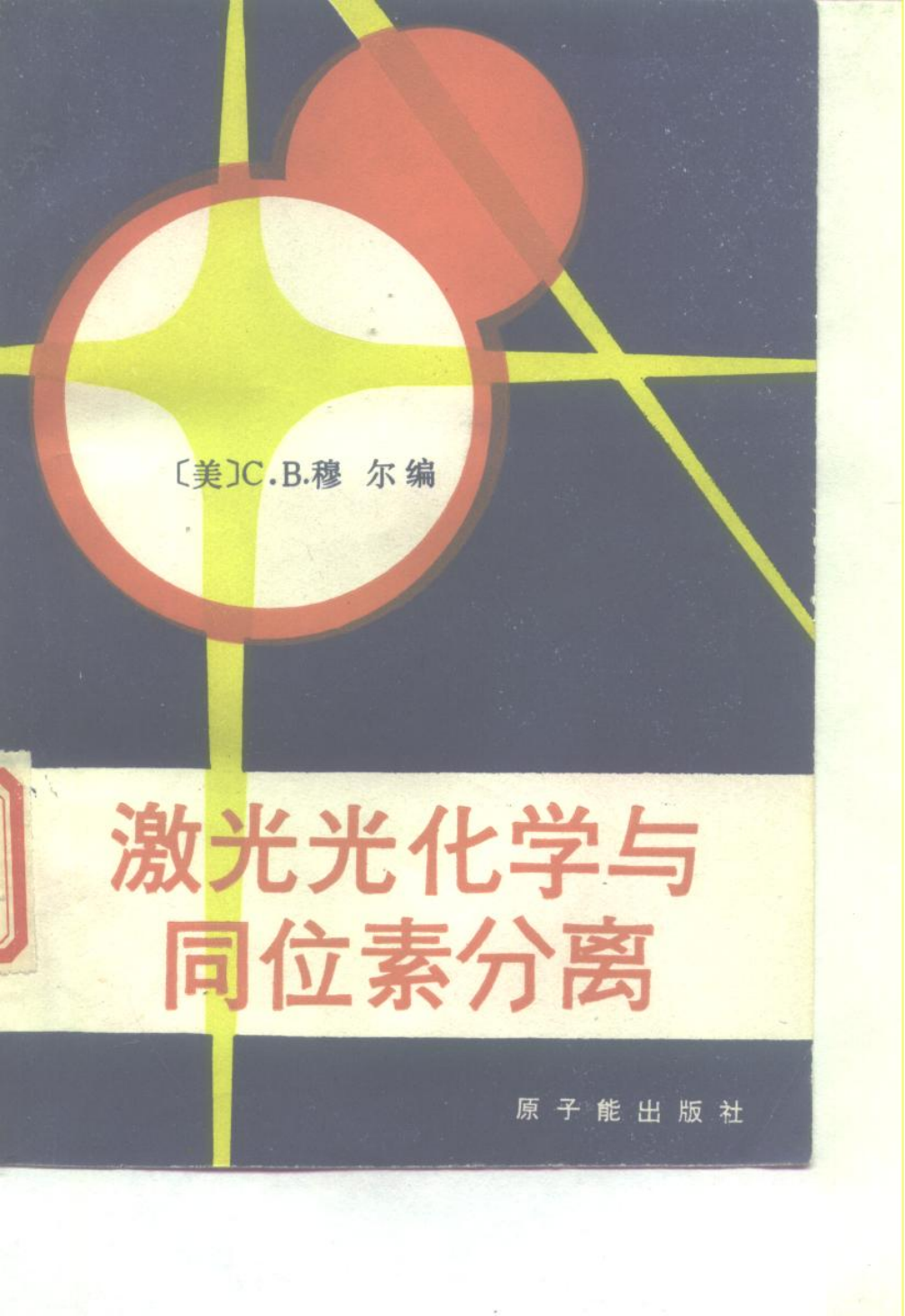




[美]C.B.穆尔编

激光光化学与 同位素分离

原子能出版社

激光光化学与 同位素分离

(译自 Chemical and Biochemical
Applications of Lasers V. II.)

[美] C.B. Moore 编

杨福明 周志宏 张先业 段云富 译
王 甬 黄永楷 吴正亮 校

原子能出版社

内 容 简 介

本书分为两部分：一、激光同位素分离，二、多光子红 外激光光化学。第一部分，系统阐述了在激光场中选择性过程的基本 原理、方法、实验结果以及这些选择性技术在化学、生物学及材料科学 中的应用；第二部分，详述红外多光子过程的实验、理论分析及其在 化学合成、材料处理及激光光谱中的应用。

本书可供从事激光化学、同位素分离、光谱学以及纯 化分离、活化催化等应用化学方面的科研人员以及高等院校有关专业的 师生及研究生阅读参考。

激光光化学与同位素分离

[美] C. B. Moore 编

杨福明 周志宏 张先业 段云富 译

王 玢 黄永楷 吴正亮 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32·印张10.5·字数230千字

1988年5月北京第一版·1988年5月北京第一次印刷

印数1—1800

统一书号：15175·863 定价：3.20元

ISBN 7-5022-0009-6/TL·2

译者序

激光化学是六十年代以来发展起来的新兴边缘学科。激光同位素分离与红外多光子激光光化学是应用化学和激光化学的重要组成部分，许多国家正在开展这方面的课题研究。

激光化学的重要特点是高选择性与高反应速率。这种特性正在深入研究，并逐步应用于若干工艺过程：同位素分离、超高纯物质的制备、活化催化、材料处理、分析监测等，同时也应用于结构化学、生物化学、微观反应动力学等研究过程。

本书译自：《激光在化学与生物化学中的应用》第三卷（“Chemical and Biochemical Applications of Lasers” Vol. III, Edited by C.B. Moore），由美国加利福尼亚大学的 C.B. Moore 与苏联科学院光谱研究所的 V.S. Letokhov, R.V. Ambartzumian 合著。该书结合美、苏等国已开展的实验研究，系统地阐述了激光作用的物理、化学过程理论、实验，应用及其发展。是一本较好的参考书。

我们在开展有关工作的同时，翻译了此书。其中，第一部分：I—VII 章由杨福明译，VIII—XII 章由张先业译，第二部分：I—III 章由杨福明译，IV, VI—X 章由周志宏译，V、VI 两章由段云富译；全书由王胤、黄永楷、吴正亮校；最后由汪德熙教授审阅。

由于译者水平所限，译本中错误和不妥之处在所难免，诚请读者予以指正。

译者

1984年6月

前 言

激光同位素分离和多光子红外光物理、光化学目前是两个活跃的研究课题。这方面的研究要求解决物理上和化学上许多诱人的基本问题。此外，这项工作也受到实际应用的推动，因为激光富集铀，可能是激光在工业上第一项主要的化学应用。激光对同位素的分离作用已在实验室采用不同方法对许多元素作出的分离实验所证实。发现分子选择性红外多光子激发现象不到三年，这一发现的重要意义可从有机和无机化学家、物理化学家、光物理学家最近发表的文章中得到了解，一个分子为什么能够共振吸收几十个光子？这是人们目前所热切思考和研究的问题。目前，为激光同位素分离正在探究着的一些选择性光致过程，无疑也将在物理和生物学领域找到广泛应用。

本书第一部分，分析选择性光物理和光化学过程的基本原理和方法，讨论各种激光同位素分离法和与之有关的研究问题，最后对这些选择性技术在化学、生物学和材料科学方面的应用也作了分析讨论。第二部分，阐述红外多光子过程的实验结果及其理论解释。

本书可作为选择性光物理和光化学过程的入门书以及对现代研究工作的评论。

前 言

目 录

第一部分 激光同位素分离	1
I. 序言及方法的分类	2
II. 光谱位移与选择激发	15
III. 选择性多步光电离	29
IV. 分子的选择性两步光解离	47
V. 光致预解离	59
VI. 强红外场中分子的解离	74
VII. 电子态光化学	91
VIII. 振动态光化学	101
IX. 原子和分子的选择性偏转	113
X. 非交换法激光同位素分离	120
XI. 激光分离同位素的经济和工程问题	127
XII. 结论, 其它应用	135
XIII. 参考文献	154
第二部分 多光子红外激光光化学	177
I. 序言	177
II. 红外辐射的多光子吸收: 实验	190
III. 多原子分子的多光子解离	203
IV. 强红外场中多原子分子的多光子吸收和解离 的理论解释	223
V. 强红外场引起的分子异构化	265
VI. 由红外辐射引起的分子选择性解离分离同位素	277

VII. 多原子分子的红外光解	295
VIII. 在化学合成和材料工艺中的应用	303
IX. 在光谱中的应用	307
X. 结论	317
XI. 参考文献	319

第 一 部 分

激光同位素分离

V.S.Letokhov

(苏联科学院 光谱研究所)

C.B.Moore

(美国 加利福尼亚大学)

激光同位素分离^[1-5]是激光分离原子和分子态物质这个大课题的一部分。在激光分离方面，当今主要的兴趣仍是期望得到一种新颖而廉价的同位素分离方法。大幅度降低同位素分离成本，无疑将在科学研究、医疗诊断、环境保护、农业研究以及工艺技术等方面开拓同位素应用的许多新途径。在核动力生产方面，即使是中度降低核燃料成本，也会带来显著的经济效益。激光分离的实际可能性已开始显露在原材料制备、化学与生物化学合成、核同质异能素分离，以及原子和分子的高选择性检测系统等方面。第 I 章对问题作一般性叙述；第 II—XI 章详细分析同位素分离的诸方法；最后，讨论某些其它应用和新的可能性。

• 1 •

1106474

I. 序言及方法的分类

A. 原子与分子态物质的激光分离

设有一种由各种不同粒子A, B, C …… (原子或分子) 组成的气体混合物, 若它们的化学性质差别很小或根本没有差别, 那么要用常规化学方法来分离它们是困难的, 有时甚至是不可能的。但

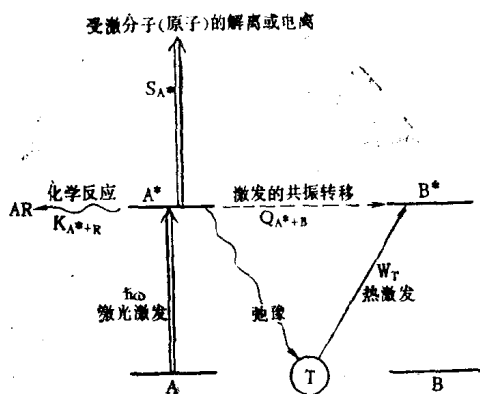


图 1 激光分离作用示意图

A 粒子首先由激光进行选择激发, 然后, 或通过与 A^* 的化学反映而得到产物 AR, 或通过吸收第二个光子使 A^* 电离或解离。图中也表示出了不利于物质分离的过程, 即 A^* 的能量共振转移给 B 而导致 B^* 以及 A^* 的能量释放给容器而热集居 B^* 的过程。

若它们量子能级的差异足够大, 我们就可采用单色激光辐照来选择性激发某种粒子, 例如 A 粒子, 而使其它粒子 (B, C ……) 不受影响。这样的选择激发条件是不难满足的, 只要被选择的粒子有一条吸收谱线相对于其它粒子的吸收谱线有位移就够了。由于 A 粒子的激发改变了其化学性质、物理性质, 从而可

通过任一种以受激发与未受激发粒子的特征差异为基础的方法来分离诸物质。图 1 表示激光分离的一般原理。

当然，这里所指的激发能要比粒子的热能 kT 高得多，热能是引起混合物中所有粒子低能态非选择性热集居的原因。

对上述激光分离作用，我们应阐明如下两个问题：

1. 原子和分子结构发生的什么变化导致了吸收光谱的改变，从而有利于激光分离？
2. 激发作用改变了原子和分子的什么性质，从而提供激光分离的手段？

要成功地应用这种特殊的光致分离作用，须满足以下四个条件：

I. 被分离的粒子“ A ”至少必须有一条吸收谱线 $\omega_A^{(i)}$ ，不能与混合物中其他粒子的吸收谱线有显著重叠；

II. 与所选择吸收频率 $\omega_A^{(i)}$ 相应的单色辐射必须具有分离方法所要求的功率、脉宽、发散度和单色特性；

III. 必须找到一种初级的光物理或光化学过程，它能使受激粒子转变为易于从混合物中分离出来的形态；

IV. “ A ”粒子获得的选择性，在整个分离过程中必须能保持，以克服与之相竞争的光化学与光物理过程。

第 I 章其余部分将介绍满足这四个条件的一些基本物理现象与化学现象。按条件 III 将各种分离方法进行归类，并按这种分类系统地阐述和比较其最终分离选择性的一般条件。

B. 选择性光致激发

由于气相原子和分子的吸收谱线宽度相当窄，所以粒子

的光谱能反映原子和分子结构的微小差异，这是一个很灵敏的判据。

以下诸效应可引起原子光谱的差异：

1. 原子序数或质子数 (Z) 的不同决定了原子吸收光谱的基本区别，这种区别是进行原子吸收光谱分析的基础；
2. 质子数 (Z) 相同而中子数 (N) 不同将导致一个小的同位素效应，该效应可以清楚地显示在原子光谱上；
3. 核激发能级的差异 (从而核自旋相应改变) 引起原子光谱超精细结构中的同质异能效应。在这里，核的质子数 (Z) 和中子数 (N) 以及电子壳层结构均保持不变。同质异能效应往往比同位素效应大。

以下诸效应可引起分子光谱的差异：

1. 化学组成不同，即一个分子中原子数目和原子类型的差别，将引起电子和分子振动光谱的显著变化。这种变化是进行分子吸收光谱分析的基础。很少的取代基 (它只产生微不足道的化学效应) 会引起有用的光谱线位移。
2. 分子的同位素组分不同 (其他参数相同) 将引起分子的振动光谱的同位素效应，在有些情况下并引起分子的电子光谱的同位素效应。
3. 分子三维结构的不同 (其化学组分相同) 将导致振动和电子光谱的差异。当然，许多结构同分异构体的光谱是完全不同的，如环丙烷与丙烯。至于顺 (式)、反 (式) 几何同分异构体，其光谱差别仍极为明显。生物分子的第二期和第三期结构的不同，产生某种光谱线位移。左、右旋立体异构体显示有偏振光的光谱差异。
4. 分子中原子核自旋方位的差异，即分子中总核自旋

的差异。导致分子光谱超精细结构的变化。这种差异最生动地表现在对称等效位置上含有相同原子的分子的光谱结构上，同核双原子分子的正、仲形态是人们所熟知的例子。 CH_4 ， NH_3 和 H_2CO 是类似的。

综上所述，我们可以考虑用激光对下述原子和分子进行分离：

1. 化学元素；
2. 同位素；
3. 核同质异能素；
4. 分子的同分异构体；
5. 正、仲分子。

关于同位素位移和同位素选择激发，将在第Ⅰ章作详细研究。

C. 激 光 辐 射

可调谐激光目前能产生从真空紫外一直到红外的几乎任何波长的光辐射。要满足上述条件Ⅰ，原则上讲，乃是一个量子电子学问题。实际上，要得到实验室分离研究所需要的激光能量往往是困难的。无需量子电子学专家的参与，用标准装置产生具有所要求参数的特定频率的激光辐射，若干年后这将成为一件平常的事。目前，对于足够强而有效的激光器，商业上只能在相当有限的波长与应用范围内提供使用。实际上，各种同位素分离方法的优点在很大程度上取决于所要求激光器的类型。

列举激光辐射的一些基本性质，这些性质使得激光在选择性激光光物理和光化学领域成为一个很可贵而有效的工

具。这些性质是：

1. 频率的可调谐性。由于这一性质，我们就可得到在红外、可见、紫外和真空紫外光谱范围内的任何频率的激光辐射。

2. 高强度，这一性质足以使量子跃迁的吸收达到饱和，即足以激发大部分的原子或分子。

3. 脉宽的可控性。这一性质使我们能得到比原子或分子的激发态寿命更短的激光脉冲。

4. 空间相干性，这种相干性能形成定向辐射束，并在长程吸收池中进行照射。

5. 单色性和时间相干性。这使得具有很小吸收频率差异的待分离物质能达到很高的选择激发。

一个具有这些有价值性质的有效光源，对发展一种原材料工艺的原子和分子态光学方法是很有希望的。

D. 激光分离方法

激光激发的选择性可以由光激发（图1）所引起的原子和分子性质的改变来维持。以如下性质为基础的激光分离方案可以满足条件Ⅲ的要求。

1. 原子或分子的化学反应性往往由于激发而增加。
2. 受激原子或分子的电离能，往往低于未受激发的原子或分子的电离能。
3. 受激分子的解离能，往往低于未受激分子的解离能。
4. 当受激分子自发进入解离态时，发生预解离。
5. 分子的激发可以导致异构化。同分异构体由于其内

部结构不同而有不同的化学性质。

6. 当原子或分子吸收动量为 $\hbar\omega/C$ 的光子时, 发生反冲。这会使粒子发生很小但可被观察的光致偏转。

7. 受激原子和分子可能发生较强的极化, 有不同的波函数对称性等等。这些效应可能引起其它粒子的散射截面及其在外场中的运动发生变化。许多可能的光化学和光物理的激光分离方法就是按照这种分类得出的。

选择性光化学这一领域已有长久的发展历史。人们早就认识到原子和分子吸收了光子后会引引起反应性的改变, 并把这一现象早已用于光化学 (包括同位素选择光化学)。在同位素以及原子和分子光谱的同位素效应发现之后不久, 光化学反应的原子与分子的同位素选择激发就被设想为一种同位素分离方法^[6]。早在1922年就有人做过有关光化学同位素分离的首次尝试^[7]。在该工作中, 首先将普通光源发出的光经过主要含有 $^{35}\text{Cl}_2$ 分子的滤波器滤波, 然后使之照射 $^{37}\text{Cl}_2$ 分子。十年之后, Kuhn、Martin成功地完成了第一个实验^[8]。他们把光气分子($\text{CO}^{35}\text{Cl}_2$)曝光于铝火花源、波长 $\lambda=2816.2\text{ \AA}$ 的强光谱线中。大约同时, Mrozowski提出用通过共振吸收汞滤波器后的 $2537\text{ \AA}$ 汞线进行汞同位素选择激发的方法^[9], 他认为此法可用于受激汞原子与氧的同位素选择光化学反应中。1935年, Zuber首次实现并研究了这种方法^[10-11]。战后, 若干国家详细研究了汞同位素分离的光化学方法^[12-15], 设计了实验装置, 现已用于小量汞同位素的分离^[14,15]。

随着单色强辐射激光光源的出现, 在不依赖自发辐射的强线与原子和分子吸收线之间偶然巧合的条件下, 使选择激

发许多原子和分子成为可能。由于有了激光器，同位素的光化学分离开始形成一个新的实验领域。1966年，Tiffany、Moos和Schawlow用激光首次进行了光化学同位素分离的尝试^[16,17]。高功率红外激光可以激发分子的振动能级，从而开拓了振动光化学。1970年，Mayer, Kwok, Gross和Spencer完成了用振动光化学进行激光同位素分离的首次实验^[18]。这两个实验都是用光化学方法来增进受激原子和分子的化学反应性。但二者都失败了，这是因为在整个化学过程中未能保持初始的激发选择性（见前述条件Ⅳ）。后来，激光光化学分离终于获得成功，我们将在第Ⅶ和第Ⅷ两章详细讨论光化学方法。

以解离和电离为基础的选择光物理法已获得初步成功。1965年，Robieux和Auclair在 UF_6 分子的两步光电离的专利文献中，首次提出了激光分离同位素的建议^[19]。那时，这个方法仍然是不现实的，在文献[20—22]中提出并论证了原子的两步电离和分子的两步选择性光解离的方法。选择性光致预解离得到了简单而清楚的同位素分离^[23,24]。最近发现，高功率红外激光辐射能使分子发生选择性解离^[25,26]。所有这些方法都得到了良好的同位素分离效果，目前正被积极地发展为商业应用。在第Ⅲ—Ⅳ章将深入讨论这些方法。

用激光分离不同同位素组分的原子和分子的方法已有许多。在前面已给出了这些可能方法的一般分类。与此同时，这些方法还可根据所用粒子类型来分类，从而可分为原子法与分子法两类。图2表示以原子的选择性激发为基础的同位素激光分离方法，即各种原子法，包括：1) 光化学反应法；2) 通过（吸收）第二个光子进行电离以及（或）由外电场或

由碰撞进行电离法；3) 改变所选择激发粒子的速度法。图3给出了以分子的选择激发为基础的同位素激光分离方法。当然，分子的激发提供了新的可能性，即选择性光解离和光致异构化。

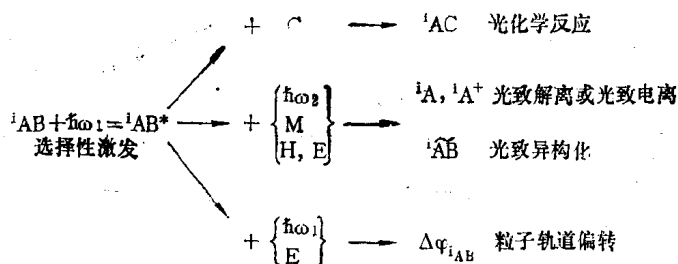


图2 原子的激光同位素分离法

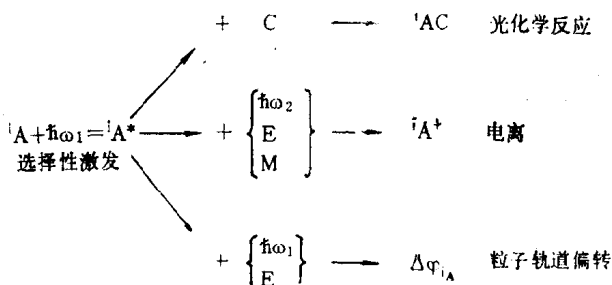


图3 分子的激光同位素分离法

在下述过程中，可以应用完全不同的分离概念，即选择性不是由于选择性激发而是由于动力学过程中所固有的同位素选择性。化学反应的动力学同位素效应是众所周知的例子。譬如，在具有高振动温度和低平动温度的分子混合物中，同位素分离也是可能的。用激光或通过放电激励可以完

成非选择性的振动加热^[27-30]。在这些体系中，同位素的选择是由动力学速率常数决定的。同位素的这种选择不能交换（第X章）。

E. 选择性的损耗过程

从激发到所要求组分最终被物理转移的整个分离过程的每一阶段中，都存在许多过程能够使初始激发选择性降低。对任何特定的分离而言，了解选择性的种种损耗过程对于发展某种分离方法以及对于可供选择的诸方法进行比较都是非常重要的。

为了对诸分离方法作定量比较，我们把分子 A 和 B 的分离选择系数定义如下：

$$K(A/B) = \frac{[N_{AR}]_f}{[N_{BR}]_f} \bigg/ \frac{[N_A]_0}{[N_B]_0} \quad (I.1)$$

式中 $[N_A]_0$ 和 $[N_B]_0$ 是分子 A 和 B 在混合物中的初始浓度， $[N_{AR}]_f$ 和 $[N_{BR}]_f$ 是在含有被分离的 A 和 B 原子或分子的混合物中新生成分子的最终浓度。在没有分离效应的情况下，选择系数 $K(A/B) = 1$ ；若 $K(A/B) \gg 1$ ，则相应于高度的分离选择性。

图 1 表示受激 A 粒子所获得选择性的保持和损耗过程。用激光辐射来选择性激发同 B 分子相混合的 A 分子的电子能级或振动能级（对于原子亦用同样办法），问题在于如何使分子 A 从混合物中被选择结合而分离。有两个过程将引起选择性的损耗。

1. 非选择性热激发。在 A^* 得到初级分离作用之前，可能弛豫到最低能级，对于振动激发来说，这种弛豫是无辐