, The Kinetics of the Two-Step Selective Photo-Dissociation of Molecules by Laser Radiation, Preprint No. 1, Acad. Sci USSR, Inst. Spectro., Moscow (1972).

激光分离同位素在我国首次试验成功

在反击右倾翻案风的斗争取得伟大胜利的大好形势鼓舞下，遵照伟大领袖毛主席关于“抓革命，促生产，促工作，促战备”和“要大力协同”的指示，二机部某院和中国科学院电子所联合开展激光分离同位素的研究工作。在兄弟单位大力支持下，于1976年6月15日用脉冲二氧化碳激光器分离硫同位素实验首次获得成功。这是毛主席革命路线的伟大胜利，也是对邓小平散布的“今不如昔”谬论的有力批判。

首次试验是用脉冲二氧化碳激光器分离六氟化硫中的硫同位素。这样的试验，除了硫同位素本身在农业和医学中具有重要的应用价值外，更重要的是可以为铀同位素的分离打下基础和积累经验。二机部某院和中国科学院电子所的广大工人、领导干部和科研人员，目前正以阶级斗争为纲，认真学习毛主席的重要指示，深入批判邓小平的反革命修正主义路线，总结前一段工作经验，并且进一步研制波长连续可调的脉冲二氧化碳激光器及筹备激光分离铀同位素的实验。