

激光分离同位素的原理与进展

徐葆裕 陈达明

(复旦大学物理二系)

自从第一次提出用激光进行同位素分离的新方法以来,迄今已经有十年了.由于此法具有极高的选择性和较低的能量消耗等突出优点,因而获得极其迅速的发展.到目前为止,应用激光已成功分离了氢、氧、氮、硼、碳、硅、氯、溴、硫、钠、钙、钼、钨、铷、铯、铀、钚、钍等同位素.而在上述诸同位素中,最为吸引人的是氢和铀的同位素——氘和铀²³⁵的分离,因为它与核能源的开发利用是密切相关的^[1].近年来,这方面的研究有了令人兴奋的进展.本文就激光分离同位素的基本原理、方法和最近有关进展作一扼要介绍.

一、光谱中的同位素位移效应与激光分离原理

激光分离同位素的主要依据是同位素在光谱中的位移效应.我们知道,每一个原子和分子都有它们独特的原子光谱和分子光谱.但是又由于同位素的核质量不同或核的形状和核电荷的分布不同,引起原子光谱或分子光谱中的同位素位移效应.在原子光谱中,这种位移随原子质量的增加,各种因素对它的影响程度也不一样.如图1所示,质量较小的元素(即中子数 <50),其同位素位移主要是由质量效应所引起的,而质量较大的元素(即中子数 >50),其同位素位移主要是由核体积效应所引起的^[2].

对于轻元素,同位素位移的大小由下面的关系式所决定^[3]:

$$\Delta\nu \cong \nu \frac{m \cdot \Delta M}{M^2},$$

其中 m 是电子质量, M 是核质量, ΔM 是同位素

质量差.由此可知,轻元素原子的同位素位移 $\Delta\nu$ 是比较明显的.

对于重元素,核的大小和形状则引起主要作用,其核大小的变化,对于一个 s 电子来说,可以由下式表示^[4]:

$$\Delta E_{\text{大小}} \cong \frac{2}{3} \pi |\psi(0)|^2 Z e^2 \langle r^2 \rangle,$$

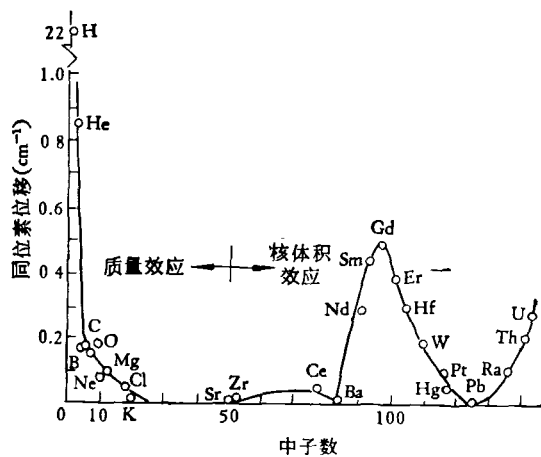


图1 原子同位素位移与中子数的关系

其中平均值 $\langle r^2 \rangle$ 是由核电荷分布计算而得到的,由于基态波函数 $|\psi(0)|^2 \propto Z$,则 $\Delta E_{\text{大小}} \propto Z^2$.因而,在重元素原子光谱中,同位素位移正比于同位素核的 $\langle r^2 \rangle$ 的差值.必须指出,体积效应与质量效应的符号是相反的.表1列出了一些元素的原子光谱的同位素位移值.

分子光谱的同位素位移效应比较复杂.一般主要考虑振动谱带的位移,分子振动谱带位移一般是由于同位素分子折合质量的差异造成的.以简单的仅有一种原子具有同位素的双原子分子(如 Cl_2 中的 Cl^{35} 和 Cl^{37})为例,分子的振动频率与折合质量 μ 的关系为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

其中 K 为特征力常数, 它只与电子云分布和核电荷有关, 与质量无关. 因此, 在双原子分子中的一种原子同位素被另一种同位素取代后的振动频率 ν_i 与取代前的分子振动频率 ν 之比为

$$\frac{\nu}{\nu_i} = \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu}}$$

对于轻同位素, 折合质量相关很大, 因此这种频率移动就很显著, 而较大的、较重的分子同位素位移就较小. 表 2 列出了一些分子的光谱参数和同位素位移^[5].

表 1 一些元素的原子光谱的同位素位移

同位素	同位素位移 $\Delta\nu$ (cm^{-1})	谱线波长 λ (\AA)	1 托蒸汽压下的温度 T_V (K)	在温度 T_V 时多普勒宽度 $\Delta\nu_D$
Li ⁶ -Li ⁷	+0.350	3232.6	996	0.026
B ¹⁰ -B ¹¹	+0.175	2497.7	2673	0.44
K ³⁹ -K ⁴¹	+0.008	7699.9	614	0.036
Cu ⁶³ -Cu ⁶⁵	+0.018	3247.5	1901	0.12
Rb ⁸⁵ -Rb ⁸⁷	+0.002	7800.2	570	0.023
Ag ¹⁰⁷ -Ag ¹⁰⁹	-0.015	3280.7	2273	0.099
Pt ¹⁹⁴ -Pt ¹⁹⁶	-0.10	2659.5	3003	0.11
Hg ²⁰⁰ -Hg ²⁰²	-0.179	2536.5	399	0.040
Hg ²⁰⁰ -Hg ²⁰⁴	-0.354	2536.5	399	0.040
U ²³⁵ -U ²³⁸	-0.280	4246.3	2500	0.055

激光分离同位素的基本原理, 就是根据上述同位素在原子光谱或分子光谱中反映出来的微小差别, 即同位素位移效应. 利用激光所具有的高度单色性、很高的光强以及波长连续可调的特性, 选择性地激发同位素混合物中的某一种同位素, 而不激发另外其他的同位素. 由于受激的同位素分子(或原子)在物理和化学性

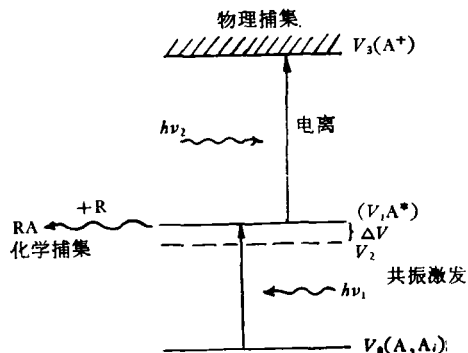


图 2 激光分离同位素的过程示意图

物理

质上差别较大, 故再采用适当的物理或化学过程, 便能使它们完全地分离开来. 我们用图 2 进一步说明激光分离同位素的基本原理和一般过程. 同位素原子 A 和 A_i 的基态能级同是 V_0 , 它们的激发态分别为 V_1 和 V_2 , 它们的差值 $\Delta V = V_1 - V_2$, 即表现为光谱中的同位素位移. 当我们选用能量为 $h\nu_1 = V_1 - V_0$ 的激光照射同位素混合物时, 则同位素 A 被选择性激发. 从基态跃迁到激发态后, 成为受激原子 A^* , 而其他同位素 A_i 不受到激发, 仍然留在基态. 此时, 受激的 A^* 可能相当显著地改变原来某些物理和化学性质, 如化学反应性的增加、电离能和离解能的降低等(如图 3 所示). 所以我们可以选用合适的第二个激光, 再使 A^* 受激电离而被收集, 或者选用合适的捕集剂 R , 与 A^* 发生化学反应生成 A^*R 而被捕集.

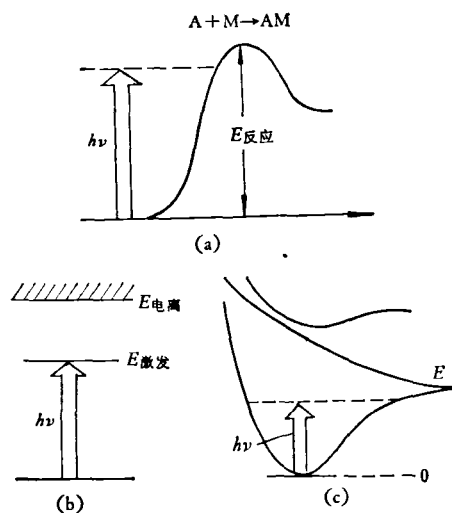
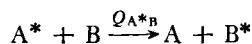


图 3 激发态原子(或分子)的性质

(a) 反应性增加; (b) 电离能降低; (c) 离解能降低

任何事物都存在对立统一的过程, 在实现选择性激发过程的同时, 还存在非选择性的去激过程. 一般来讲, 主要有两种能量转移过程造成的选择性损失. 一是受激能量的共振转移 ($V-V$ 转移). 当受激同位素(设为 A^*)与另一种未受激同位素粒子(设为 B)碰撞时, 就会发生能量的共振转移, 其速率设为 Q_{A^*B} ,



由于同位素能级相近, 因此共振转移截面很大,

表2 一些分子的光谱参数和同位素位移

分子	沸点 $T_0(K)$	转动常数 $B_0(cm^{-1})$	点群	基本振动频率					
				ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
$B^{10}Cl_3$	285	0.106	D_{3h}		480	994	243		
$B^{11}Cl_3$					462	985	243		
$N^{14}H_3$	240	9.94	C_{3v}	3337	950	3444	1628		
$N^{15}H_3$				3335	926		1625		
$O^{16}H_2$	373	14.51	C_{2v}	3657	1595	3756			
$O^{17}H_2$				3653		3748			
$O^{18}H_2$				3650	3742				
$Si^{28}F_4$	100	0.141	T_d			1031	289		
$Si^{29}F_4$					1023	338			
$Si^{30}F_4$					1014	368			
$S^{32}F_6$	209	0.091	O_h	769	639	947	615	522	344
$S^{34}F_6$				775	644	930	612	524	363
$S^{36}F_6$						914	608		
$Ti^{46}Cl_3^*$	409	0.037	T_d			(+7.6)			
$Ti^{47}Cl_3^*$						(+3.9)			
$Ti^{48}Cl_3^*$				386	120	498.5	131		
$Ti^{49}Cl_3^*$						(-3.9)			
$Ti^{50}Cl_3^*$						(-7.6)			
$U^{235}F_6$				329	0.056	O_h			+0.55
$U^{238}F_6$	668	532	623				186	202	144

能量转移速度很快. 这种转移一般在碰撞 10 次以后就会大量发生, 使受激分子 (或原子) 的选择性受到严重的损失. 同样的道理, 在电离的过程中, 也会发生共振电荷转移, 使选择性遭受损失. 二是激发态的弛豫和热激励 (V-T 转移). 在碰撞中, 受激分子很快就会弛豫到基态. 在振动激发的情况下, 这种弛豫具有非辐射的特性. 结果导致混合物整体被加热到一定温度 T , 使混合物中各种同位素分子都以同样的几率 (按玻耳兹曼分布) 被热激励到激发态, 因而也造成选择性的损失 (见图 4). 一般在进行 100 次碰撞后才会有少量的这种 V-T 转移发生. 在经过 1000 次以上的碰撞后就会完全变成整体加热. 因此, 为了保持受激分子在分离之前选择性不受到损失, 必须满足下列速率条件^[6]:

$$K_{A^*R} \text{ 或 } S_{A^*} \gg Q_{A^*B}, W_T.$$

这里 K_{A^*R} 表示受激分子 (或原子) 与化学试剂 R 发生化学反应的速率, S_{A^*} 表示受激分子 (或原子) 发生离解或电离的速率, Q_{A^*B} 为 V-V 转

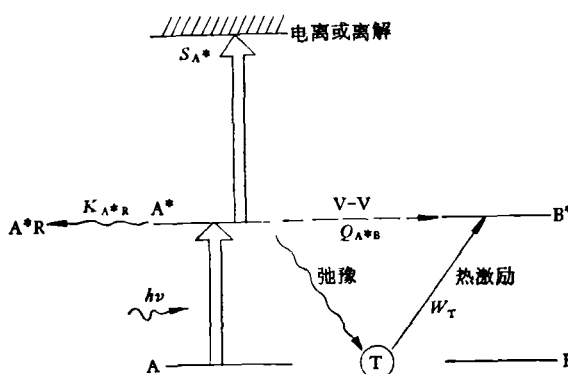


图4 受激态原子 (或分子) 的能量转移

移速率, W_T 为热激励速率.

综上所述, 要实现激光分离同位素, 需要满足三个基本要求:

- (1) 有可被利用的原子或分子光谱的同位素位移.
- (2) 有与被分离同位素频率相匹配的合适的激光器.
- (3) 有合适的物理或化学方法把受激的同位素在能量大量转移之前就分离开来.

二、激光分离同位素的方法与进展

目前用来实现激光分离同位素的具体方法很多。归结起来，主要有三种类型：一种是利用激光选择性激发某一种同位素后引起的物理效应的光电离法。如二步光电离法、光压偏转法等，它适用于原子体系。第二种是利用激光选择性激发某一种同位素后引起的化学反应的光化学法。如激光诱导化学反应法、单光子预离解法等，它适用于分子体系。第三种是利用激光选择性激发后引起的光分解作用的光分解法。如双光子离解法、多光子解离法等，它适用于多原子分子体系。这些方法在以前的有关文章中已有介绍^[7]。下面结合最近有关进展作一扼要说明。

1. 光电离法

此法研究得较多的是铀原子体系。由于 U^{238} 和 U^{235} 原子存在明显的同位素光谱位移（见图5），因而可以用频率 ν_1 的激光选择性激发 U^{235} 同位素，而其余同位素仍处于基态。再用第二个强的光 $h\nu_2$ （不一定严格单色）使受激的 U^{235} 进一步电离，最后用电场或磁场将受激同位素分开。

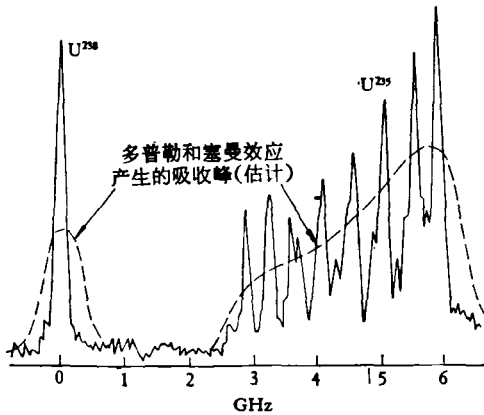


图5 U^{235} 和 U^{238} 同位素位移效应

美国利弗莫尔实验室用二步光电离法实现了 U^{235} 的分离，其分离系数接近100，并获得毫克级的浓缩铀^[8]。但是，这种方法存在如下的

问题：一是受激原子的光电离截面很小，大约为 10^{-18} — 10^{-19} cm^2 ，比起从基态跃迁到激发态的吸收截面小7—10个数量级；二是双光子吸收截面很大，因而所有铀同位素都可能产生双光子吸收而电离。这就严重影响了同位素的选择性。为了改善这种情况，已经发展三步光电离、自动电离以及用强红外场进行离解等过程，如图6所示。

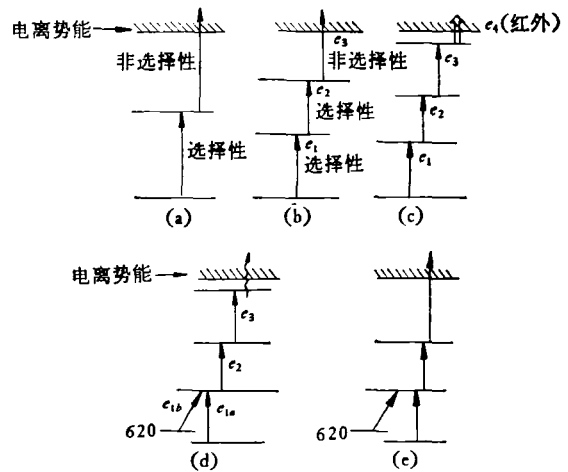


图6 原子级激光同位素分离的五种过程

(a) 二步；(b) 三步；(c) 三步+红外；
(d) 三步+电子碰撞；(e) 三步到自动电离

最近，美国杰西核子-艾夫柯同位素公司已经研制成功一套原子体系激光同位素分离技术装置^[9,10]。这套装置的构造如图7所示。激光器是由激光系统1和激光系统2所组成。前者是用于选择性激发过程，因而必须具有准确调频和选择脉冲时间的装置，经准直的激光 e_1 从窗口射入真空系统；后者是用来电离被激发的 U^{235} 原子，因而对激光束 e_2 要求就不那么高；若采用三步光电离，则再引入激光系统3。真空室是由铀原子蒸气源和电磁分离器所组成。真空室外面的圆圈是用于产生与激光束相平行的100—200 G的磁场，用于分离被激发的 U^{235} 正离子。据称，这套装置在 10^{13} 个原子/ cm^3 密度下可以生产6%的浓缩铀。但不适用于生产高浓缩铀，因而有利于防止核扩散，有利于改善轻水堆的经济性和核燃料的来源。可望在1981年中获得商品。

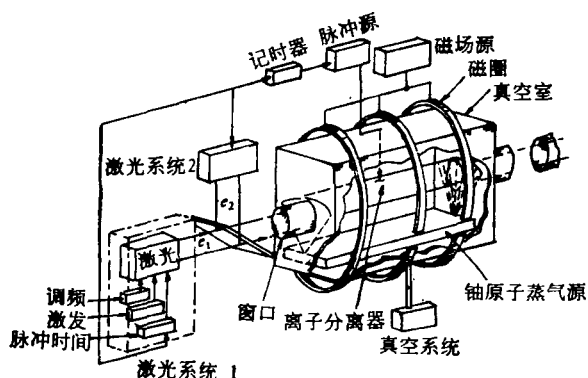


图7 JNAI 原子级激光同位素分离装置

2. 光化学法

以简单的化学反应 $AB + C \rightarrow AC + B$ 为例, 它的反应速度正比于 $e^{-E_a/RT}$, 其中 E_a 是反应所需的活化能, R 是气体常数。一般认为, 若激光使 AB 分子振动受激, 则此时化学反应的影响是使活化能 E_a 降低到 $E_a - \Delta E$ (ΔE 即为吸收的激光光子能量 $h\nu$), 因此振动受激分子参加化学反应的速度比未受激分子增加 $e^{\Delta E/RT}$ 。许多实验结果表明, 这两种反应速度之比大于 100 倍以上。

但是, 在进行选择性激光诱导化学反应时, 往往共振能量转移和弛豫过程造成选择性的损失。特别是用连续波的二氧化碳激光诱导化学反应时, 共振能量交换与整体加热已成为严重的问题。为了改善这种状况, 最近发展了一种 V-T 去激活新技术。其主要原理是: 假设 AC 和 BC 为具有振动能级 $V = 0, 1, 2, \dots$ 的分子的二种同位素, 激光将 AC 从 $V = 0$ 激发至 $V = 1$, 在激光照射 AC + BC 混合物时, 加入反应剂 X_1 和稀释剂 M_0 的混合物。若稀释剂浓度足够大, 以至总的 V-T 去激活速率比 V-V 同位素之间能量交换快得多, 结果 AC ($V = 1$) 与 BC ($V = 1$) 比率就大。如果受激的 AC 分子与 X_1 作用的速度不同于热速率, 那就有可能获得同位素浓集。实际上是牺牲一部分受激分子的办法增加 V-T 过程、减少 V-V 过程, 以提高同位素的选择性过程。莫林 (Molin) 等人^[41]已经把这种技术用于激光诱导 CH_3F 与 Br 原子反应中, 获得了较好的同位素浓集。当 CO_2 激光

激发 $C^{13}H_3F_3$ 分子时, 得到的选择性是 2.5; 当 CO_2 激光激发 $C^{12}H_3F$ 分子时, 得到的选择性是 1.4。Hsu 等人^[42]用同样的技术选择性激发 CH_2D_2 与 Cl 原子的反应, 使氘的富集度高达 72%。

一般认为, 由于在液相体系中, 分子密度大, 能量传递极为迅速, 要实现选择性的激发是困难的。但是最近美国洛斯阿拉莫斯实验室德波特 (Depoorter) 等人^[43]首次报道了在液相体系中用激光分离了氧同位素。他们用 455 nm 和 448 nm 波长的染料激光照射含有 UO_2F_2 , HF, H_2O 和大量过剩的 CH_3OH 溶液, 选择性引发了氧化还原过程, 从而使 O^{18} 获得了浓集。

3. 光分解法

在强红外激光场的作用下, 若分子的振动键与激光频率相匹配, 则这种分子可以吸收多个光子, 跃迁到高能态, 并发生非碰撞的不可逆的化学分解, 从而获得选择性很高的分离。这种方法比较简单、经济, 效率也很高, 是有希望用于工业生产的激光分离同位素方法。这种方法用于研究 SF_6 , BCl_3 体系已经有详细的报道。下面仅介绍与核能源开发利用有关的氙和铀²³⁵分离的进展情况。

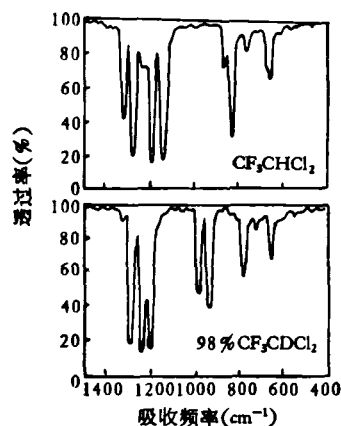


图8 CF_3CHCl_2 和 CF_3CDCl_2 (98%) 气体的吸收光谱比较

美国利弗莫尔实验室马林 (Marling) 等人^[44], 经过长期探索, 找到一种叫做氟里昂-123 (CF_3CHCl_2) 的气体, 其含氙的 CF_3CDCl_2 在 944 cm^{-1} 和 986 cm^{-1} 有两个强的特征吸收峰 (见图

8),而含氢的 CF_3CHCl_2 在这个波长范围内部却是透明的. 他们用能量为 5 J、半宽度 FWHM 为 5—10 ns 的 $10.6\ \mu$ 和 $10.2\ \mu$ 的 TEACO_2 激光照射 0.5 托氟里昂-123 气体,有效解离了含氙的氟里昂-123 气体,其单级分离系数达 1400. 试验表明,在 100 托气体(接近工业生产气体压力),分离系数仍然达到 1200. 据估计,这种方法分离一个氙原子只需要 0.6 keV,而现有的硫化氢-水双温交换法生产一个氙原子却需要 2.7 keV. 因而用这个体系进行红外多光子解离氙是很有希望的. 中国科学院上海有机化学研究所和复旦大学等单位对这个体系的研究也已获得成功.

最近,美国联合化学公司光物理部哈特福德(Hartford)等人^[15]又报道了用红外多光子解离三氟甲烷(CF_3H)气体,获得更高的分离系数. 他们用脉宽为 150 ns,聚焦的能量密度为 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的 TEACO_2 激光照射 CF_3H 和 CF_3D 混合物,结果 CF_3D 离解成 CF_2 和振动激发态 DF ,而 CF_3H 却不受影响,最高浓集系数接近 10000,这是迄今为止激光分离同位素达到最高的浓集系数.

关于具有重要战略意义的铀²³⁵的分离,除了原子体系外,在分子体系方面也进行了广泛的研究. 最近有些研究工作陆续解密后公开发表. 如 J. Tice 等人已经用 CF_4 激光器输出的 $16\ \mu$ 的激光进行 UF_6 多光子解离实验^[16]. 她们用一个 TEA CO_2 激光器 ($0.7\text{J}, 1077\text{cm}^{-1}$) 与一个 CF_4 激光器产生的两束激光,分别从两边聚焦于反应池中,结果发现,在低的 CF_4 激光能量 ($<5\text{mJ}$) 下,其 UF_6 的光致解离产额可以提高 10—100 倍. 又如美国西北大学米勒(Miller)等人报道了用红外多光子解离铀的六甲氧基化合物 $[\text{U}(\text{OCH}_3)_6]$, 获得 U^{235} 的浓集. 其单级浓集系数比现有的气体扩散法提高十倍左右^[17]. 此外,还有美国埃克森公司实验室的 D. M. Cox 等人^[18,19]用红外多光子解离挥发性的铀酰化合物也获得了铀同位素的选择性激发过程. 他们所用的化合物是一种叫六氟乙酰丙酮·四氢咪喃铀酰络合物 $[\text{UO}_2(\text{hfacac})_2 \cdot \text{THF}]$. 它是含

物理

有 44 个原子和 126 个振动模的大分子,而且发现这种大分子振动弛豫时间只有 10^{-9}sec ,比 UF_6 分子的振动弛豫时间 10^{-12}sec 大三个数量级. 这对选择性激发过程是有利的. 他们用能量密度为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 P(4) 跃迁的激光进行光致解离,铀²³⁵的同位素选择性达到 1.25.

由此可见,红外多光子解离法用于核能同位素分离方面是很有效的,因而引起人们的极大重视. 这方面研究的进展,有可能对核能开发利用方面产生巨大的影响.

为什么红外多光子解离如此有效呢? 它的机理是怎样的呢? 总的说来,在多原子分子中,存在大量的振动跃迁(在吸收了几个红外光子后,这种跃迁数目更是急剧增加)是造成易于吸收大量光子而达到分解极限的一个主要原因. 对于简单的(二原子或三原子)分子而言,由于其可能的振动转动数目是有限的,因而就没有多光子吸收现象. 一般认为,在较低振动能级的非谐性补偿问题中,可以用功率加宽和振-转态之间能量扩展来解释. 在较高的振动能级,则用“准连续态”过程加以说明(如图 9 所示). 因此,当多原子分子吸收三四个光子跃迁到高能态而进入准连续态,即可以连续吸收几十个红外光子,直至贮存的能量足于发生解离. 应该指出,这些解释仍然是初步的,有待进一步的

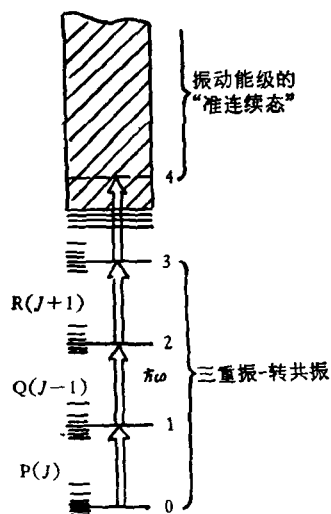


图 9 多光子吸收过程示意图

探讨和完善。

三、结束语

综上所述,激光分离同位素在原理上是比较清楚的,在技术上也是可行的,并且能适用于多种同位素的分离,特别对于那些难于用现有方法满意地进行分离的同位素(如丰度不大的同位素和超铀元素)以及用现有的方法生产成本昂贵的核能同位素(如氘和铀²³⁵、钚²³⁹等),无疑是很有好处的,因而引起人们的极大重视。随着人类对能源的需求量日益增加,核能源越来越显得重要了,因而寻找一条经济廉价获取核能同位素的新途径,无疑是很有现实意义的。

另外,激光分离同位素的研究也将大大促进光子与物质相互作用的研究。激光与物质相互作用所产生的选择性光物理与光化学过程有可能在其它方面(如原子和分子的鉴定,光生物化学等)找到更多的实际应用。尽管激光分离同位素仍然有不少技术问题尚待解决,而且大规模的激光分离过程是与激光技术发展的现状密切相关。但是可以相信,随着激光技术、激光光谱学、激光化学的发展,激光分离同位素将会飞速向前,并将对核能源的开发利用和有关基础科学的发展产生深远的影响。

参 考 文 献

- [1] V. S. Letokhov, *Nature*, **277**(1979), 605
- [2] Ann, N. Y. Third Conference on the Laser, 1976.
- [3] C. B. Moore. Chemical and Biochemical Application of Laser, **III**(1977).
- [4] Stephen F. Jacobs et al., *Laser Photochemistry, Tunable Lasers and Other Topics*, 1976.
- [5] Rolf, W. F. Gross, *Optical Engineering*, **13-6** (1974), 506.
- [6] V. S. Letokhov, *Science*, **180**(1973), 451.
- [7] 徐积仁, *物理*, **8-2**(1979), 97.
- [8] E. A. Penehart et al., *Appl. Phys. Lett.*, **28-3** (1976), 131.
- [9] G. Sargent Janes et al., *AIChE*, **73-169** (1979), 62.
- [10] *Nuclear Engineering International*, **24-286** (1979), 10.
- [11] Yu, N. Molin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **56** (1978), 557.
- [12] D. S. Y. Hsu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33-11** (1978), 915.
- [13] F. L. Depoorter et al., *Chem. Phys. Lett.*, **61** (1979), 605.
- [14] J. B. Marling et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34-7** (1979), 439.
- [15] A. Hartford et al., *Laser Focus*, **15-7** (1979), 28.
- [16] J. Ties et al., *Opt. Commun.*, **27-3** (1978), 385.
- [17] S. S. Miller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101-4** (1979), 1036.
- [18] D. M. Cox et al., *Science*, **205-27**(1979), 309.
- [19] A. Kaldor et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101-16** (1979), 4465.

强磁场及其在固体物理中的应用

杨 伏 明

(中国科学院物理研究所)

一、强磁场的意义

磁场是决定物质状态的最基本的物理量之一。随着研究对象和内容的不同,对磁场的要求也不相同。对于所观测的量与磁场成线性关系或者所观测的现象在很低的磁场下即已达到

饱和,而在饱和以后现象即不起多大变化的情形,加上普通的磁场(如数千或者1万高斯)也就够了。但是,对于许多研究对象和内容来说,则需要用强磁场。

强磁场是指3万高斯以上的磁场,100万高斯以上的磁场叫做超强磁场。强磁场是一种极端实验条件。极端条件下的物性研究不但能