

## 分子法激光分离同位素中的 物理化学气体动力学研究

严海星

(中国科学院力学研究所)

**主题词** 物理化学气体动力学; 激光同位素分离; 凝聚; 范德华分子; 激光光谱

尽管激光分离同位素(LIS)才出现十几年,但由于其突出优点,受到世界各国的重视,发展极快<sup>[1]</sup>。其中有大量课题与力学紧密相关,但迄未见到从这两个乍看起来关系不大的学术领域的结合上作出的总结和评述。本文希望填补这一空白。

**1. 激光同位素分离** 从天然矿物或人工产物中将对人类用处较大的同位素分离出来,对于国民经济和军事应用十分重要。例如,天然矿物中铀 235 的含量只有约 0.7%;而世界上绝大多数核电站要用约 3% 的浓缩铀作燃料。个别国家,如加拿大,采用重水(作减缓剂)反应堆,可以直接使用天然铀作燃料,但需要分离氢同位素。军用的浓缩铀中,铀 235 达 90% 以上。人类解决能源需求的根本出路是利用可控热核反应。海水中所含的重氢达  $2 \times 10^{13}$  吨,释放出的能量可供人类使用 200 亿年以上。但天然水中含氘小于 1/5000,同位素浓缩的重要性,显而易见。同位素分离技术还用来生产其它有用的放射性同位素和处理核废料。先进的分离技术,大大降低成本,会使同位素的应用范围大为扩大。

40 多年来对铀的同位素分离作了深入的研究<sup>[2]</sup>。主要的分离技术是气体扩散法、气体离心法和激光法。现有的浓缩铀生产能力,大部分是扩散法。美国、西欧、日本等都花费巨资研究离心法,并已初步发展成生产能力。扩散法和离心法均以铀 235 和铀 238 的六氟化物的微小质量差别为基础,分离系数很低,分别约为 1.004 和 1.2,生产浓缩铀需多级串联。与扩散法相比,离心法的能耗大大降低(为扩散法的 1/10 以下),但设备投资相差不多,生产成本只在采用技术复杂的大型离心机的条件下,才能与已有的扩散法工厂相比拟。

由 1 克铀 235 与 140 克铀 238 的混合焓算出,从天然矿物中分离出 1 克燃料级的浓缩铀,只需耗能 70 焦耳。扩散法的能耗却是此理论极限的  $10^7$  倍!激光问世后,它的高度单色性,高能量密度和波长可以精确、连续调谐等特性,使实现同位素的选择性激发成为可能。从而使分离效能可按数量级提高,只需一级最多几级就可以实现所需的浓缩。根据美国能源部能源咨询委员会最近的一份报告,激光法的设备投资为扩散法的 1/6 至 1/10,能耗为 1/10 至 1/40,生产成本为 1/6 至 1/9。激光法除了有明显的经济效益,可以与扩散法、离

心法相竞争以外，还可以作为它们的补充。因为，扩散法和离心法都只能利用矿物的60%，即铀235的含量在贫料(不能进一步浓缩的“废料”)中仍达0.25%，而在激光法的贫料中低于0.1%，从而可节省供料的25%，实现资源更充分的利用。正因为如此，世界各主要国家都长期、大量投资发展 LIS，有关的研究领域已成为当今世界科学技术的一个重要前沿。有人将正在兴起的新技术革命的主要内容归结成八大方面<sup>[17]</sup>，LIS 就涉及其中激光技术和新能源技术两个方面。

LIS 依据的是光谱的同位素位移，即不同同位素的原子或分子的某些光谱线有微小的频率差别。原子光谱的同位素位移可归结为核质量效应和核体积效应(图1)<sup>[18]</sup>。轻原子的同位素位移，贡献主要来自核质量效应。例如，对类氢原子，同位素位移

$$\Delta\nu \approx \nu \frac{m\Delta M}{M^2} \quad (1)$$

其中  $\nu$  是核质量为  $M$  的原子的谱线频率， $m$  为电子质量， $\Delta M$  为核质量差。对氢的  $H_\alpha$  线 ( $\lambda = 6562.8 \text{ \AA}$ ， $\nu = 15253 \text{ cm}^{-1}$ )，氢和氘的谱线位移为  $\Delta\lambda = 1.77 \text{ \AA}$  ( $\Delta\nu = 4.12 \text{ cm}^{-1}$ )。而  $^{39}\text{K}$  和  $^{41}\text{K}$  的位移只有  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ 。对较重原子，核质量效应可以忽略，主要贡献来自核体积效应。由于中子数不同，原子核的大小和核内电荷分布略有不同，从而微小地改变了外层电子的能级。如 s 电子能级的核体积效应  $\delta E$  由 Racah 公式描述。 $\delta E$  不仅取决于核电荷数和核半径，而且与外层电子壳层的构形和质子电荷在核内的分布等因素有关<sup>[18]</sup>。核体积效应随核电荷和核半径的增加而加大，与核质量效应正好相反。另外，核自旋和核磁矩取决于核内质子及中子的数目，核四极矩是由核壳层中不成对的质子及核的非球对称性所造成。而不为零的核磁矩及核四极矩与电子壳层相互作用，产生电子能级的超精细分裂。再加上这些相互作用改变了选择定则，造成不同同位素原子光谱的超精细结构的不同。例如，铀 235 有奇数个中子，核自旋  $I = 7/2$ ，有非零的核磁矩和核四极矩，基态能级分裂成八个子能级，使光谱明显复杂化。

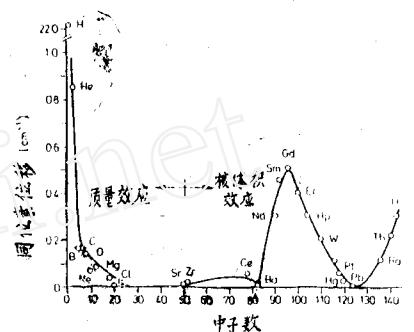


图1 原子光谱的同位素位移

大多数分子的光谱是复杂的。同位素对振动光谱的影响最大。对只有一个振型的双原子分子，其中一个原子的核质量  $M_1$  改变  $\Delta M$  后的同位素位移

$$\Delta\nu = \nu \left( \frac{\Delta M}{2M_1} \right) \left( \frac{\mu}{M_1} \right) \quad (2)$$

其中  $\mu$  为折合质量。显然，较轻分子的同位素位移较大。多原子分子有多个振型，核通常参加几个振型的振动，其同位素位移分布于几个振型。按 Redlich-Teller 法则，不同振型的同位素位移彼此不独立。如我们感兴趣的  $(i)XY_6$  型分子， $\nu_3$  和  $\nu_4$  振型的同位素位移遵从

$$\frac{\omega_3^{(i)}}{\omega_3} = \frac{\omega_4^{(i)}}{\omega_4} = \left( \frac{M_x}{M_x^{(i)}} \right) \left( \frac{M^{(i)}}{M} \right)^{1/2} \quad (3)$$

其中  $M_x$  和  $M$  分别为中心原子和整个分子的质量。中心原子不参加其它振型的振动，因此其它振型没有同位素位移。实验测得  $\Delta\omega_3(^{32}\text{SF}_6 - ^{34}\text{SF}_6) = 17.4 \text{ cm}^{-1}$ ，而  $^{235}\text{UF}_6$  与  $^{238}\text{UF}_6$  的  $\Delta\omega_3$  只有  $0.65 \text{ cm}^{-1}$ 。不同的同位素分子有稍不同的转动常数，从而有不同的振-转跃迁频

率，产生附加的同位素位移；但球陀螺分子如 $(^i)XY_6$ ， $(^i)XY_4$ ，不存在此效应。更重要的，振动跃迁有丰富的转动结构，在室温下，其宽度常常超过振动的同位素位移，造成不同同位素分子的振动谱带的重叠，无法实现选择性激发。与原子光谱不同，核自旋在分子光谱中造成的超精细分裂非常少。这是由于核磁矩比分子的电子磁矩小得多(1/2000)。核自旋主要影响光谱的选择定则和转动能级的集居数分布。

1GW 核电站的重水反应堆需 800 吨  $D_2O$ ，按现有方法生产成本为 1 亿美元，占总投资的 15—20%<sup>[11]</sup>。因此加拿大一直致力于分子法激光分离氢同位素，并在作工业规模实验<sup>[12]</sup>。有人在致力于重金属的分子法 LIS，因为用中子吸收截面小的重金属作反应堆中核燃料的包覆材料，可大幅度减少铀的消耗<sup>[19]</sup>。将反应堆生产出的某些贵金属用激光来“提纯”，去掉对人体有害的放射性和去掉合成原料气中痕量有害气体等，也都是有意义的工作<sup>[20,21]</sup>。但经济效益最大、因而人们最为关注的还是铀的激光同位素分离。这一方面是由于作为核电站燃料的浓缩铀需求量很大。另一方面轻同位素的相对质量差  $\Delta M/M$  比重同位素的大得多，因而采用常规方法生产要相对地容易些。如生产一个 D 原子的成本为生产一个  $^{235}U$  的 1/1000。对于重同位素，用激光进行选择性的优势比较容易显示出来。

**2. 激光分离铀同位素的原子法和分子法** 基于纯金属高温蒸气的原子蒸气法(AVLIS)和基于分子气体的分子法(MLIS)是激光分离铀同位素的两种技术路线。原子法的原理见图 2。将矿物中的铀提炼成纯金属，在气化器中蒸发成约 2600°K 的高温蒸气。蒸气实际上形成了原子束。用激光照射使其中的  $^{235}U$  电离，再用电场或磁场将离子与仍保持中性的  $^{238}U$  原子分开。一个铀原子达到自电离能级，需要吸收三个可见光子的能量。需要在铀原子的几十万条光谱线中选出最佳组合，使吸收截面、电离截面最大。国外选用铜蒸气激光泵浦的染料激光器作为 AVLIS 的光源，因为铜蒸气激光的电效率较高，能产生适当波长的泵浦光，且有相当高的重复频率。

从目前发展看，原子法的最大优势在于满足要求的激光器比较成熟。美国已发展了工业规模的 AVLIS 激光系统<sup>[10]</sup>。其固有困难是高温铀金属蒸气有极强的腐蚀性；要求气体非常稀薄（比分子法低三个量级）带来的低产率和充分利用光子的困难；光谱的超精细结构带来的麻烦<sup>[18]</sup>；高温带来的热集居<sup>[10]</sup>；供料取料的技术困难等。原子法虽也可用于其它个别体系如军事上重要的钚的浓缩，但使用范围有限，因为许多元素的原子光谱同位素位移极小（图 1）。

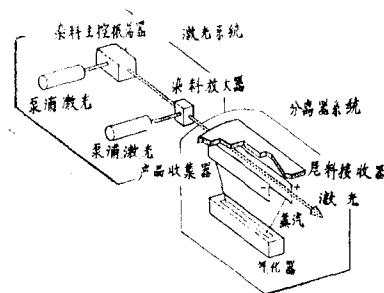


图2 原子法激光分离铀同位素原理示意图

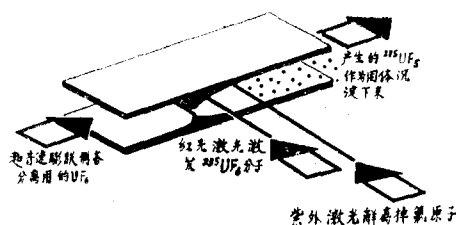


图3 分子法激光分离铀同位素原理示意图

分子法的原理见图 3。将气相的  $UF_6$  与惰性载气（He, Ar 或  $N_2$  等）混合、压缩后，

经超音速喷管膨胀致冷，同时用精密调谐的  $16\ \mu$  激光器选择性地激发  $^{235}\text{UF}_6$ ，再用另一束激光将激发态的  $^{235}\text{UF}_6$  解离，产物  $^{235}\text{UF}_6$  是粉状固体，可较容易地与气流分开。由于  $\text{UF}_6$  的同位素位移甚小，加上  $^{238}\text{UF}_6$  的转动谱线的干扰，要实现选择性激发，必须将  $16\ \mu$  激光器精确对准  $^{235}\text{UF}_6$  的谱线，并且波长抖动非常小（均应在  $0.02\text{cm}^{-1}$  以下），同时线宽不要太大也不能太小（ $\leq 0.05\text{cm}^{-1}$ ），脉宽不太大（约  $10^{-2}\mu\text{s}$ ），重复频率尽可能高（ $\geq 10^3\text{Hz}$ ）。当然，还应有满意的电效率和使用寿命，这显然是艰巨的任务。采用高气压电激励  $\text{CO}_2$  激光实现频率连续可调，再用仲氢池将波长频移至  $16\ \mu$  波段是一种可能的方案。第二束激光可采用紫外激光（如效率较高的准分子激光），或采用强  $\text{CO}_2$  激光进行多光子解离。

与原子法相比，分子法当前的最大劣势是精调  $16\ \mu$  激光器尚不够成熟。但近年来这方面已取得较大进展。分子法所处理的  $\text{UF}_6$  是扩散法和离心法中所采用的，已有现成设备和经验。超音速气流技术可使分子法的优势充分发挥，实现级联和连续生产比较容易。将小规模实验放大成生产装置遇到的困难也会少得多，而且分子法的技术可广泛用于其它元素，因为寻找某种元素的适宜进行 MLIS 的分子有非常大的选择余地。

美国曾平行地发展分子法和原子法，分别部署在洛斯·阿拉莫斯国家实验室和劳伦斯·利弗莫尔国家实验室，投资强度不相上下。到1982财政年度，总投资约3亿美元。为对此二法作出选择，能源部成立了专门的研究小组。经7个月的论证，该小组认为还没有充分的科学、技术或经济性依据选定一种方法作工程发展。但由于浓缩铀市场不景气，美国总审计局要削减先进同位素分离方法在1983年的研究经费，不可能继续同时支持两种方法进行扩大试验。当时原子法进度较快，成功地按计划进行了联机运行；而分子法未能实现原定计划，主要是  $16\ \mu$  激光器拖了后腿。在这样的情况下能源部决定选择原子法进行扩大试验<sup>1)</sup>。尽管如此，法国和日本等仍在平行地发展原子法和分子法；西德和苏联等则侧重发展分子法，并未受到美国决定的影响。历史上，一开始选定的技术路线，后来被其它方案所取代，不乏先例。客观地讲，现在对铀 LIS 的原子法和分子法作出最终判断，为时尚早。

**3. MLIS 中的超音速气流** 虽然 AVLIS 中也利用了原子束技术，其中也可能有一些与气动有关的问题需要研究；但在分子法中超音速气流的研究更为重要。从本质上说，MLIS 的装置是一个气动装置（图4），用激光对超音速气流进行“加工”来实现对感兴趣的同位素的浓缩。 $\text{UF}_6$  有15个振型，振动基频在  $144$  到  $668\text{cm}^{-1}$  之间。在室温下，振动-转动激发态有明显的热集居（图5），振-转基态的集居数只占总数的0.4%；但随温度的下降，基态集居

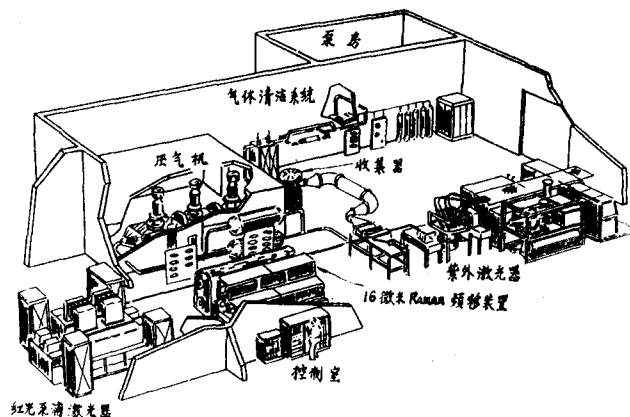


图4 一种设想中的分子法激光同位素分离生产装置

1) 1985年11月30日《人民日报》和1985年12月1日《科学报》载：继美国、联邦德国、日本之后，我国成功地实现了原子法激光分离铀同位素的原理性实验，主要技术指标达到了美国、西德、日本同类工作的水平。——编者

数迅速增加(图6)<sup>1</sup>。激发态的热集居使得室温下UF<sub>6</sub>的光谱呈很宽(约20cm<sup>-1</sup>, 见图7)的带状。微小的同位素位移被掩盖在宽的谱带中, 无法实现激光的选择性激发。降低温度可以使谱的Doppler加宽变小, 更重要的是可以使气体的转动温度和振动温度降低, 基态集居数大大增加, 将复杂的带状光谱简化成间隔明显、数量有限的线状光谱, 使选择性激发成为可能(图8)。由于UF<sub>6</sub>在低温下的饱和蒸气压极低(在160°K下约10<sup>-6</sup>托)<sup>221</sup>, 采

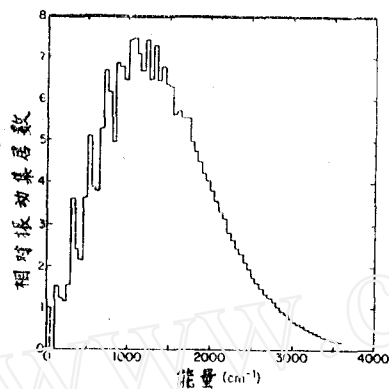


图5 室温下UF<sub>6</sub>的振动集居数分布

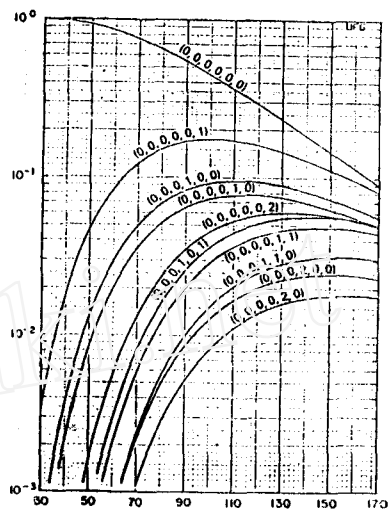


图6 UF<sub>6</sub>的十个最低振动能级的集居分数随温度(°K)的变化

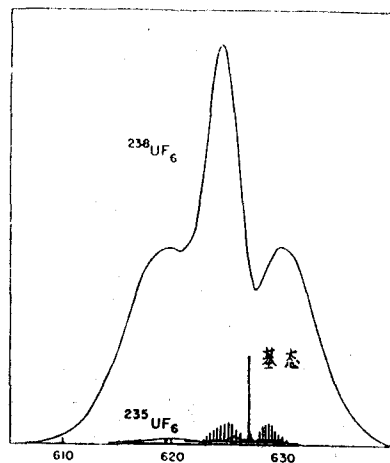


图7 室温下<sup>238</sup>UF<sub>6</sub>和<sup>235</sup>UF<sub>6</sub>的ν<sub>3</sub>谱带及全部粒子处于基态时ν<sub>3</sub>的PQR支结构(以cm<sup>-1</sup>为单位)

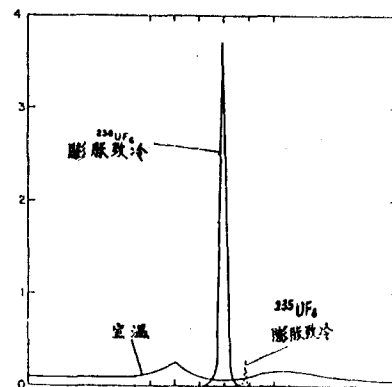


图8 超音速膨胀冷却至50°K的UF<sub>6</sub>吸收光谱与室温光谱的比较

用静态降温的办法在实际上完全没有意义。而超音速膨胀气流不仅提供深度冷却, 而且由于气流中的过饱和现象和凝聚有一个发展过程, 使得在较高的粒子数密度下仍可维持分子气体不发生明显的凝聚。同时, 高速气流提供了激光分离所必须的工质条件, 便于对已经经过激光处理的供料进行后处理, 实现级联和保证较高的产率。要想实现MLIS, 选择最佳工作条

件, 不解决其中有关超音速气流的大量科学技术问题, 是不可能的。

对 MLIS 中的超音速气流, 我们希望温度足够低, 并且实现内部自由度与平动的平衡, 以尽量增加基态集居数和简化光谱; 希望尽量少的工质分子产生凝聚, 以保持激光激发的选择性; 希望工质分子的组分分数尽量大, 以提高产率; 希望流速适当减慢, 以在降低产率不太多的条件下降低对激光器重复频率的要求。满足这些特定要求, 并综合考虑实际的使用条件, 对 MLIS 中的超音速膨胀致冷设备进行设计和气动测量, 是重要的研究内容之一。

脉冲气流技术可大大降低耗气量, 在同样的实验装置上可进行更多次实验。与脉冲气流同步的测量还可按数量级地提高检测灵敏度<sup>[23]</sup>。进而如能发展出满足工业生产用的脉冲气流技术, 将会大大降低对激光器的要求(主要是脉冲重复频率和激光器台数)。若光斑直径 10cm, 为不遗漏地照射流速为  $10^5$  cm/s 的连续气流, 需要每秒  $10^4$  个激光脉冲。这是现有红外激光器无法达到的。据理论估计, 建立气流和截断气流最短都要约  $10\mu\text{s}$ <sup>[24]</sup>。如果这个理论极限在这里适用, 并且技术上可以实现, 就可用脉冲气流, 每次开启时间 0.1ms 量级, 对气流中的大部分仍可有效地实现激光选择激发。这样就只需将气流的重复脉冲与激光的重复脉冲相匹配。但邬传保所作的估算表明, 情况并非如此乐观, 在 MLIS 条件下, 超音速喷管流动的建立, 至少需约  $100\mu\text{s}$ 。无论如何, 脉冲气流技术是一个有意义的研究内容。

超音速气流中凝聚现象的研究, 是一个对 MLIS 特别重要的问题。在深度冷却的过饱和气流中, van der Waals (vdW) 分子形成和解离的动力学, 单体和凝聚体在喷管流中的分布规律, 各种因素(压力、温度、组分、添加物等)对凝聚的影响, 抑制和消除凝聚的方法及其有效性等都是需要研究的内容。为了估算凝聚对 LIS 的影响和定量地测定不同凝聚体的浓度, 还必须研究凝聚体的光谱。在这些研究的基础上, 可进而探索 MLIS 的新途径。如连续激光控制的选择性分子凝聚<sup>[25]</sup>加上气动分离技术, 可以大幅度降低对激光器的要求, 可能成为与现有的激光选择光解离方案相竞争的 MLIS 的新途径(图 9)。

将呈粉末状的光解离产物  $^{235}\text{UF}_6$  与保持气流状态的  $^{238}\text{UF}_6$  分离, 在技术上有多种方案。采用气动方法使物性不同的两种物质分离, 是一种可能的方案。它的好处是可以充分利用高速气流的能量, 只需附加比较简单的气动分离装置。这种研究属气固二相流动的动力学。在设想的 MLIS 新方案中, 激光选择性分子凝聚产生的微团  $^{238}\text{UF}_6 \cdot A_m$  ( $A$  表示惰性气体原子,  $m$  为个数), 与未凝聚的  $^{235}\text{UF}_6$  的质量差大大增加。估计凝聚过程不致深化到产生凝聚相的程度, 可利用凝聚体分子和单体分子的质量差来实现效率尽可能高的气动分离。因此, 进行气动分离过程和装置的研究, 也是十分有意义的。

国外文献估计, MLIS 的工业装置中, 与气流的压缩、膨胀、后处理有关的设备费用占 1/3 左右。这些设备的设计、运转中也有一批气动问题需要研究。要在把技术方案工业化的过程中逐步明确起来。

开展 LIS 中超音速气流的研究(下面有时简称为气流研究)有十分重要的意义。①在

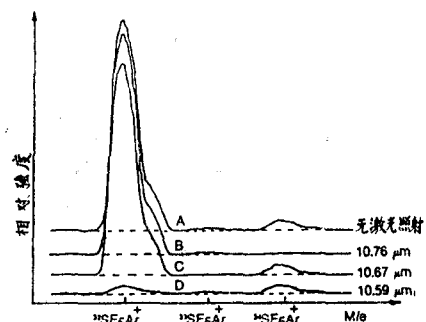


图 9 SF<sub>6</sub> 的激光选择性分子凝聚

现行的激光选择光解离方案中, 气流研究与光谱、动力学的研究和精调  $16\mu$  激光器的研制, 是相对独立又紧密联系的三个关键方面。凝聚造成分子光谱的位移和凝聚分子所占的份额, 会直接影响激光激发的选择性和分离效能。气流中凝聚动力学和凝聚分子的解离动力学, 决定分离方案的选择和最佳工作条件的确定。气动条件的选定和膨胀致冷气动装置的设计, 又决定进行激光光解离的时间、空间、环境条件和产率的高低。而在确定气动条件时, 应考虑工业化所遇到的实际问题和对气流的预处理、后处理(如气动分离、级联)的要求。为了抑制或消除气流中凝聚的发生, 设想要利用另一束或几束激光; 气流的研究将明确对这些激光的要求(波长、位置、强度等)。如果可将脉冲气流技术成功地用于工业化装置, 就还会降低对激光器重复频率的要求。②可以发展 MLIS 的新途径。使用相对来说功率较低的连续或系列脉冲激光, 选择性地激发气流中的  $^{235}\text{UF}_6$ , 抑制其凝聚, 同时创造有利于  $^{235}\text{UF}_6$  凝聚的条件, “生产”凝聚程度较高又便于进一步实行气动分离的气流, 实现铀的 MLIS。这种途径的分离系数可能会稍低, 主要取决于振动激发态的  $^{235}\text{UF}_6$  向其它单体和凝聚体分子的传能, 和气动分离的效率。但是, 此法只要求一束功率较低的连续激光(光子只是用来产生振动激发态的  $^{235}\text{UF}_6$  分子); 而现行的两步激光光解离方案所需的光子数目和能量要大得多, 要求多色、短脉冲、较高能量、特别是高重复频率的激光器。气动分离是以质量差为基础的, 凝聚体中附加的惰性气体原子越重, 数目越多, 越有利于分离。而作为载气的惰性气体是可以回收使用的, 原则上没有消耗。所以完全可以使用原子量较大的氙和氡(原子量分别为 131 和 84, 而氩和氦分别为 40 和 4)。③对于促进学科的发展也有重要意义。vdW 分子的形成和解离动力学, 其结构、光谱的研究, 是化学物理中非常活跃的研究领域。对微观反应动力学的研究, 扩大一些, 对物质由气相到晶体, 由微观到宏观的基本性质的研究, 十分有意义<sup>[26-28]</sup>。这也属于物理气体动力学、物理力学和稀薄气体动力学, 是力学工作者长期关心的课题。从铀 MLIS 的气流研究出发, 还可以发展其它元素的激光分离, 气流的激光化学及其在未来可能的激光化学工业中的应用, 超音速气流的激光光谱(包括将气流技术用于光谱研究和将光谱技术用于气流研究)等有科学价值和实用价值的研究领域。

**4. 凝聚体光谱和凝聚流的研究** 要定量地测量凝聚体的数密度, 必须知道各种凝聚体(二聚体, 三聚体, ……)造成的母体分子光谱位移。这样, 可以选择性地监视凝聚体分子的特征谱线, 定量地测得凝聚体分子的空间分布和凝聚随各种因素的变化规律。vdW 分子光谱的研究和凝聚流的研究是密切相关的两个课题。研究凝聚体光谱还可了解 vdW 分子的结构、能量传递和解离动力学。

迄今在文献中很少见到 vdW 分子所造成的母体分子光谱位移的研究成果, 特别是尚未见到对  $\text{UF}_6$ ,  $\text{SF}_6$  等感兴趣分子的测量。根据对分子内相互作用势的物理考虑, 当形成 vdW 分子时, 母体分子外有另外一个或多个位置固定的原子或分子, 与母体分子有微弱相互作用, 从而影响母体分子内原有的相互作用势曲线(曲面)。这会产生母体分子光谱(振-转光谱或电子光谱)的位移。美国芝加哥大学以 Levy 为首的研究组对  $\text{I}_2$  及其 vdW 分子的电子-振动荧光激发光谱进行了详细的研究<sup>[26]</sup>, 发现对  $\text{CA}_a\text{B}_b$  型 vdW 分子(C 为母体分子, A, B 为数目分别为  $a$ ,  $b$  的惰性气体原子)的光谱位移为

$$\Delta\nu = \nu_{\text{vdW}} - \nu_{\text{母体}} \approx a\nu_A + b\nu_B \quad (4)$$

对于  $\text{I}_2$  的  $\text{X}(v''=0) \rightarrow \text{B}(v'=21)$  电子-振动跃迁,  $\nu_{\text{He}} = 3.78\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ne}} = 6.65\text{cm}^{-1}$ ,

$\nu_{\Delta r} = 13.26 \text{ cm}^{-1}$ 。对振-转光谱和不同的分子体系, 定量结果肯定会不同, 但定性的规律依然成立。对  $(\text{N}_2\text{O})_2$  的红外光谱的测量, 表明其  $\nu_3$  的基频 ( $2233 \text{ cm}^{-1}$ ) 位于气相 ( $2223.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 和晶体 ( $2240 \text{ cm}^{-1}$ ) 之间<sup>[29]</sup>。Ewing 等对乙炔体系作了低温长程吸收红外富利叶变换光谱研究<sup>[30]</sup>, 表明二聚体分子的某些谱带 (如乙炔的  $\nu_1, \nu_2$ ) 与母体分子的相比只有小 ( $< 2 \text{ cm}^{-1}$ ) 的频移, 而有的谱带 (如  $\nu_4$ ) 的频移较大 ( $8 \text{ cm}^{-1}$ )。最近发表的  $\text{UF}_6$  溶解于液态氙等的溶液中的光谱结果<sup>[31]</sup>, 表明  $\nu_3$  谱带的基频在  $-60^\circ\text{C}$  下向长波方向移动  $6.5 \text{ cm}^{-1}$ , 且有约  $0.016 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{K}$  的温度系数, 这也是  $\text{UF}_6$  分子与惰性气体原子形成 vdW 分子后, 会使母体分子光谱产生位移的迹象。Los Alamos 的研究人员发表了对  $\text{SF}_6$  凝聚流的吸收光谱测量结果<sup>[32]</sup>。看到了对准单体分子的吸收峰随凝聚过程的发展而消失, 并确定出单体分子密度的变化。这也是凝聚体中母体分子光谱位移的明证。

由于 MLIS 中采用的选择激发激光波长是在红外波段, 知道分子振-转谱线在凝聚体中的位移尤为重要。估计  $\text{UF}_6$  及其模拟气体  $\text{SF}_6$  等在凝聚体中的光谱位移为  $10^{-2} \sim 10^0 \text{ cm}^{-1}$ 。要想定量地测定其振-转光谱位移, 采用二极管激光吸收光谱法是现实可行的。在红外波段, 二极管激光器的光谱分辨率 (谱线宽度和调谐精度) 可达  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , 实际上至少达  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ; 调节温度、外加磁场和激发电流, 可实现其波长在一定范围内的连续调谐, 并可进行快速调谐扫描<sup>[33]</sup>。尽管红外探测器的灵敏度要比可见波段、紫外波段可以采用的光电倍增管低得多, 但由于是对激光束直接测量, 信号强度要比荧光、散射强得多。正因为这些原因, 精密的红外光谱研究, 几乎无例外地采用二极管激光光谱。

由吸收光谱数据得到分子的数密度, 虽工作量大, 但是直截了当的<sup>[32,34]</sup>。描述光吸收的 Beer 定律是

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-n\sigma(\nu)l] \quad (5)$$

即

$$\sigma(\nu) = -\left(\frac{1}{nl}\right) \ln\left[\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right] \quad (6)$$

其中  $I$  和  $I_0$  是光强,  $l$  是吸收光程长度,  $n$  为粒子数密度,  $\sigma$  为吸收截面。 $\sigma(\nu)$  的细节难于知道, 但其在整个谱带对  $\nu$  的积分 (积分吸收截面, 或称谱带强度) 可从文献查到:

$$\int_{\text{谱带}} \sigma(\nu) d\nu = f_L S_{\text{谱带}} \quad (7)$$

其中  $f_L$  为初始时分子处于该谱线的分数:

$$f_L = f_v f_r f_{b_r} \quad (8)$$

振动分数  $f_v$  和转动分数  $f_r$  可由统计力学和已有光谱数据求出, 特定光谱支分数  $f_{b_r} \approx 1/3$ 。因此

$$n = \frac{-1}{f_v f_r f_{b_r} l S_{\text{谱带}}} \int_{\text{谱线}} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\nu \quad (9)$$

用波长扫描的二极管激光器测出谱线的吸收强度, 就可定量地求出该谱线对应的粒子数密度。这样定出的粒子数密度的误差主要来自: ①获得式(9)中积分的测量; ②  $S_{\text{谱带}}$  和  $f_{b_r}$  值; ③用于确定  $f_v$  和  $f_r$  的温度值; ④指定谱线的误差。其中 ①造成约  $\pm 1\%$  的误差; 对 ③, 确定温度的误差可达  $\pm 1^\circ\text{K}$ , 对  $n$  造成的误差  $< 1\%$ ; 对 ④, 指定谱线的转动量子数可能有  $\pm 2$  的误差, 导致  $n$  约  $4\%$  的误差。①, ③, ④合起来对  $n$  的误差估计  $< 5\%$ 。好在 ②, ④



都只造成系统误差,如同将 $n$ 改变一个常数值。这种系统误差可通过将测得的 $n$ 值对该位置上的气动值的归一化来修正;而如果我们更多地关心凝聚的变化规律,则其影响较小。

激光诱导荧光光谱法被广泛地用来研究凝聚体分子光谱(主要是电子-振动光谱)和超音速致冷气流<sup>[37]</sup>。荧光激发光谱是将激发的激光器作波长调谐,收集未经色散的荧光。它是吸收光谱与荧光量子产额的乘积。对于荧光量子效率几乎为1的分子,荧光激发光谱就等同于该分子的吸收光谱,而其灵敏度远较吸收光谱高。另一种是荧光色散光谱,激光器固定在分子的某特定吸收波长,而将其发射光用单色仪进行色散。这种光谱强烈地依赖于吸收激光后被集居的特定的激发态。前一种方法的灵敏度和分辨本领强得多,用得更广泛。将一调谐的可见或紫外激光束,成直角地横穿过超音速气流,用光电倍增管检测荧光。检测器可以以很高的精度将个别的光子计数。有三种办法将荧光光子与激发激光光子区分开:①采用滤色片或单色仪,使荧光通过而阻断激光。②将光检测器放在激光光路之外,因为激光是准直的,而荧光是向所有方向发射的。实际上,这两种办法常常同时使用。③如果激发激光是脉冲的,则分子可能在激光关闭后持续发射一段时间荧光。这样就可以利用时间差来将激光光子过滤掉。即当激光开启时关掉光检测器;而激光关闭后分子尚在产生荧光时开启检测器。最近还发展了用第二个光子把吸收了第一个光子的分子电离再检测带电离子的方法,来代替直接检测荧光光子。带电粒子检测器可能是质谱仪,从而可确定吸收激光的分子的质量。显然,在荧光光谱法中,需要有关分子的电子激发态的知识,并且要求有与所感兴趣的分子体系相适应的可调谐激光器作为激发源。

激光散射法也可用来研究凝聚流。气流中分子对入射激光的散射(波长与入射光相同的Rayleigh散射和波长改变了一个内部自由度能量子的Raman散射)中包含着分子浓度的信息<sup>[36]</sup>。测量Rayleigh散射光信号明显变化的点可确定凝聚开始发生的点<sup>[37]</sup>。Rayleigh散射与光波长的4次方成反比,采用较短波长的可见光或紫外光较有利。同时,检测灵敏度由于采用光电倍增管而显著提高。将这种测量结果与吸收光谱法对照可得到更多更确切的关于凝聚动力学的知识<sup>[34,37]</sup>。Rayleigh散射的缺点是无法区分不同的凝聚体和定量测量凝聚体分子浓度。Raman散射可对分子的内态进行区分。如果有足够的光谱分辨率和足够强的测量信号,用Raman散射测定凝聚体分子的浓度是可能的。CARS可使测量信号增强几个数量级,可用于研究分子光谱和测量密度。但受其使用激光器的线宽所决定,光谱分辨率只达 $0.15\text{ cm}^{-1}$ <sup>[38]</sup>,对凝聚体分子光谱的研究可能是不够的。用CARS确定粒子数密度还需要相当准确的温度测量值。

凝聚过程的潜热会使气流的静压、密度等气动参数发生变化,因而精确的常规气动测量也可用于凝聚流的研究<sup>[34,39]</sup>。但实验表明,可压缩气流中伴随凝聚的气动扰动非常微弱<sup>[34]</sup>。因此常规的气动测量灵敏度较差。何况,它只能用于确定凝聚发生点而无法定量地确定凝聚体浓度及其分布规律。尽管如此,气动测量和气动计算在凝聚流研究中仍十分重要,因为它们可提供探测区域的气动参数,如对光学测量十分重要的温度、密度<sup>[32,34,37]</sup>。

分子束装置也是研究凝聚现象的强有力工具。除了光谱测量手段外,在分子束中更多地采用质谱仪。这是另一个专门领域,超出了本文的范围。

与上述实验测量相配合,对凝聚动力学和凝聚流进行理论研究和计算机模拟,对探讨其规律性,也有重要意义。

凝聚体生成规律的理论模拟涉及一大群相互作用的粒子的运动。现有的研究方法主要有三种：①碰撞轨道法是解粒子经典运动的 Hamilton 方程，由碰撞轨道数之比求得特定初态与终态之间的跃迁几率；②分子动力学法更直截了当得多：对一定数目的粒子建立动力学方程组，每个粒子都以一定的相互作用势与其邻近粒子相互作用；再算出每个粒子运动的详细历史来研究凝聚体的形成和解离的规律。③蒙特卡洛法是对一定数目的分子用随机采样方法选取足够多的位形，求得能代表正则系综的微观统计量的平均值。前二法可用于动力学过程的研究，后者只能用于平衡性质的研究。其中分子动力学方法的优越性很明显，但要求容量大、速度快的大型计算机。常常只取有限数目（几百个）的粒子，加上周期性边界条件来模拟实际体系。这些方法还很少实际用于气相凝聚的模拟计算。至今只见到日本学者对惰性气体之间以及 CO<sub>2</sub> 与惰性气体在静态低温下形成二聚体的碰撞轨道法及分子动力学法计算的初步结果<sup>[40]</sup>。更有意义的超音速膨胀气流中的凝聚现象的计算正在进行中。

从理论上研究凝聚动力学和气流中的凝聚现象的另一个途径是从宏观出发。[32, 37]就是从均相成核的经典理论出发，提出凝聚过程的简化理论模型，在气流条件下算出凝聚发生点的气动参数，与实验测量比较，得到气流中凝聚机制的知识。[41]将气体动力学方程组与均相成核经典理论基础上的成核速率方程联立，求解带有凝聚现象的非平衡流动，并汇总了采用气动方法研究凝聚的实验方法及结果。最近有人在超音速自由射流的气动方程中考虑凝聚效应，对于二体和三体碰撞形成凝聚核的模型算出凝聚体分子数目的变化规律，并与分子束实验数据相比较。前一种模型是合用的，每个微团中的分子数目也是按均相成核的经典理论预计的那样变化<sup>[42]</sup>。

**5. 结语** 激光同位素分离可以明显地降低设备投资、能量消耗和生产成本，有重大的经济效益。十几年来进展很快，正发展到工业生产规模，成为新技术革命的重要内容。并大大促进激光、化学物理、光谱、核、物理化学气体动力学、化工等多方面科学技术领域的发展。激光分离铀同位素的分子法和原子法各有优缺点。分子法的主要优势在于可以利用超音速气流技术，为激光选择性激发及分离提供优越的条件。膨胀致冷气动装置，脉冲气流技术，气动分离技术，特别是过冷气流中凝聚现象的研究，对于现有的激光选择光解离方案是重要的研究内容。从中还可以发展出分子法激光同位素分离的新途径。激光与力学的结合，必将显示出越来越强大的生命力，成为蓬勃发展的前沿研究领域之一。

致谢：笔者对与张存浩、邬传保、崔季平、陈致英、解伯民等同志多次有益的讨论以及对谢培智、夏小卫、陈丽吟、徐纪华、丁家强等同志在提供资料、查找文献方面提供的帮助，深表谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Jensen R. J., Marinuzzi J. G., Robinson, C. P., Rockwood S. D., *Laser Focus* (May, 1976): 51-63.
- 2 Robinson C. P., Jensen R. J., in Uranium Enrichment (ed., S. Villani), Springer-Verlag, Berlin (1979): ch. 6, 269-290.
- 3 Letokhov V.S., Moore C. B., in Chemical and Biochemical Applications of Lasers (ed., C. B. Moore), Academic, New York, Vol.3 (1977): 1-165.
- 4 Letokhov V.S., *Nature*, **277** (1979): 605-610.
- 5 Jensen R. J., Sullivan A., *AIChE Symp. Series*, **78**, 221 (1982): 61-70.
- 6 Davis J. I., Holtz J. Z., Spaeth M. L., *Laser Focus*, (Sept., 1982): 49-54.
- 7 Becker F. S., Kompa K. L., *Nucl. Technol.*, **58**, 2 (1982): 329-353.
- 8 Meyer-Kretschmer G., Jetter H., *Naturwissenschaften*, **1** (1983): 7-14.
- 9 Letokhov V. S., *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 10 Hitz C. B., *Lasers & Applications* (Sept., 1985): 105-108.
- 11 Vanderleeden J. C., *Laser Focus*, (June, 1977): 51-56.
- 12 O'neil J. A., et al., CLEO'85 (1985): 34.
- 13 徐积仁, 物理, **8**, 2 (1979): 97-102.
- 14 徐葆裕, 陈达明, 物理, **9**, 5 (1980): 416-422.
- 15 匡一中, 中国激光, **12**, 2 (1985): 65-69.
- 16 Villani S., (ed.) Uranium Enrichment, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- 17 刘道玉等, 新的技术革命与未来, 《科学与人》杂志社 (1984).
- 18 [9]的2.1节及其所引文献.
- 19 大山俊之等, 激光科学研究, **5** (1983): 109-113. (日文)
- 20 Chen Hao-Lin, Davis J. I., *Photonics Spectra* (Oct., 1982): 59-66.
- 21 Hall R. B., *Laser Focus* (Sept., 1982): 57-62.
- 22 Kim K. C., Person W. B., *J. Chem. Phys.*, **74**, 1 (1981): 171-178.
- 23 Takami M., Kuze H., 13th Int. Quantum Electron. Conf. (1984): Th II 2; *J. Chem. Phys.*, **80**, 12 (1984): 5994-5998.
- 24 Saenger K. L., Fenn J. B., *ibid*, **79**, 12 (1983): 6043-6045.
- 25 Zellweger J. M., Philippoz J.-M., Melinon P., Mouot R., van den Bergh H., *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 7 (1984): 522-525; *Chem. Phys.*, **84** (1984): 345-358.
- 26 Levy D. H., in *Adv. Chem. Phys.*, **47** (1981): 323-362.
- 27 Blaney B. L., Ewing G.E., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27** (1976): 553-586; Ewing G. E., in *Intramolecular Dynamics* (eds., J. Jortner & B. Pullman), Reidel (1982): 269-285.
- 28 Jortner J., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **88**, 3 (1984): 188-201.
- 29 Gough T. E., Miller G. E., Scoles G., *J. Chem. Phys.*, **69**, 4 (1978): 1588-1590.
- 30 Pendley R. D., Ewing G.E., *ibid*, **78**, 6 (1983): 3531-3540.
- 31 Maier W. B., Holland R. F., Beattie W. H., *ibid*, **79**, 10 (1983): 4794-4804.
- 32 Fisher S. S., *Phys. Fluids*, **22**, 7 (1979): 1261-1279.
- 33 Eng R. S., Butler J. F., Linden K. J., *Opt. Eng.*, **19**, 6 (1980): 945-960.
- 34 Wu B. J. C., Laguna G. A., *J. Chem. Phys.*, **71**, 7 (1979): 2991-2999.
- 35 Levy D. H., *Sci. Am.*, **250**, 2 (1984): 68-76; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31** (1980): 197-225.
- 36 Emrich R. J. (ed.), *Fluid Dynamics (Methods of Experimental Physics, Vol.18)*, Academic (1981): ch. 3.
- 37 Wu B. J. C., Wegener P. P., Stein G.D., *J. Chem. Phys.*, **68**, 1 (1978): 308-318.
- 38 Schultz A., Marowsky G., *Appl. Phys.*, **B29** (1982): 255-262.
- 39 铃木允, 激光科学研究, **2** (1980): 67-73; **3** (1981): 103-107; **4** (1982): 99-104; **5** (1983): 170-174; **6** (1984): 105-107. (日文)
- 40 Kotake S., Yamashita M., Sano T., Aoki I., Kuratani K., ISAS RN 142, 日本东京大学科技报告 (1985).
- 41 Wegener P. P., Wu B. J. C., in *Nucleation Phenomena* (ed., A. C. Zettlemoyer), Elsevier, Amsterdam (1977): 325-417.
- 42 Kusner Y. S., et al., *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **29**, 9 (1984): 1032-1037.

# ON STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL GAS DYNAMICS IN LASER ISOTOPE SEPARATION

Yan Hai-xing

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

## Abstract

Based on the excellent properties of laser beam, Laser Isotope Separation (LIS) makes high selectivity of excitation and great efficiency of separation feasible. In comparison with the available techniques, LIS needs much less investment capital and energy consumption and has much lower production cost, so that it is one of important projects in the new technology revolution. Both of Atomic Vapour LIS (AVLIS) and Molecular LIS (MLIS) for uranium have their own advantages and disadvantages. The current weakpoint of MLIS is the insufficient development of 16 $\mu$ m finely tunable laser and the most important advantages are from the supersonic expansion technique. It is one of the key problems in MLIS to use the supersonic expansion cooling in order to simplify the molecular spectrum and make the isotope shift usable. Research subjects on the supersonic flow in MLIS are presented and their importance is pointed out. To study the spectrum of van der Waals molecules and the dynamics of formation and dissociation of them in supersonic flow theoretically and experimentally is quite important and very interesting. Diode laser spectroscopy might be the best tool to do the measurements.

**Keywords** *physico-chemical gas dynamics; laser isotope separation; condensation; van der Waals molecules; laser spectroscopy*

---

## 近海结构物的涡旋脱落力和疲劳分析

**提要** 讨论了近海结构物上的流体的载荷,着重涡旋脱落的产生及效应。进行了有涡旋脱落时的疲劳分析。利用最新的推广 Miner 法则来计算累积损伤,从而估计了近海结构物的疲劳寿命。

**董务民译自:** Walker S., Brazier S.G., Recent Advances in Structural Dynamics (Ed., M.Petyt) (Paper presented at an Int.Conf.on Recent Advances in Structural Dynamics, 7-11 July, 1980, Univ.of Southampton, England), Vol. 1: 285-304. 参17