

激光分离同位素

本所六室

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²⁰²Hg 作成的汞灯照射天然汞，选择性地激发了天然汞中的²⁰²Hg，使之与水蒸汽迅速反应，生成²⁰²HgO 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 D₂-H₂-O₂ 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。

由于激光具有极好的单色性、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、溴、钙、钡、钡、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，用适当的化学或物理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足够单色的激光器；
- 3) 在受激粒子能量大量转移前，能用化学或物理方法把它们分离出来。

要满足这三个基本条件，必须进行大量的基础工作。下面分别讨论一下这方面的问题。

(一)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 Å 线, $\Delta\nu_{HD} = 31.2\text{cm}^{-1}$, 最小的是 ^{69}Ga 和 ^{71}Ga 的 4033 Å 线, $\Delta\nu = 0.0006\text{cm}^{-1}$ 。其他元素的位移介于两者之间,如 Li 的 3232.6 Å 线 $\Delta\nu = 0.35\text{cm}^{-1}$; B 的 2497.7 Å 线, $\Delta\nu = 0.175\text{cm}^{-1}$; U 的 4246.3 Å 线 $\Delta\nu = 0.28\text{cm}^{-1}$ 。

分子振动谱带的同位素位移,是同位素带来的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 4000cm^{-1} 处, DF 的同一条谱带却在 2900cm^{-1} 处,位移达 1100cm^{-1} 。较大和较重的分子的同位素位移也较小,例如 $^{32}\text{SF}_6$ 和 $^{33}\text{SF}_6$ 在 939cm^{-1} 处,位移为 8cm^{-1} 而 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 在 623cm^{-1} 处,位移仅为

0.55cm^{-1} 。但是,分子振动谱带的结构往往十分复杂,容易重叠,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,一般都需要这些区域的高分辨率光谱技术。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。最近 Robinson 等人^[5,6]用可调 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 半导体激光器分析了 SF_6 分子光谱,其分辨率可达 $5 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$,比通用的光谱仪高 10^3 倍。他们不但观察到了 SF_6 分子吸收光谱的 P、Q、R 支,而且首次分辨出了转动线中的 Coriolis 分裂。这样就为他们从 SF_6 中分离 ^{34}S 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:

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

一些原子蒸汽的蒸汽压为一毛*时的多普勒线宽列入下表:

表 1 [1]

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

毛为 1 毫米汞柱真空度

由表中可看出, 仅仅对较轻和较重的原子, 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

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

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展宽, 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钍离子, 红外谱线也较窄, 同位素位移近 1cm^{-1} , 完全可以分辨^[8]。不仅如此, 最近, 在低温下从固相中进行分离的实验也已报导。^[9]

(二) 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。目前, 连续波可调频激光器件的研制进展很快, 现已覆盖的波段表示在表 2 中。

此外, 可以在一定波段选频的器件以及倍频和用受激拉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

表 2 目前调频激光器件的波长覆盖范围和分辨率(取自[10])

调频激光器的种类	波 长 可 调 范 围 (μm)							分辨率(最大) 单位: 赫 芝
染料激光器	0.32		1.2					1.3×10^8
半导体激光器	0.35					3.4		2×10^9
高频光合频光	0.216	0.38			5.5	5.8		1.5×10^5
自旋散射喇曼激光器		0.49	0.51		5.26	2	9.014	5.7×10^{10}
光参量器		0.42			4	9.6	50 238	4×10^6
差频光					3.2	5.7	70 8300	10^3
千倍频光参量混合				2	25			3×10^4
波长范围	0.2	0.4	0.8	2.5	25	1000	10000 μm	
	真空紫外	紫 外	可 见	近红外	普通红外	远红外	毫米波	

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度,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^[6]。这样就足以把对象激发到高能级或一次离解。

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. Kimmel等人^[13]提出了用受激拉曼散射(SRS)来选激一种同位素,以便随后再分离它们的设想。

当一种物质发生拉曼散射时,散射光与入射光频率之间的关系如图1所示。

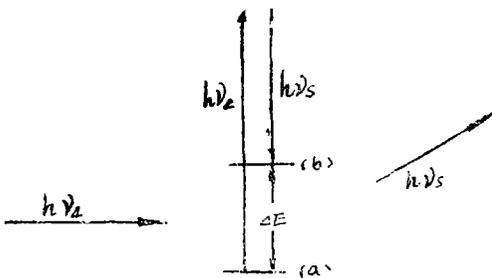


图1 散射光与入射光频率之间的关系

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

ΔE 是激发态和基态的能级差。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,通常光的拉曼散射很弱,约为入射光的 10^{-6} ,当光源是高强度的激光时,拉曼散射有时会陡然增加 10^6 倍,接近入射光强的50%,这就是受激拉曼散射。

若激光泵浦功率一定,受激拉曼散射强度 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拉曼截面, 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拉曼散射,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 $h\nu_r$ 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

为了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要满足一定的速率条件:

(1) 受激分子的化学反应速率 K_{A^*R} 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 :

$$K_{A^*R} \gg Q_{v-v}, W_T$$

一般化学反应的速率是 $< 10^{-13} \text{cm}^3/\text{秒}$, 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来满足。

此外, 加入缓冲气体, 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^[16]。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。只有偶然地, 这个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} — 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。

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予离解等方法。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]。

(一) 激光诱导选择性光化学反应

考虑化学反应

$AB + C \longrightarrow AC + B$, 其速率为 k , 当用激光激发反应物之一 AB 后,

$AB^* + C \longrightarrow AC + B$ 其速率为 k' 。大量实验结果证明, $k'/k \geq 100$ 。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 3681cm^{-1} 附近, CD_3OD 中的 OD 基团的同一振动吸收带在 2724cm^{-1} 附近。因此, 他们用输出为 3644cm^{-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 0.44eV 的能量, 超过了甲醇与溴化学反应所需的活化能 0.27eV , 使下列反应在室温下迅速进行

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{CO}$$

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 100W 的连续 HF 气体激光照射 $\text{CH}_3\text{OH} \text{---} \text{CD}_3\text{OD} \text{---} \text{Br}_2$ 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 ^[18]。1975年 M. Lamotte 等人^[19] 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 $\text{C}^{82} \text{S}^{37} \text{Cl}_2$ 和 $\text{C}^{32} \text{S}^{35} \text{Cl}_2$ 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(10^2 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。

(二) 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。

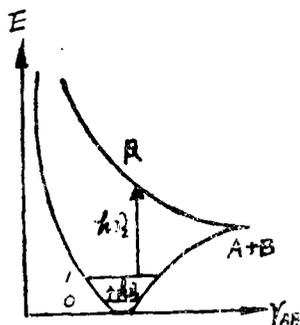


图3 两步光致离解

显然,这两种光子需满足下述条件:

$$h\nu_1 + h\nu_2 > E_d$$

$$h\nu_2 < E_d$$

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, Ambartzumian 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 Ambartzumian 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所示。

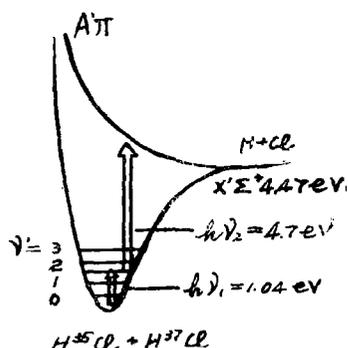
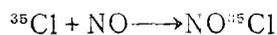
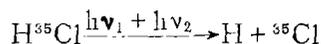


图4 HCl 的两步选择性光致离解

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 \AA 处,宽度为 200 \AA 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,通过受激拉曼散射得到 1100 \AA 的频率移动。再由原来的调频就可以得到 $\lambda_1 = 11900 \text{ \AA}$ 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 $\lambda_2 = 2650 \text{ \AA}$ 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 $\sigma_1 = 10^{-16} \text{cm}^2$, $\sigma_2 = 10^{-19} \text{cm}^2$ 。因此, 使用的两束激光强度 $I_1 = 1 \text{kw/cm}^2$, I_2 用了 10^3 和 10^5kw/cm^2 , 实验表明, 当 I_2 从 10^3 升到 10^5kw/cm^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 NH_3 中的 ^{15}N 和 ^{14}N , 1974 年 Roc-kwood 等人^[23]报告了用此法离解 BCl_3 , 分离了 $^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$ 。

Y. S. Lin^[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, 由于各种分子在高能级上都有一定数目分布(按玻尔兹曼定律), 其密度是:

$$\frac{N_{v-\nu}}{N_{v=0}} = e^{-hc\nu\nu/RT}$$

ν 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。

(三) 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 A B 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。

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 $10^7 \sim 10^{10} \text{秒}^{-1}$, 比弛豫和共

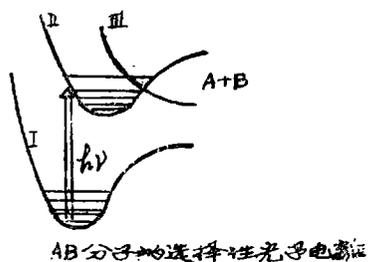
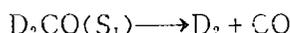
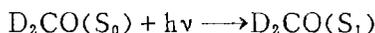


图 5 分子光致预离解过程图

振转移的几率大。

Yeung 和 Moore^[25]曾用倍频的红宝石激光器 ($\lambda = 3472 \text{\AA}$) 照射 H_2CO 和 D_2CO 的 1:1 的混合物, 由于在这个波段上 D_2CO 的吸收系数约为 1, 而 H_2CO 的约为 0.2, 照射后离解产生的混合物中 $\text{D}_2:\text{H}_2 = 6:1$ 。其反应过程如下:



在他们的实验中, 激光带宽达 3cm^{-1} , 一般是不能分辨转动谱线(它们之间一般距离为 0.5cm^{-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 Басов 等^[26]用 CO_2 激光器按此法分离了 $^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$, 1974 年 Moore 等^[27]又使 Br_2 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。

(四) 选择性两步光致电离

这个方法也是分两步进行。先以频率为 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:

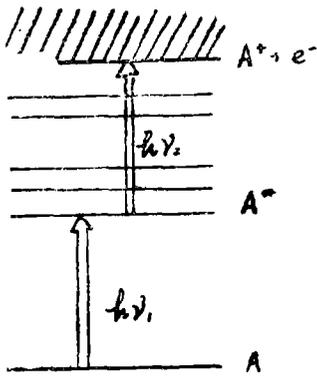


图6 两步光致电离

$$h\nu_1 + h\nu_2 > E_i$$

$$h\nu_2 < E_i$$

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($E = 8 \sim 12\text{eV}$, 相当于 $\lambda = 1400 \sim 1000 \text{\AA}$), 要求每

个光子的能量都是 $4 \sim 6\text{eV}$, 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下(图7):

他们使用铍铀合金以克服铀熔化时极强的腐蚀性。铀炉产生的铀蒸汽压为 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\AA 和 2500 W 汞灯的 $2100 \sim 3100 \text{\AA}$ 的光(用滤光器滤除波长短于 2100\AA 的光)同时照射。染料激光器的功率为 40mW , 线宽 50MHz , 汞灯给出 8 W/cm^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 V 的收集器移除, 离子流再由一个电子倍加器检测。

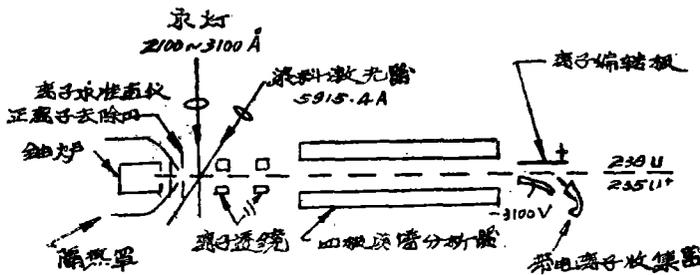


图7 Tuccio 等人分离铀同位素的实验装置示意图

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,完全选择性光电离 ^{235}U 是可能的。但是分离效率很低,被照射的 ^{235}U 中只有 10^{-8} 被电离和收集,产额约为 10^{-10} 克 ^{235}U /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。为改进提高分离效果,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 $10^{-18}\text{cm}^2 \sim 10^{-19}\text{cm}^2$, 比基态跃迁到高态的吸收截面 $10^{-9}\text{cm}^2 \sim 10^{-11}\text{cm}^2$ 小 7—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很多。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] 提出了一个改进的方法。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。

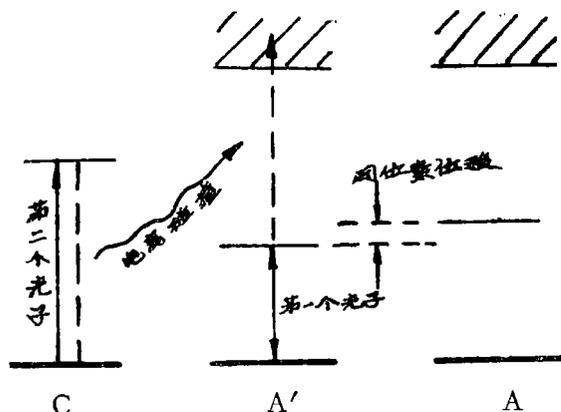


图 8 “光催化”法原理示意图

(五) 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个动量。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 W/cm^2 时，其辐射压力可达 3.4×10^4 达因/cm²，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，因此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，增快退激活。

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。

¹³⁸Ba 的 $6S 6P^1 P_1$ 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 \AA 的光(线宽 10MHz, 输出功率 50mw), 使 ¹³⁸Ba 从 $6S^2 1S_0$ 态共振跃迁到 $6S 6P^1 P_1$ 态, 从而在激光光束方向上得到共振辐射压力, 使 ¹³⁸Ba 从原子束中偏折出来, 两束原子相差 1 毫弧度。但是 ¹³⁸Ba 可能从 $6S 6P^1 P_1$ 跃迁到亚稳态 $6S 6d^1 D_2$, 这时它不能再被 5535.7 \AA 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 ¹³⁸Ba 跃迁到四能级, 然后跃迁到基态再被绿光(5535.7 \AA)激发。在这个实验中, 同位素分离速度是 10^{14} 个原子/秒, 比光致电离法分离 ²³⁵U 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。

与熵变有关的经典热力学能量是

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

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 的分离成本仅 0.4 美元/克, 比起它的现行价格, 约 1,000 美元/克, 降低了约 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研究课题,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

(六) 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含一种同位素的化合物,使其形成同分异构物,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副反应,可采取加入缓冲气体或短寿命激发态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。

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,而且具有重要的政治意义,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,

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。

文献目录

- [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] Р. В. Амбарцумян, *Лисьмо ВЖЭТФ*, 17, 91 (1973)
- [15] W. B. Tiffauy et al., *Science*, 157, 40 (1967)
- [16] C. K. Refer-Depoorter et al., *AEC-LA-5630-MS*, 1974
- [17] Я. Б. Зельдович, и. и. Собельман. *Лисьмо В ЖЭТФ*, 21(6), 368 (1975)
- [18] *Laser Focus*, № 2, 14 (1975)
- [19] M. Lamott et al., *Chem. Phys. Lett.* 30(2), 165 (1975)
- [20] R. V. Ambartzumian et al., *Appl. Opt.*, 11, 354 (1972)
- [21] Р. В. Амбарцумян, *ЖЭТФ*, 15, 237 (1972)
- [22] Р. В. Амбарцумян, *Лисьмо В ЖЭТФ*, 17, 63 (1973)
- [23] S. Rockwood et al., *VIII IQE Q-13*, 1974; *IEEE QE-10*, №9, 789 (1974)
- [24] Y. S. Liu, *Appl. Optics*, 13(11), 2505 (1974)
- [25] E. S. Yeung and C. 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*, №9, 790 (1974)
- [29] U. Brinkman et al., *Appl. Phys.*, 5(2), 109 (1974)
- [30] R. V. Ambartzumian et al., *Appl. Optics*, 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*, № 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 № 2, *Acad. Sci. USSR, Inst. Spectro., Moscow* (1972)