

阈能反应分子法激光分离铀同位素

施义晋 刘慰仁 张士琛

(中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京, 102413)

论证了激光分离铀同位素阈能反应分子法在高浓铀小规模(10 kg/a)生产中的可行性。提出了几种可能的阈能反应和对激光的要求, 并指出电子静电加速器驱动的自由电子激光技术目前已有能力满足要求。

关键词 分离铀同位素 阈能反应分子法 自由电子激光

中图分类号 TL253

激光分离铀同位素的想法由来已久^[1], 原理上最有吸引力。由于缺乏合适的激光器, 它的进展受到限制。它大致可分为原子法与分子法。原子法近年来已通过基础试验, 初步解决了关键技术。原子法涉及高温铀蒸气和它的电离离子。尽管存在高温碰撞与电荷转移, 原子法仍然比气体扩散法、离心法等有高得多的一次(single-pass or stage)分离系数, 分离功可达 1 t/a 的水平。日本宣称已着手进行商用机的试制。分子法自 1978 年报道成功地实现了毫克量级的铀同位素分离^[2]以来, 没看到进一步进展的报道。也没看到关于阈能反应分子法的报道。

分子法的一个基本出发点是用特定的远红外激光将某种铀同位素的 UF_6 气相分子的振动能级作选择激发, 以此来实现同位素分离。而该波段目前尚无能满足谱宽度要求的高功率激光器。但是随着自由电子激光技术的发展, 可能还有半导体激光器, 这一个问题将会很快解决。因此阈能反应分子法是一种很有希望的方法。

阈能反应分子法原理上的一次分离系数很高, 优于原子法与其他分子法, 在高浓铀制备的各种方法中具有突出的优势。其次, 由于铀资源的日益匮乏和需求日益增长, 扩散法、离心法等大规模生产方法所废弃的贫化铀尾料中剩余的 0.3% ^{235}U 的再利用必然会被提出。此时阈能反应分子法的潜力将会得到充分体现。

1 阈能反应分子法概述

分子法是用红外激光将指定的某种铀同位素的 UF_6 分子作选择激发后, 为了分离与收集这些受激分子, 通常采用强紫外激光使之离解成 UF_5^- 的方法^[2]。由于紫外区 UF_6 气相分子只有很弱的吸收带, 从分列态跃迁到连续态的截面很小, 再加上由于碰撞引起的电离转移几率不

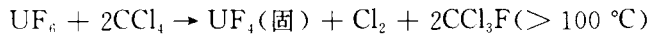
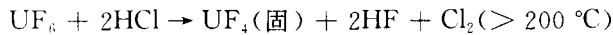
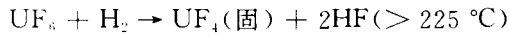
施义晋:男, 58岁, 理论物理专业, 研究员

收稿日期:1998-02-12 收到修改稿日期:1998-05-21

小,因此这一种方法从原理上讲,不会比原子法有更大的竞争力。

分子法还可有另外的途径实现同位素分离与收集,即直接通过阈能化学反应使受激分子发生反应。这是由铀氟化合物的特性决定的。

UF_6 是一种易挥发性的化合物,它三相点的温度为 64.05°C ,蒸气压 $1.517 \times 10^5 \text{ Pa}$,临界点温度也只有 230.0°C 。而铀的其它氟化物都是不易挥发物^[3]。这为同位素的分离与收集提供了方便,使阈能反应法在原理上可以有高的一次分离系数。另外, UF_6 可通过下列还原反应还原为低价氟化物:



以上这些反应在室温下都不发生,需要一定温度($100 \sim 200^\circ\text{C}$)来引发反应。表明这些反应需要活化能(这是将这些还原反应称为阈能反应的原因)。由于所需温度并不高(低阈能),因此,可以在极低温度下用谱宽度很窄的远红外激光对 UF_6 分子作选择激发,并使受激分子与反应剂发生以上反应,从而实现铀同位素的分离。由于反应产物与反应剂分别处于固相和气相,分离相对容易。

对于阈能反应分子法有几点需要作进一步的说明:(1)作为选择激发对象的 UF_6 的自身条件;(2)对激光器的要求;(3)远红外激光引发反应的可能性。

2 UF_6 的振动-转动谱

气相 UF_6 分子对称性属于 O_h 群,通过群论运算可以确定:7个原子的21个自由度中的6个为平动(T_{1u})、转动(T_{1g}),其余15个为内部振动,分别归属于6个基本振动模: A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 、 $T_{1u}(\nu_4)$ 、 $T_{1u}(\nu_5)$ 、 T_{2u} 。由红外吸收及拉曼散射光谱实验也表明所有的谱带可以归结为6条基本谱带,它们的基本频率列于表1。通过对基本振动模简正坐标的分析,可以肯定地将它们与实验确定的6个基本频率对应起来(表1)。其中只有 T_{1u} 2个基本振动模 ν_4 和 ν_5 包含有铀原子的运动,因此,也只有包含这2个基本振动模的振动跃迁才具有同位素效应。而正是这2个基本振动模包含有电偶极矩是红外活性的,也即它们能共振吸收红外辐射。为了证明这一点,表2列出了 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 频率段 $^{238}\text{UF}_6$ 的红外吸收谱线,它们都是包含 ν_4 和 ν_5 的组合频率。

由振动运动简正坐标可以看出:由 ν_4 和 ν_5 引起的同位素频移反比于它们的约化质量的平方根,即

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx \sqrt{\frac{m(^{238}\text{U})(6m + m(^{235}\text{U}))}{m(^{235}\text{U})(6m + m(^{238}\text{U}))}} - 1 \approx 0.002 \quad (1)$$

其中: m 为氟的质量。

由于 UF_6 分子的结构接近刚性球形,转动惯量大,转动能级密集,情况不太理想。每条振动谱线扩展成为由3条转动谱带(P, Q, R)构成的振动-转动谱。它的主轴的转动惯量:

$$I \approx 4 mu_0^2 \quad (2)$$

其中: u_0 为 U-F 键长。

角动量为 J 的转动能级能量为 $E_{rot} = BhJ(J+1)$,它的转动能级常数 B 容易计算:

$$B = h/8\pi^2 I \approx 1.66 \text{ GHz} \approx 0.055 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

表 1 UF₆ 分子基本振动模
Table 1 Elementary vibration module of UF₆

编号	对称性	简正坐标	频率 ^[4] /cm ⁻¹	等效温度/K	活性
ν_1	A_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{6}}(x_1+y_2-x_3-y_4+z_5-z_6)$	637	917	拉曼
ν_2	E_g	$\frac{1}{2\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3}(x_1-y_2-x_3+y_4) \\ x_1+y_2-x_3-y_4-2z_5+2z_6 \end{pmatrix}$	535	770	拉曼
ν_3	T_{2g}	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} y_1-y_3+x_2-x_4 \\ z_1-z_3+x_5-x_6 \\ z_2-z_4+y_5-y_6 \end{pmatrix}$	202	291	拉曼
ν_4	T_{1u}	$\frac{\alpha}{\sqrt{18}} \begin{pmatrix} x_1+x_3-x_2-x_4-x_5-x_6 \\ y_2+y_4-y_1-y_3-y_5-y_6 \\ z_5+z_6-z_1-z_2-z_3-z_4 \end{pmatrix} +$	623	896	红外
ν_5	T_{1u}	$\frac{\beta m_U}{\sqrt{18(m_U^2+6m^2)}} \begin{pmatrix} \frac{18m}{m_U} x_U - \sum_{i=1}^6 x_i \\ \frac{18m}{m_U} y_U - \sum_{i=1}^6 y_i \\ \frac{18m}{m_U} z_U - \sum_{i=1}^6 z_i \end{pmatrix}, \alpha^2 + \beta^2 = 1$	181	260	红外
ν_6	T_{2u}	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha^2 + \beta^2 = 1 \\ x_2+x_4-x_5-x_6 \\ y_1+y_3-y_5-y_6 \\ z_1+z_3-z_2-z_4 \end{pmatrix}$	140	201	无

注: 原子平衡位置: $U(0,0,0), F_{1,3}(\pm u_0,0,0), F_{2,4}(0,\pm u_0,0), F_{5,6}(0,0,\pm u_0)$; x_i, y_i, z_i 为 F 原子振动位移, x_U, y_U, z_U 为 U 原子振动位移

因此, 转动跃迁带 $P(J), R(J)$ 支 ($\Delta J = \pm 1$) 的频谱 $\nu(J) \approx 2B(J+1)$, 也就是说, 振动-转动谱中的 P, R 支是以 $2B$ 为间隔的近似等间距谱。由于这个间隔小于振动谱的同位素频移 ($\Delta\nu_4 \approx 1.2 \text{ cm}^{-1}, \Delta\nu_5 \approx 0.36 \text{ cm}^{-1}$), 因此, $^{235}\text{UF}_6$ 振动-转动谱的 Q 支 ($\Delta J = 0$) 将上移, 位于 $^{238}\text{UF}_6$ 的 R 支 ($J \approx 11$, 对 ν_4 而言) 上, 而 $^{238}\text{UF}_6$ 振转谱的 Q 支位于 $^{235}\text{UF}_6$ 的 P 支 $P(11)$ 附近。为了得到好的选择激发 (将 Q 支与 $R(11), P(11)$ 分辨开), 需要激光的频率精度和谱宽度小于 $2B = 0.11 \text{ cm}^{-1}$, 即

$$\Delta\nu/\nu \leq 0.018 \% (\nu_4) \approx 0.06 \% (\nu_5). \tag{4}$$

对于表 2 所列出的组合振动, 由于要求的频率精度和谱宽度的绝对值 $\Delta\nu$ 仍然为 $2B$, 因此相对值 $\Delta\nu/\nu$ 要提高很多。考虑对激光器的频率精度和谱宽度的要求时, 除了以上考虑的振动-转动谱间隔外还须考虑其他因素。

1) 谱线宽度

(1) 由振子的非线性决定的自然宽度 (能级寿命)

(2) 多普勒展宽

$$\Delta\nu_d \approx \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m_{\text{UF}_6}}} \approx 0.382 \times 10^{-7} \sqrt{T} \nu \tag{5}$$

表 2 $^{238}\text{UF}_6$ 蒸气红外组合吸收谱(5~10 μm)^[4]Table 2 IR combination absorption spectrum of $^{238}\text{UF}_6$ (5~10 μm)

组合频率	实测频率/ cm^{-1}	对应波长/ μm	组合频率	实测频率/ cm^{-1}	对应波长/ μm
$2\nu_1+\nu_4$	1952	5.123	$\nu_2+\nu_4+\nu_5$	1342	7.452
$3\nu_4$	1869	5.350	$\nu_1+\nu_4$	1297	7.710
$\nu_1+\nu_2+\nu_4$	1820	5.494	$2\nu_4$	1248	8.013
$2\nu_1+\nu_4$	1690	5.917	$\nu_2+\nu_4$	1163	8.598
$2\nu_1+\nu_5$	1517	6.592	$\nu_1+\nu_4-\nu_5$	1111	9.001
$\nu_1+\nu_3+\nu_4$	1488	6.720	$\nu_1+\nu_4-\nu_6$	1098	9.107
$2\nu_4+\nu_5$	1438	6.954	$\nu_1+\nu_5-\nu_6$	1063	9.407
$\nu_1+\nu_2+\nu_5$	1388	7.205			

(3) 碰撞展宽

$$\Delta\nu_p \approx \alpha p, \quad \alpha = 1.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/\text{Pa} \quad (6)$$

其中 p 为气压^[4]。对红外激光,碰撞展宽比多普勒展宽更为重要。因此,要求工作气压不大于 $1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ ($\Delta\nu_p < 0.01 \text{ cm}^{-1}$)。

2) 振动-转动能级的热布居(热带激发)

(1) 转动能级的热布居

$$N_J = N_0(\nu) g_J \exp(-E_{\text{rot}}/kT) \quad (7)$$

对于球形刚性转子,能级兼并度 $g_J = (2J+1)^2$ 。因此在室温下,即使角动量大到 $J=100$ 的转动能级布居数仍然很大, $N_{J=100} \approx 0.479 N_{\text{max}}$ (其中 N_{max} 为室温下布居数极值,相应于 $J=60$ 时的布居数),高转动能级大量布居意味着在室温下 R, P 带可延伸到 12 cm^{-1} 宽度以外,形成宽谱。振动的、特别是高转动能级 UF_6 分子实际上既非球形也非刚性转子,因此,兼并度要比 $(2J+1)^2$ 低得多,有很多的能级劈裂和比 $2B$ 小得多的间隔。

(2) 振动能级的热布居

按半经典近似,振动能级的布居数为:

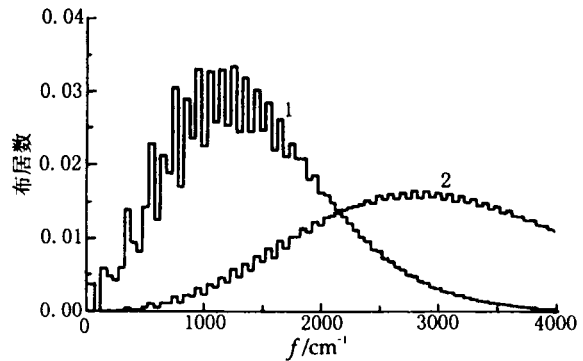
$$N_0(\nu) = \frac{N_0}{Z} g_\nu \exp(-E_\nu/kT) \quad (8)$$

其中: N_0 为分子数; Z 为配分函数, $Z = \sum_\nu g_\nu \exp(-E_\nu/kT)$; g_ν 为能级

$E_\nu = \sum_{i=1}^6 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$ 的兼并度,

$g_\nu = \prod_{i=1}^6 g_i(n_i)$, 而 $g_i(n_i) = \frac{(n_i + S_i - 1)!}{n_i! (i-1)!}$,

其中, i 为 UF_6 的 6 种基本振动模的编号, S_i, n_i 分别为第 i 模的维数和 E_ν 能级上该模的激发振子数。室温与 500 K 时的振动能级的布居分布示于图 1。可以看到:室温时的极大位于 1300 cm^{-1} (相应的 $T = 1300 \times 1.439 \approx 1871 \text{ K}$, 并不是 300 K), 具有明显份额布居数的振动能级超过 2 万条, 而 500 K 时的

图 1 UF_6 气相分子的振动能级的布居分布Fig. 1 Vibrational level populations of UF_6 in gas phase

1—300 K; 2—500 K

极大则高至 4029 K (约 2800 cm^{-1})。

各种累计布居数随温度变化关系示于图 2。由图 2 可见: 室温时的基态布居数不到百分之一 (曲线 b); 仅含低频振动模 ν_3 、 ν_5 、 ν_6 激发的能级总布居 (曲线 a) 在 150 K 时就超过了 80%, 而此时基态布居数只有 13%。激发态的热布居构成一个复杂的吸收光谱基底态, 观察到的吸收光谱是一个叠加谱。因此, 温度稍高即将导致不可分辨的连续谱。

为了得到好的选择激发, 不仅要求窄的远红外激光, 而且要求工作温度低于 100 K, 最好低于 50 K。工作气压要低于该温度的蒸汽压, 即要求使用绝热膨胀的喷嘴冷却技术。

3 激光技术的现状

对阈能反应分子法有利的激光波段是远红外区 (623 cm^{-1})。同时, 对激光频率精度及频谱宽度的要求为 $\Delta\nu \leq 0.06 \text{ cm}^{-1}$ 。这对激光器提出了苛刻的要求。目前尚无激光器能满足此要求。但是, 按目前自由电子激光器与相应的电子加速器的技术水平, 对于实验性小规模运行的分离装置, 满足上述要求是可能的。这就是说:

1) 由频谱宽度与单模激光脉冲的持续时间的反比关系, 激光脉冲的持续时间至少 $\Delta\tau \geq 0.441/(c\Delta\nu) \approx 0.3 \text{ ns}$;

2) 按频率精度与频谱宽度的要求, 电子加速器的能量精度与稳定度在光脉冲持续时间内要好于 $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \leq \frac{\Delta\nu}{2\nu} \approx 0.01\% [5]$;

3) 激光输出脉冲功率, 暂定为 10 kW。

目前, 静电电子加速器驱动的自由电子激光器有可能达到这 3 个条件。

1984 年运行的美国加州大学圣他芭芭拉分校 (UCSB) 的远红外激光装置是 1 台由增建了束流回收系统的静电加速器改建而成的。它运行于 $12 \sim 67 \text{ cm}^{-1}$ 频段 (电子能量 $2 \sim 6 \text{ MeV}$, 流强 $2 \sim 3 \text{ A}$)。据 1987 年报道的 25 cm^{-1} 远红外激光实验结果^[5], 在 2 A 的电子束流和 $5 \mu\text{s}$ 的持续时间内保持单模振荡, 频谱宽度达 $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-7}$ 。激光腔长度产生 21 MHz ($7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) 的拍频, 频谱宽度只加宽了 0.0028%, 而实测的端电压稳定度达到 0.021%。激光输出脉冲功率达到了 3 kW。除了加速器能量外, 这个装置基本满足上述要求。关于这个问题的进一步讨论, 将在另文^[6]中给出。

$30 \mu\text{s}$ 、10 kW 激光相当于 2.4×10^{19} 个 ν_4 光子。如果光子的利用效率 η 为千分之一, 那么, $30 \mu\text{s}$ 内可得到 $9.4 \mu\text{g}$ 的 ^{235}U 。也就是说, 年产 10 kg 的高浓铀是可能的。

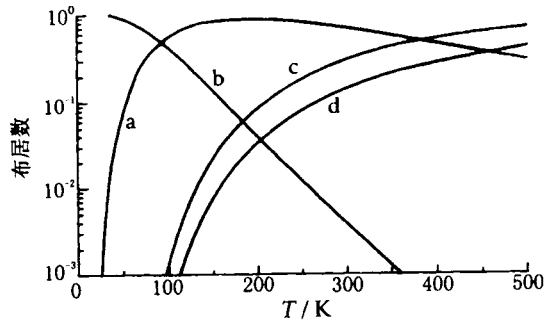


图 2 各种累计布居数随温度变化关系
Fig. 2 Various accumulative populations of UF_6 as functions of temperature in degrees

a — 不包含 ν_1 、 ν_2 、 ν_4 振子, 只有低频 ν_3 、 ν_5 、 ν_6 的激发总布居数;
b — 基态布居数; c — 包含 ν_1 、 ν_2 、 ν_4 高频振子激发的总布居数;
d — 包含 ν_4 振子激发的总布居数

4 远红外激发振动态引发的化学反应

由于远红外波段强的激光源较稀少,这一波段具有较确定意义的化学反应研究成果不多,关于铀的更少。因此需要的有关知识希望通过今后的实验与理论研究来解决。但还是可以得到一些推测性的结论。

1) 所寻求的反应可由红外活性的振动态来引发。如第3节所述、第2节所列的还原反应是首选的对象。从第3节给出的 UF_6 的振动-转动谱中可以得出另外一些结论。在室温下平动遵从 Maxwell 分布。Maxwell 分布是宽分布,分布的最高点在 $x=E/kT=0.5$ 处,而在 $x=1.85$ 处仍然有最高布居的一半。也就是说,300 K 时有不少分子的动能 kT 大于 500 K,甚至更高。因此,第2节中列出的热化学反应所需的活化能主要不是来自平动能。同样道理,也不是转动能。而 ν_3 、 ν_5 、 ν_6 这些低频振动模的贡献由图2可知:低频振动模的总布居在室温时已达80%,而且相应的振动温度早已超出500 K,达1300 K,但并未引发反应。随温度增高,它们的总布居数将降低, ν_3 、 ν_5 、 ν_6 这些低频振动模对反应活化能没有贡献。因此反应活化能主要来自 ν_1 、 ν_2 、 ν_4 高频振动(图2中c曲线)。 ν_4 模式是这3个高频振动模中兼并度最高的,它的总布居(图2中d曲线)在500 K 时比室温时增长了4倍,占到了40%。因此对所列还原反应有主要作用。另外它是红外活性的,因此 ν_4 模式是首要关注的对象。

2) 需要确定激发引发的反应速率。从通常的热化学反应实验判定氢还原 UF_6 反应是一级反应,但它涉及2个氟原子从 UF_6 离解,反应过程组态变化复杂,而且要求的活化能显然也较高。其他2种反应则涉及三分子。三元碰撞几率远较二元碰撞低得多,因此反应可认为是多步过程,并涉及较复杂的反应动力学过程。应该指出:铀的氟化物除了 UF_6 极易挥发外,其他氟化物都是不易挥发的。因此,不管反应的整个过程如何,在低温下只要铀原子的价态发生变化就可达到实现分离的目的。本工作感兴趣的反应速率就是铀原子的价态发生变化的速率。由于涉及较复杂的反应动力学过程,必须对反应动力学作细致的实验与理论研究,测定各种反应常数,从中获得价态发生变化的速率。关键的问题并不在于反应速率的绝对大小,而是反应特征时间常数与激光激发的振动态的寿命相比的相对值。振动态的寿命由两部分组成:一是由于非线性该振动态向其他振动态转移的弛豫时间,由实验得到的组合频率知道,振动态的非线性很小,因而这个弛豫时间预期将很长;二是振动量子因碰撞向转动-平动热化退激(碰撞寿命)。激发态的寿命、碰撞频度和反应速率皆与温度、浓度(压力)有关,因此与一般化学动力学一样,可通过选择反应条件来延长碰撞寿命,使之与反应特征时间常数相匹配。

3) 为防止受激的 $^{235}UF_6$ 分子通过碰撞将振动量子转移到 $^{238}UF_6$ 分子上去,从而降低产物铀的浓度,需尽可能降低 UF_6 分子之间的碰撞几率,必须将 UF_6 分压尽可能降低,同时提高 HCl 或 CCl_4 以及其它载气(He、 N_2 等)的过剩量。

4) UF_6 、HF 和 HCl 的强腐蚀性也需要考虑。不过,这是一个比较成熟的问题。

如果第2节所列的反应没有一个是适宜的,则需另找合适的反应或采用二次光激发。对于后者,可以选单色多光子吸收过程,也可选双色多光子吸收过程。由于第一次已实现选择,因此对第二激光谱线宽度与精度的要求可降低。

5 结语

利用阈能反应分子法小规模(10 kg/a)生产高浓铀,在现有的激光技术(静电电子加速器驱动的自由电子激光器)下已是完全可能的,仅这一点就应给予必要的重视。此外,由于它原理

上具有高的一次分离系数,可使这一方法在将来的回收贫化尾料中的 ^{235}U 中显示出优越性。

参 考 文 献

- 1 Farrar RL, Smith DF Jr. Photochemical Isotope Separation as Applied to Uranium. *Rev.* 1972, 1: 47
- 2 Jense RJ, Marinuzz JG, Robinson P, et al. Prospects for Uranium Enrichment. *Laser Focus*, 1976, 14: 32
- 3 Massignon D. Uranium Enrichment. Villani S, ed. New York: Heidelberg, 1979: 121
- 4 Amir A, Elial LR, Gregorie DJ, et al. Observation of Power Instability and Multimode Behavior in a Far-infrared Free-electron Laser. *Appl Phys Lett*, 1985, 47: 1251
- 5 Amir A, Elias LR, Hu RJ, et al. Spectral Characteristics of the UCSB Free-electron Laser. *SPIE*, 1987, 791: 20
- 6 施义晋, 刘慰仁, 张士琛. 自由电子激光的可能应用. *强激光与粒子束* (在排印中)

THRESHOLD CHEMICAL REACTION METHOD IN MOLECULAR FORMS FOR LASER-BASED SEPARATION OF URANIUM ISOTOPES

Shi Yijin Liu Weiren Zhang Shichen

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-18, Beijing, 102413)

ABSTRACT

It is shown that it is able to produce highly enriched uranium in a small scale of 10 kg/a using so called threshold chemical reaction method for laser-based separation of uranium isotopes in molecular forms. Some kinds of threshold reactions and the requirements for laser which are able to be adopted in the method mentioned above are given out. It is pointed out also that the technology of free electron laser driven by electrostatic accelerator is able to meet the requirements of this method.

Key words Uranium isotope separation Threshold chemical reaction method Free electron laser