

39
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SEPARACION ISOTOPICA POR LASER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

JESUS TORRES GARCIA



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres

Jesús y María del Carmen

A mi esposa e hija

Blanca Esther y Karen Montserrat

A mis hermanos

A mis profesores, así como a todas
las personas que en forma directa o
indirecta contribuyeron a la elabora
ción de este trabajo.

Externo mi agradecimiento al
Dr. Alejandro Reyes Flotte
Fis. Arturo Freyre Gutierrez
Dr. Mayo Villagran Muniz

INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO I

CONCEPTOS, CONDICIONES, CLASIFICACION DE LOS METODOS DE SEPARACION ISOTOPICA POR LASER Y SU SELECTIVIDAD.

1.1.- CONCEPTOS Y CONDICIONES.	3
1.2.- CLASIFICACION DE LOS METODOS DE SEPARACION POR LASER.	5
1.3.- SELECTIVIDAD EN LA SEPARACION.	8
1.4.- COMPARACION GENERAL DE DIFERENTES METODOS DE PROCESOS DE SEPARACION SELECTIVOS.	10
1.5.- METODOS IRREVERSIBLES ISOTOPICAMENTE.	13

CAPITULO II

EFFECTO ISOTOPICO Y EXCITACION SELECTIVA.

2.1.- INTRODUCCION.	14
2.2.- ESPECTRO ATOMICO.	15
2.3.- ESPECTROS MOLECULARES.	23

CAPITULO III

METODOS FOTOFISICOS Y FOTOQUIMICOS EN LA SEPARACION ISOTOPICA POR LASER.

3.1.- INTRODUCCION.	32
3.2.- METODOS FOTOFISICOS.	32

3.2.1.	- FOTOIONIZACION A DOS PASOS.	32
3.2.1.1.-	CINEMATICA EN EL PROCESO DE FOTOIONIZACION A DOS PASOS.	40
3.2.1.2.-	USO DE ESTADOS AUTOIONIZANTES.	45
3.2.1.3.-	ALGUNOS REQUISITOS IMPORTANTES.	46
3.2.2.	- DIFUSION INDUCIDA POR LUZ.	53
3.2.3.	- DEFLEXION DE UN HAZ ATOMICO.	57
3.2.4.	- PREDISOCIACION DE CUMULOS DE VAN DER WAALS	62
3.3.	- METODOS FOTOQUIMICOS.	65
3.3.1.	- FOTODISOCIACION A DOS PASOS.	65
3.3.2.	- FOTOPREDISOCIACION.	70
3.3.3.	- EXCITACION MULTIFOTONICA INFRARROJA.	72

CAPITULO IV

VARIACION DE LA SECCION EFICAZ UV DEL $^{235}\text{UF}_6$ DEBIDA A UNA
EXCITACION VIBRACIONAL IR.

4.1.-	INTRODUCCION.	76
4.2.-	ANALISIS NUMERICO.	80
4.3.-	RESULTADOS.	83
	CONCLUSIONES.	85
	BIBLIOGRAFIA.	87

INTRODUCCION

La idea de la separación isotópica por medio de luz es, en principio, no nueva. Hace algunos años se hicieron intentos con isótopos de Hg[1], C[2], O[3], y Cl[4]. En el caso del mercurio se usó una lámpara resonante de ^{202}Hg para excitar precisamente el isótopo ^{202}Hg . Los átomos excitados fueron capturados por reacciones con moléculas simples tales como H_2O , O_2 o HCl . Sin embargo, como la brillantez espectral de las lámparas de descarga clásicas no es suficientemente alta, el número de los átomos excitados fué siempre relativamente pequeño, así estos primeros métodos fotoquímicos fracasaron en el logro de algún éxito significativo.

La creación de fuentes de láser con radiación sintonizable abrió la posibilidad de excitar selectivamente estados cuánticos de átomos y moléculas con energías de excitación en el rango de 0.1-10 eV. En la actualidad es posible obtener radiación coherente en un intervalo de longitudes de onda de 2000 Å a 20 μm con suficiente intensidad para excitar una parte significativa de átomos y moléculas a un estado cuántico elegido.

En 1975 un grupo en la Unión Soviética y, aproximadamente al mismo tiempo un grupo en U.S.A. encuentran la disociación selectiva multifotónica IR del SF_6 [5,6,14-16]. Este proceso requiere equipo muy simple: Un láser pulsado de CO_2 , lentes y celdas conteniendo SF_6 a una presión aproximadamente de 0.4 mbr. Después de unos cuantos minutos la irradiación con una longitud de onda resonante con $^{32}\text{SF}_6$, el espectro infrarrojo muestra una fuerte deflexión de esta molécula isotópica, mientras que el $^{34}\text{SF}_6$ es apenas afectado. Aunque si bien esta no fué la primera

separación isotópica empleando un láser [5,6,8], esta propuesta estimuló (debido a su simplicidad) los trabajos posteriores de separación isotópica por medio de láser [5-19]. Esto causó inquietud en cuanto a la proliferación de armas nucleares, ya que se facilita llevar a cabo un proceso similar con UF_6 [11].

La separación isotópica láser es sin duda uno de los problemas actuales más importantes. La necesidad de contar en tecnología nuclear, energética y médica con materiales cuya composición isotópica difiera de la natural, significa un campo de estudio atractivo para científicos e ingenieros. Estos estudios aplican los últimos datos sobre estructuras moleculares y atómicas y su interacción con luz coherente con el más reciente logro en el desarrollo de láseres sintonizables.

En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de separación de isótopos por medio de láser que podrían ser más baratos, más prácticos, más flexibles, y menos consumidores de energía, que los actualmente existentes. Varios cientos de investigadores en docenas de laboratorios alrededor del mundo están trabajando en este campo vital. Cientos de trabajos sobre este problema han sido publicados subsecuentemente desde los trabajos pioneros de 1969-1972. [20,22].

En el primer capítulo de este trabajo se proporcionan los conceptos básicos y condiciones generales que se deben cumplir para que se lleve a cabo la separación isotópica por medio de láser. En el segundo capítulo se describe la interrelación de los efectos isotópicos, con la excitación selectiva de átomos y moléculas. En un tercer capítulo se describen los métodos más importantes que se emplean en la separación isotópica por medio de láser y su aplicación específica con gran éxito en algunos átomos y moléculas. En el cuarto capítulo se hace un análisis numérico del incremento en la sección eficaz ultravioleta de UF_6 precedida de una absorción infrarroja a temperaturas bajas, para llevar a cabo su disociación. Finalmente se presentan conclusiones.

CAPITULO I

CONCEPTOS, CONDICIONES, CLASIFICACION DE LOS METODOS DE SEPARACION ISOTOPICA POR LASER Y SELECTIVIDAD

1.1.-CONCEPTOS Y CONDICIONES.

El concepto general de la separación isotópica por láser está ilustrado en la figura 1. Cuando átomos o moléculas de diferente composición isotópica (por ejemplo A y B) tienen una línea espectral que no se traslapa con otras, es posible excitar selectivamente con un láser un átomo o molécula (por ejemplo partícula A) de una composición isotópica elegida. La excitación de las partículas A cambia sus propiedades físicas o químicas, y de aquí que puedan separarse de las partículas B recurriendo a las diferencias en las características de las partículas excitadas y las no excitadas. La excitación selectiva por medio de láser de las partículas A puede ser seguida por la reacción química de A para dar productos designados AR o por la absorción de un segundo fotón o múltiples fotones para ionizar o disociar A. También la excitación selectiva de las partículas A puede ser seguida por una transferencia casi resonante de energía a B, la que produce B. Puede ocurrir también una pérdida de energía, por relajación al reservorio térmico con la subsecuente excitación térmica de B. La energía de excitación es aquí, por supuesto, mucho mayor que la energía térmica kT de las partículas, la cual es responsable de la excitación térmica no selectiva de los estados de menor energía de todas las partículas en la mezcla.

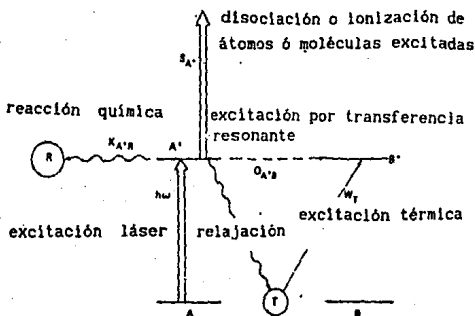


Fig.1. Concepto general de la excitación láser selectiva de partículas A y clasificación de procesos que causan pérdida o conservación de la selectividad, cuando las partículas A están mezcladas con partículas B no excitadas selectivamente.

Para que la fotoseparación sea posible se requiere sean satisfechas las siguientes condiciones:

1.- Tiene que haber al menos una línea de absorción $w_A^{(1)}$, de la partícula A por separar, que no se traslape con alguna línea de absorción de las otras partículas en la mezcla.

2.- Debe disponerse de radiación monocromática a la frecuencia elegida de absorción selectiva $w_A^{(1)}$, con las características de potencia, duración, divergencia, y monocromaticidad necesaria para el método de separación que se use.

3.- Debe encontrarse un proceso primario fotofísico o fotoquímico que transforme las partículas excitadas en especies fácilmente separables de la mezcla.

4.- La selectividad obtenida para la partícula A debe mantenerse durante todos los procesos fotofísicos o fotoquímicos competitivos a través de todo el proceso de separación.

1.2.-CLASIFICACION DE LOS METODOS DE SEPARACION POR LASER.

La selectividad en la excitación está garantizada al usar los cambios en las propiedades de los átomos y las moléculas causados por la fotoexcitación. Los diferentes métodos de separación que son clasificados como fotoquímicos y fotofísicos cumplen con la condición 3, de acuerdo con las siguientes propiedades (figura 2):

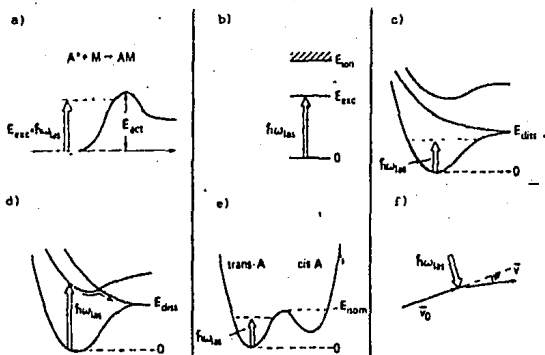


Fig.2. Variación de las propiedades atómicas y moleculares durante la excitación láser; a) realce de reactividad; b) reducción de la energía de ionización; c) reducción en la energía de disociación; d) predisiociación; e) isomerización; f) cambio en la trayectoria mecánica.

1.-La reactividad química de átomos o moléculas frecuentemente se incrementa por la excitación.

2.-La energía de ionización de un átomo o molécula excitado es menor que la de uno no excitado.

3.-La energía de disociación de una molécula excitada es menor que la de una no excitada.

4.-La predissociación ocurre cuando una molécula excitada pasa espontáneamente a un estado disociativo.

5.-La excitación de una molécula podría resultar en isomerización. El isómero, debido a su estructura interna diferente, tiene propiedades químicas diferentes.

6.-El retroceso de un átomo o una molécula ocurre cuando éste absorbe un fotón con cantidad de movimiento $h\nu/c$. Esto ocasiona una fotodeflectión muy pequeña pero observable de la partícula.

7.-Los átomos y moléculas excitados pueden tener una polarizabilidad mayor, una simetría de función de onda diferente, entre otras cosas. Esto puede causar cambios en la sección eficaz de dispersión de otras partículas o en el movimiento en campos externos, respectivamente.

Los cambios en la reactividad de los átomos y las moléculas debido a la absorción fotónica son muy conocidos y han sido usados desde hace tiempo en fotoquímica. La idea del uso de radiación para la excitación selectiva de átomos y moléculas de una cierta composición isotópica seguida de una separación fotoquímica fué concebida casi tan pronto como fueron descubiertos los isótopos (y los efectos isotópicos) en los espectros atómicos y moleculares. El primer intento para producir separación isotópica fotoquímica fué llevado a cabo en 1922. En este experimento fueron expuestas moléculas $^{37}\text{Cl}_2$ a la luz de una fuente (común) la cual pasaba a través de un filtro conteniendo principalmente moléculas $^{35}\text{Cl}_2$. El primer experimento exitoso fué realizado por Kuhn y Martin [23], quienes expusieron moléculas de fosgeno ($\text{CO}^{35}\text{Cl}_2$) a una línea espectral intensa de Al ($\lambda=2816.2 \text{ \AA}$). Casi al mismo tiempo Tiffany [24] propuso un método de excitación selectiva de isótopos de mercurio en una mezcla natural por radiación en la línea de mercurio de 2537 \AA , la cual se hizo pasar a través de un filtro de mercurio absorbedor resonante. También él sugirió que este método debería ser usado en reacciones fotoquímicas selectivas isotópicamente de átomos de mercurio excitados con átomos de oxígeno. El método

fué primeramente investigado y realizado por Zuber en 1935. Después de la guerra el método fotoquímico de separación isotópica del mercurio fué desarrollado en detalle y experimentalmente fué utilizado para separar algunos isótopos de mercurio en pequeñas cantidades.

Naturalmente, después de haber sido creadas las fuentes láser de radiación monocromática intensa fué posible la excitación selectiva de un gran número de átomos y moléculas sin buscar coincidencias accidentales entre líneas intensas de radiación espontánea y líneas de absorción de átomos y moléculas. Una radiación inducida muy intensa, en contraste con radiación espontánea, puede obtenerse a cualquier frecuencia del espectro UV, visible e IR. La invención de láseres condujo a la aplicación del método fotoquímico de separación isotópica a un nuevo nivel experimental. El primer intento de realizar la separación isotópica por medio de radiación láser en un proceso fotoquímico fué llevado a cabo por Shawlow et al. en 1956. Los laseres infrarrojos (IR) de alta potencia permitieron la excitación de niveles vibracionales moleculares e hicieron posible la fotoquímica vibracional. El primer intento de separación isotópica por fotoquímica vibracional fué llevado a cabo por Meyer et al. en 1970 [25]. Ambos experimentos se basan en el incremento de la reactividad química de moléculas excitadas, inducida fotoquímicamente y fracasaron porque toda la química involucrada no preserva la selectividad en la excitación inicial (requisito 4).

Los métodos fotofísicos de selección basados en la ionización y la disociación han tenido mayor éxito. La primera propuesta para la separación isotópica usando fotoionización a dos pasos de moléculas UF_6 , apareció en 1965, fué patentada por Robieux y Auclair [26]. Mientras este método resulto impráctico, la ionización selectiva a dos pasos en átomos y moléculas fué sugerida [27] y demostrada experimentalmente por Letokhov [28,29]. La fotopredisociación selectiva es otro proceso

unimolecular simple para la separación isotópica. En 1974 fué descubierta la disociación molécula selectiva por radiación láser IR de alta potencia [30,31]. Todos estos métodos han sido desarrollados actualmente para uso comercial.

1.3.-SELECTIVIDAD EN LA SEPARACION.

Para una comparación cuantitativa de los métodos de separación se define el COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD en la separación de átomos o moléculas A y B por la relación :

$$K(A/B) = \frac{N_{A F}}{N_{B F}} : \frac{N_{A 0}}{N_{B 0}} = R_f(A/B) : R_0(A/B).$$

Donde $N_{A 0}$ y $N_{B 0}$ son las concentraciones iniciales de las partículas A y B en la mezcla. $N_{A F}$ y $N_{B F}$ son las concentraciones finales de las nuevas moléculas resultantes en la mezcla que contiene los átomos o moléculas A y B por separar. El parámetro $K(A/B)$ se define como la razón isotópica final $R_f(A/B)$ dividida entre la razón isotópica inicial $R_0(A/B)$.

Cuando no se presenta el efecto de separación se tiene $K(A/B)=1$. Los valores $K(A/B) \gg 1$ corresponden a una alta selectividad en la separación. Por ejemplo, en el uranio natural, se tiene una parte de U^{235} en 140 de uranio natural, la razón isotópica $R_0(235/238) = N_0(235)/N_0(238)$, es igual a 0.0072. La fracción molar es $X_0 = N_0(235) / (N_0(235) + N_0(238)) = 0.0071$. Para el combustible del reactor la fracción molar necesita ser aproximadamente 3% ó $N_f(235) / (N_f(235) + N_f(238)) = 0.031$. Así para el uranio, una $K(235/238) = 4.25$ da lugar a un producto propio para emplearse en un reactor. Este valor de selectividad en la separación puede lograrse a través de un proceso de separación de una sola etapa.

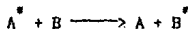
Sin embargo, en todas las etapas del proceso de separación, desde la excitación hasta la extracción física del componente deseado, hay procesos que degradan la selectividad por excitación inicial. En la figura 1, se muestran los procesos involucrados en

la conservación o pérdida de la selectividad lograda por la excitación de las partículas tipo A.

Estos procesos son los siguientes :

1.-Excitación térmica no selectiva. Las moléculas excitadas (todo esto se aplica de igual manera a átomos) pueden relajarse a estados de menor energía antes de que A^* sea afectado por el proceso de separación primario. Para la excitación vibracional la relajación se lleva a cabo sin radiación, y de aquí que la mezcla gaseosa se caliente a una temperatura $T > T_0$. Como resultado, los niveles vibracionales de las moléculas A y B a energía E_{lv} están térmicamente poblados con la probabilidad de Boltzman $\exp[-E_{lv}/kT]$. La excitación térmica es completamente no selectiva y las moléculas de tipo A y B son por lo tanto procesadas a la misma razón bajo radiación. La energía de excitación láser debe entonces ser significativamente mayor que la energía térmica kT .

2.-Transferencia de excitación resonante. Este proceso ocurre cuando una molécula excitada A^* colisiona con una molécula no excitada B.



La sección eficaz de la transferencia de excitación resonante para moléculas con niveles casi resonantes es frecuentemente cinemática-gaseosa, y para átomos ésta puede ser cientos de veces mayor. Así es esencial entonces que el proceso de separación primario ocurra en una escala corta de tiempo comparada con la de las colisiones A-B.

3.-Procesos mezclados. La selectividad puede reducirse por procesos secundarios que actúan después de que el paso de separación primario de reacción química, disociación, ionización o deflexión de partículas ha ocurrido. Las reacciones en cadena del radical libre iniciadas por los productos $A^* + R$ o los fragmentos de disociación de A^* pueden atacar a B. En el proceso

de ionización el intercambio de carga entre el ión A^+ y el átomo neutro B ($A^+ + B \longrightarrow A + B^+$) ocurre con gran probabilidad.

1.4.-COMPARACION GENERAL DE DIFERENTES METODOS DE PROCESOS DE SEPARACION SELECTIVOS.

Se muestran algunas condiciones importantes para llevar a cabo un proceso de separación altamente selectivo con átomos o moléculas del tipo A .

Reacción Fotoquímica. Para producir alta selectividad en la separación, debe encontrarse que una reacción química entre las moléculas excitadas A^* y los aceptores adecuados R ocurra a una razón K_{A^*R} (razón de producción total de A^*R promediada en el tiempo) sustancialmente mayor que la razón de pérdida de selectividad por transferencia resonante de excitación Q_{A^*B} , y por excitación térmica W_T :

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

Es también necesario que la razón de reacción del reactivo R con las moléculas no excitadas A y B sea mucho menor que la de su reacción con las moléculas excitadas A^* .

$$K_{AR} \gg K_{AR} = K_{BR}$$

En principio las condiciones 2 y 3 para que la fotoseparación sea posible, se cumplen aún cuando en cada caso específico R debe seleccionarse especialmente. Para asegurar un alto grado de selectividad con las moléculas A y B , es importante cumplir las condiciones 2 y 3 con amplio margen. Es importante hacer notar que tal proceso no está controlado totalmente por la radiación láser, debido a que depende de la relación entre las razones de reacción química, de desexcitación, y de transferencia de excitación en colisiones elementales. La eficiencia y selectividad de las separaciones fotoquímicas están limitadas por

la habilidad de encontrar sistemas de reacción que satisfagan las condiciones 2 y 3, y no den lugar a mezclas a través de reacciones subsecuentes no deseadas.

Fotoionización y Fotodisociación a dos Pasos . Un segundo láser es usado para inducir la transición de las partículas A^* a otro estado para el cual la razón de pérdida de selectividad es mucho menor. Esto puede ser logrado por fotoionización de átomos excitados selectivamente o fotodisociación de moléculas excitadas selectivamente. La segunda radiación láser no selecciona entre A y B sino entre partículas excitadas y no excitadas. Para mantener la selectividad inicial la razón de la transición inducida por láser de A^* , SA^* , debe exceder a la razón de transferencia de excitación resonante y de excitación térmica.

$$SA^* \gg QA^* B, Wt$$

Así como también la razón de fotoionización y fotodisociación de las partículas no excitadas A y B.

$$SA \gg SA = SB$$

A diferencia de lo que ocurre en el amarre químico de partículas excitadas este método es universal para la producción de alta selectividad en la separación. Una alta selectividad puede obtenerse siempre usando un láser de potencia suficientemente alta para asegurar que la fotoionización o fotodisociación de las partículas excitadas ocurra rápidamente en comparación con el proceso de colisión. Todo esto excepto la etapa final de la separación esta completamente controlado por la radiación láser y es un hecho muy importante de estos métodos fotofísicos.

$$K(\text{fotofísico})(A/B) \gg K(\text{fotoquímico})(A/B)$$

Los procesos de mezcla que compiten en la etapa final de la separación son frecuentemente análogos a aquellos que destruyen la selectividad en los procesos fotoquímicos pero generalmente son menos efectivos. La gran ventaja de la excitación a dos pasos es que la partícula ionizada o disociada tiene propiedades que difieren mucho más que B misma de las propiedades de las no excitadas A y B.

Fotopredisociación y Fotoisomerización. Los procesos unimoleculares con un solo fotón de predisociación y fotoisomerización molecular (fig.2,d y e) parecen combinar las ventajas de los procesos fotoquímicos de un paso (un solo láser) y los procesos fotofísicos sin colisiones a dos pasos (o multipaso). Los pasos de excitación y separación primarios están combinados debido a que la disociación o reagrupamiento de la molécula selectivamente excitada ocurre espontáneamente sin colisiones. Puesto que la razón espontánea puede ser lenta y no es controlada por la radiación láser, es muchas veces más efectivo inducir el proceso por colisiones. En la práctica, estos métodos son intermedios entre el fotoquímico y el fotofísico a dos pasos.

Deflexión de Partículas. Los efectos sexto y séptimo (fig:2.f) usan pequeños cambios en las propiedades de las partículas durante la excitación, los cuales pueden ser vistos en experimentos con haces atómicos y moleculares. La excitación isotópica selectiva de partículas en un haz provee de un pequeño cambio en la trayectoria de las partículas isotópicas elegidas y puede ser usado para la separación isotópica [32]. Sin embargo aún colisiones débiles y rasantes son suficientes para alterar las trayectorias y destruir la selectividad. Estos métodos requieren así haces atómicos o moleculares de baja intensidad en muy altos vacíos. La masa en todas partes es mucho menor que la de los tres primeros métodos. Se debe enfatizar que estas dificultades no son debidas al uso de haces atómicos o moleculares sino al hecho de que la excitación trae solo pequeños

cambios en las propiedades de las partículas. Por ejemplo, en los métodos de fotoionización o fotodisociación selectiva, los iones o fragmentos disociados acelerados poseen trayectorias alteradas drásticamente. En estos casos puede usarse haces atómicos o moleculares de alta densidad bajo condiciones menos estrictas para el vacío.

1.5.-METODOS IRREVERSIBLES ISOTOPICAMENTE.

Un concepto totalmente diferente de separación puede ser empleado en procesos donde la selectividad no existe como resultado de la excitación selectiva, sino es debido a una selectividad isotópica inherente en la cinética del proceso. Los efectos isotópicos cinéticos en reacciones químicas son un ejemplo bien conocido. Por ejemplo, la separación isotópica es posible en mezclas moleculares con altas temperaturas vibracionales y bajas temperaturas traslacionales. El calentamiento vibracional no selectivo puede ser realizado por una excitación con laser o por descarga eléctrica [33-36]. En estos sistemas el isótopo seleccionado está definido por constantes de razones cinéticas. La selección del isótopo no puede ser invertido. Este método no es universal cuando se compara con los discutidos anteriormente. Puede usarse para un número limitado de isótopos en moléculas simples; por lo tanto no lo discutiremos en este trabajo.

CAPITULO II

EFFECTO ISOTOPICO Y EXCITACION SELECTIVA

2.1.- INTRODUCCION.

El primer paso de cualquier esquema de separación isotópica es la absorción de un fotón por el átomo o molécula del isótopo deseado a una longitud de onda para la cual la especie isotópica no deseada es relativamente transparente. Así, es necesaria una transición con un corrimiento isotópico mayor que su ancho de línea de absorción. Esto significa que las partículas a separar deban estar en forma de vapor, debido a que las líneas en los líquidos son generalmente de ancho de banda grande. En los sólidos el corrimiento isotópico puede ser observado en algunos cristales. Sin embargo no se puede lograr la separación isotópica debido a que los procesos de separación que siguen a la excitación óptica, los que serán discutidos adelante, no son aplicables. El espectro de absorción no deberá ser tan denso que el corrimiento resulte en coincidencia con otro pico de absorción de las especies isotópicas no deseadas. Generalmente hablando, estos requisitos relacionan al espectro de absorción de átomos y moléculas bajo la acción de un campo láser, pero no a la absorción de campo débil típico de la espectroscopia. Una selectividad por excitación isotópica es ciertamente importante, aún en un campo débil. Sin embargo, en casos donde el efecto isotópico no existe en la absorción lineal, la selectividad isotópica puede muchas veces ser obtenida en el espectro de absorción no lineal, en particular en la absorción multifotónica.

2.2.-ESPECTRO ATOMICO.

El corrimiento isotópico en el espectro atómico es causado por cambios en la masa nuclear con un número variable de neutrones, en el volumen nuclear y por consiguiente en la distribución de carga, y en el espín nuclear [37,38].

Efecto Isotópico de Masa, este primer efecto surge estrictamente de la diferencia en las masas nucleares. La energía cinética total de los N electrones y del núcleo de masa M es.

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{p^2}{2M} \quad 2.1$$

Respecto al centro de masa del átomo $\bar{P} = -\sum \bar{P}_i$ y así:

$$\begin{aligned} E_k &= \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{(\sum \bar{P}_i)^2}{2M} \\ &= \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{M} (\sum \bar{P}_i \bar{P}_j) \end{aligned} \quad 2.2$$

$$= \sum \frac{p_j^2}{2\mu} + \frac{1}{M} (\sum_{i < j} \bar{P}_i \bar{P}_j) \quad 2.3$$

donde $\mu = \frac{mM}{M+m}$ es la masa reducida del sistema núcleo-electron.

En el caso de un átomo hidrogenoide (átomo con un electron), comparando (2.3) con (2.1) se muestra que los niveles de energía son los mismos que aquellos para un átomo con núcleo infinitamente pesado (estacionario), excepto que la constante de Rydberg

$$R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m e^4}{100 c h^3 (4\pi\epsilon_0)^2}$$

tiene que ser remplazada por

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{100ch^3 (4\pi\epsilon_0)^2} = \frac{R_{\infty} M}{(M+m)} = \frac{R_{\infty} (A-Zm)}{(A-Zm+m)} \quad 2.5$$

en

$$E = -R (1/n^2) \quad 2.6$$

Se tiene que el corrimiento $\Delta\nu$ en el número de onda $\bar{\nu}$ para dos isótopos que difieren en masa por ΔM es

$$\Delta\bar{\nu}/\nu = \Delta E/E = \Delta\mu/\mu = m\Delta M/M^2 \quad 2.7$$

el corrimiento isotópico, en orden de magnitud, es igual a.

$$\Delta\bar{\nu} = \nu \frac{m\Delta M}{M^2} \quad 2.8$$

donde ΔM es la diferencia de masa isotópica. La expresión (2.8), en orden de magnitud también es válida para átomos alcalinos. El corrimiento isotópico es máximo para átomos hidrogenoides y decrece directamente con $1/M^2$ para átomos pesados. Para la línea H_{α} con $\lambda=656.28\text{nm}$ ($\gamma=15253\text{ cm}^{-1}$) el corrimiento de masa isotópico para H-D es igual a $\Delta\lambda=1.17\text{\AA}$ ($\Delta\gamma=4.12\text{ cm}^{-1}$), y para $^{39}\text{K}-^{41}\text{K}$ es solamente de 0.008 cm^{-1} , que es 10^3 veces menor. Para átomos pesados el valor del corrimiento de masa isotópico es insignificante. La tabla 1 ilustra los resultados para corrimientos isotópicos de ciertos átomos junto con el valor del desdoblamiento Doppler de la línea de absorción para la temperatura necesaria para obtener vapor de esos elementos a una presión de 1 torr.

En todos los átomos excepto hidrógeno y los iones hidrogenoides existe además del "CORRIMIENTO DE MASA NORMAL", el "CORRIMIENTO DE MASA ESPECÍFICO" que depende de manera más complicada de la correlación de los movimientos electrónicos.

Generalmente los efectos normal y específico son de tamaño comparable, lo cual en general produce corrimientos diferentes para diferentes niveles de energía. La contribución que resulta de usar μ en lugar de m en (2.3), (es decir la contribución del primero de los dos términos nucleares en (2.2), es llamada "CORRIMIENTO DE MASA NORMAL" y es fácilmente calculable. La contribución de la correlación de cantidad de movimiento es llamada "CORRIMIENTO DE MASA ESPECIFICO", éste puede ser

TABLA 1.

Corrimientos isotópicos en líneas resonantes de algunos átomos.

Isótopos	Corrimiento $\Delta\gamma_L$ (cm^{-1})	Longitud de onda ($\lambda = \text{nm}$)	Temperatura para la pre- sión de 1 Torr. [°K]	Ancho Doppler $\Delta\nu_D$ (cm^{-1})
${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$	+0.350	323.26	1000	0.026
${}^{10}\text{B}-{}^{11}\text{B}$	+0.175	249.77	2670	0.44
${}^{39}\text{K}-{}^{41}\text{K}$	+0.008	769.99	610	0.036
${}^{63}\text{Cu}-{}^{65}\text{Cu}$	+0.018	324.75	1900	0.12
${}^{85}\text{Rb}-{}^{87}\text{Rb}$	+0.002	780.02	570	0.023
${}^{84}\text{Sr}-{}^{88}\text{Sr}$	+0.0086	460.73	1100	0.056
${}^{88}\text{Sr}-{}^{90}\text{Sr}$	-0.0076	460.73	1100	0.056
${}^{107}\text{Ag}-{}^{109}\text{Ag}$	-0.015	328.07	2270	0.10
${}^{194}\text{Pt}-{}^{196}\text{Pt}$	-0.10	265.95	3000	0.11
${}^{200}\text{Hg}-{}^{202}\text{Hg}$	-0.179	253.65	400	0.040
${}^{235}\text{U}-{}^{238}\text{U}$	-0.280	424.63	2500	0.055
${}^{241}\text{Am}-{}^{243}\text{Am}$	-0.204	605.46	1770	0.033

comparable o de un orden de magnitud mayor que el corrimiento normal, y resulta muy difícil calcularlo exactamente para átomos

pesados. Con la rápida disminución debido al incremento de M, ambos efectos pueden ser generalmente ignorados en el último tercio de la tabla periódica (figura 3) [39], pero en el segundo tercio el "CORRIENTO ESPECIFICO" puede ser suficientemente grande e inducir incertidumbre en la evaluación del "CORRIENTO POR VOLUMEN", el cual es el efecto dominante para elementos pesados.

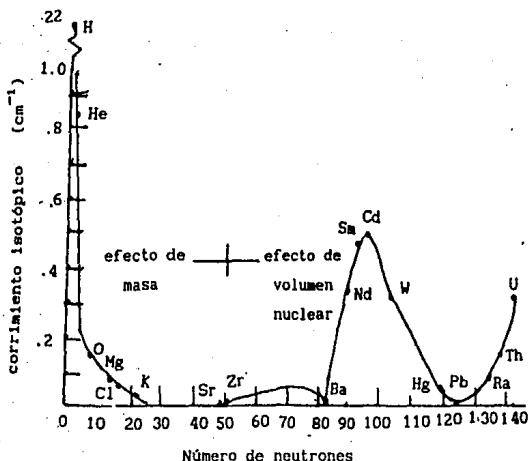


Fig.3. Corrientes isotópicas atómicas VS número de neutrones.

Es fácil demostrar entonces que para un átomo hidrogenoide la diferencia de energía δE entre dos niveles equivalentes E_0 de dos isótopos diferentes es tal que:

$$\delta E/E_0 = + \delta (1/(1+m/M)) = - \delta (m/M) = + m/M(\delta M/M). \quad 2.7$$

(Dado que la energía E_0 es negativa, δE tiene el signo opuesto a δM).

Para un átomo con muchos electrones, el anterior razonamiento simple es solo cualitativo. La evaluación de la masa reducida de un electrón dado debe involucrar varios orbitales electrónicos del átomo y el cálculo completo es complejo. Se puede notar que el movimiento del núcleo conduce a corrimientos de energía relativamente apreciables sólo para elementos de número atómico bajo donde hay una variación relativamente grande de la masa nuclear entre diferentes isótopos.

Efecto Isotópico de Volumen o de Campo, este segundo efecto, el cual causa una desviación del potencial Coulombiano, surge de la diferencia en el volumen nuclear para diferentes isótopos. Si suponemos la carga nuclear distribuida a través del volumen nuclear, entonces la energía potencial de un electrón atómico dentro del núcleo es menos negativa que para una carga nuclear puntual. Consecuentemente los electrones están menos ligados a un volumen nuclear mayor y por lo tanto a un isótopo más pesado. El efecto es apreciable sólo para orbitales que representan una densidad electrónica considerable en el núcleo, es decir electrones S, y en un grado mucho menor para electrones $P_{1/2}$ (tomando en cuenta efectos relativistas). Así el corrimiento isotópico volumétrico (o corrimiento isotópico de campo), tiende a ser igual para todos los niveles de una configuración, y es más grande conforme aumenta el número de electrones S en la configuración. Las medidas de los corrimientos isotópicos pueden ser de considerable ayuda en la asignación de niveles de energía experimentales a configuraciones específicas. El efecto de volumen aumenta en importancia con el incremento del tamaño nuclear, mientras que la figura 3, muestra que el efecto de masa decrece en importancia con el incremento de masa atómica. Así los corrimientos isotópicos observados en elementos ligeros ($Z < 30$) son debidos principalmente al efecto de masa, mientras que en los elementos pesados ($Z > 50$) ellos tienden a ser principalmente el resultado del efecto de volumen. Esto es afortunado, debido a que esto significa que la ayuda mencionada

anteriormente sobre las asignaciones de las configuraciones de niveles de energía determinados empíricamente son posibles donde más se necesita en los espectros extremadamente complejos de los elementos lantanidos y actinidos.

El efecto directamente observable de los corrimientos isotópicos, es un cambio en la longitud de onda o de número de onda de cada línea espectral. La convención usual (pero no universal) es considerar un corrimiento isotópico positivo si el número de onda crece cuando se incrementa el número de masa atómico A. Es difícil inferir corrimientos de energía absolutos a partir de los datos de número de onda, especialmente en átomos que contienen unos cuantos electrones. Generalmente, sólo se dan corrimientos de niveles relativos, con el corrimiento isotópico del nivel base escogido arbitrariamente como cero. El corrimiento isotópico de un nivel excitado es entonces positivo si la energía de excitación crece con un incremento de A.

Desdoblamiento Hiperfino. Este tercer efecto es el producido por la interacción del momento magnético del núcleo con el campo magnético producido en el núcleo por el movimiento de los electrones, y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear que interacciona con el gradiente del campo eléctrico electrónico en el núcleo, estos dos efectos son del mismo orden de magnitud, y dan por resultado lo que se conoce como estructura hiperfina (hfs), término usado con más frecuencia para los efectos debidos a la interacción dipolo eléctrico y cuadrupolo magnético. Como ilustración, la figura 4 muestra la estructura hiperfina de la línea 253.7nm de dos diferentes isótopos de mercurio, uno estable y otro radiactivo (^{197}Hg). Muestra también las componentes de la estructura isomérica hiperfina resaltada cuando el núcleo ^{197}Hg es excitado al estado isomérico con una energía de 200Kev y una vida media de 25 hrs. El corrimiento isotópico para muchos elementos, especialmente elementos pesados, es generalmente varias veces mayor que el ancho Doppler:

$$\Delta\gamma_D = \gamma_0 7.16 \times 10^{-7} (T/A)^{1/2}$$

2.8

donde T es la temperatura del vapor y A su peso (en u.a.m.).

Puesto que la separación isotópica atómica se obtiene comúnmente a presiones de gas comparativamente bajas (menores que varios torr), el efecto Doppler es el mecanismo principal para el ensanchamiento de la línea espectral.

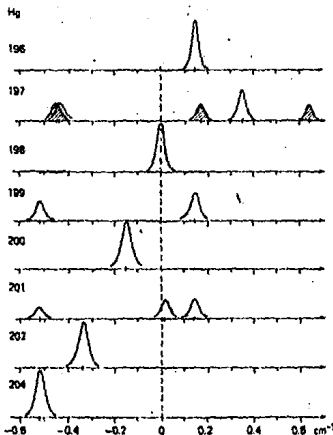


Fig.4. Estructura hiperfina de la línea 253.7 para diferentes isótopos de Hg (El isótopo ^{197}Hg es radiactivo con una vida media de 65 hrs; las líneas sombreadas en éste espectro pertenecen a átomos con núcleo excitado, estas denotan la estructura isomérica)

Para varios elementos alcalinos el corrimiento isotópico es menor que el ancho Doppler. En tales casos la excitación selectiva resulta imposible sin tomar medidas adicionales para incrementar la selectividad. Hay al menos dos métodos para incrementar la excitación selectiva basados en la eliminación del ensanchamiento Doppler.

Primero, uno puede usar haces atómicos en los cuales el ancho Doppler está determinado por la divergencia angular del haz (Figura 5a). Este método es particularmente conveniente en la separación isotópica a través de la fotoionización selectiva cuando, por muchas otras consideraciones, el uso de un haz atómico parece más razonable. Los experimentos sobre separación de los isótopos de Ba[32] y Ca[40] con muy pequeños corrimientos isotópicos usan el método de haz atómico.

Segundo, se pueden aplicar los métodos de excitación por dos cuanta en el campo de dos ondas opuestas de luz con frecuencias iguales [41] Figura 5b. Un pico de absorción estrecho en el centro de una línea de absorción ensanchada por efecto Doppler permite, en principio, la excitación selectiva de los átomos para los cuales el corrimiento isotópico es cientos de veces más pequeño que el ancho Doppler. Este método necesita intensidades altas en comparación con el método de excitación por un solo fotón. Tal método de incrementar la selectividad en la excitación ha sido considerado teóricamente [42,43] y demostrado experimentalmente por la espectroscopia sin efecto Doppler [44], sin embargo no ha sido aún aplicado en los experimentos de separación isotópica.

2.3.- ESPECTRO MOLECULAR.

En la teoría de las moléculas, representa un papel fundamental el hecho de que las masas de los núcleos de los átomos son muy grandes comparadas con la masa de los electrones. Gracias a esta diferencia entre las masas, las velocidades del movimiento de los núcleos en la molécula son pequeñas respecto de las velocidades de los electrones. Esto ofrece la posibilidad de considerar el movimiento electrónico suponiendo los núcleos en reposo y situados a distancias dadas unos de otros.

La gran diferencia entre la masa de los núcleos y la de los electrones ofrece la posibilidad de descomponer el problema que plantea la determinación de los niveles energéticos de una molécula en dos partes. Se determinan primero los niveles de energía del sistema de electrones, suponiendo los núcleos inmóviles, como función de la distancia entre estos últimos (términos electrónicos). Después se puede estudiar el movimiento de los núcleos para un estado electrónico dado (aproximación de Born-Oppenheimer).

Omitiendo la interacción spin-órbita y otras interacciones relativistas, el hamiltoniano de una molécula poliatómica es

$$\hat{H} = -\hbar^2/2 \sum_{\alpha} 1/m_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 - \hbar^2/2m \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2/r_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha} \sum_i Z_{\alpha} e^2/r_{\alpha i} + \sum_{i>j} e^2/r_{ij} \quad 2.9$$

donde el núcleo α tiene una masa m_{α} y número atómico Z_{α} , $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , $r_{\alpha i}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α , y r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j . Los primeros dos términos del hamiltoniano denotan la energía cinética nuclear y la energía cinética electrónica, respectivamente, los últimos tres términos denotan la repulsión entre los núcleos, la atracción entre el electrón y el núcleo y la repulsión entre los electrones,

respectivamente.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, se desprecia el término de la energía cinética del núcleo la ecuación de onda electrónica es

$$(-\hbar^2/2m \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2/r_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha} \sum_i Z_{\alpha} e^2/r_{i\alpha} + \sum_i \sum_{i > j} e^2/r_{ij}) \psi_e = E \psi_e \quad 2.10$$

Así, para un conjunto dado de posiciones nucleares, ψ_e depende sólo de las coordenadas de los electrones. Debido a que las posiciones de los núcleos pueden y de hecho afectan la energía y la función de onda del electrón, pero para un conjunto dado de $r_{\alpha\beta}$ el término

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2/r_{\alpha\beta}$$

se hace constante, de forma que la energía electrónica viene dada por

$$E_e = E - \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2/r_{\alpha\beta}$$

De esta forma la ecuación (2.10) se convierte en

$$\left(\sum_i (-\hbar^2/2m \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^2/r_{i\alpha}) + \sum_{i > j} e^2/r_{ij} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad 2.11$$

la función de onda nuclear viene dada por

$$\left(- \sum_{\alpha} \hbar^2/2M_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 + E_e(r_{\alpha\beta}) \right) \quad 2.12$$

La ecuación (2.11) se resuelve para valores específicos de $r_{\alpha\beta}$ y, así, E_e depende de los mismos valores. El valor E_e obtenido de la ecuación (2.11) es usado como energía potencial en la ecuación (2.12). Obsérvese que la solución de la ecuación

(2.12) no depende de las coordenadas del electrón, sino del estado electrónico. Por lo tanto cada estado electrónico tiene su propia función de onda nuclear ψ_n . La energía total del sistema puede escribirse como la suma de las dos cantidades separadas

$$E = E_e + E_n \quad 2.13$$

Aquí $E_e = U_e$ es la energía electrónica (incluyendo la energía de interacción coulombiana de los núcleos)

y

$$E_n = E_v + E_R$$

donde

$E_v = (v + 1/2)\bar{\nu}_0 - X(v + 1/2)^2\bar{\nu}_0 \text{ cm}^{-1}$, es la energía vibracional de los núcleos de la molécula referida al estado vibracional más bajo, X es una constante positiva pequeña y $\bar{\nu}_0$ la frecuencia fundamental

$E_R = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1) \text{ cm}^{-1}$, es la energía rotacional, B la constante rotacional, D es la constante de distorsión centrífuga, es una cantidad pequeña y positiva, del orden de la milésima parte de B [45].

Cada línea en un espectro de vibración-rotación generalmente corresponde al cambio de la molécula de un determinado nivel rotacional (y vibracional) a otro. Si despreciamos las anarmonicidades y las distorsiones centrífugas, tenemos que

$$\Delta E_{VR} = Bv'J'(J'+1) + (v'+1/2)\bar{\nu}_0 - Bv''J''(J''+1) - (v''+1/2)\bar{\nu}_0$$

(2.14)

con $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$

En las moléculas lineales, posean o no posean momento dipolar

eléctrico permanente, son activas en el espectro infrarrojo (IR) si alguna de sus vibraciones produce un dipolo oscilante. Hay dos tipos de vibraciones activas en IR;

1) El momento dipolar oscilante es paralelo al eje molecular. Esto origina las llamadas bandas paralelas. Las reglas de selección son $\Delta v = \pm 1$ y $\Delta J = \pm 1$.

Puesto que $v' = v'' + 1$ y $J' = J'' + 1$, tenemos de la ecuación (2.14) que

$$\Delta v_{v''} = \bar{\nu}_0 + 2Bv'' + (3Bv'' - Bv''')J + (Bv'' - Bv''')J^2$$

si

$$Bv'' = Bv''' = B$$

entonces para

$$J' = J'' - 1 ; \quad \Delta E_{v''} = \bar{\nu}_0 - 2BJ \quad \text{rama P}$$

$$J' = J'' + 1 ; \quad \Delta E_{v''} = \bar{\nu}_0 + 2B(J + 1) \quad \text{rama R}$$

2) El momento dipolar oscilante es perpendicular al eje molecular. Esto origina las bandas perpendiculares. Las reglas de selección son $\Delta v = \pm 1$ y $\Delta J = 0, \pm 1$. La transición $\Delta J = 0$ aparece debido a que una componente del campo eléctrico ξ perpendicular al eje molecular puede excitar la vibración sin causar cambios rotacionales.

Para la molécula diatómica esta componente de ξ no puede causar vibración a menos que la molécula posea un momento orbital electrónico no nulo. La transición $\Delta J = 0$ da lugar a un nuevo grupo de líneas llamadas Q.

$$J' = J'' ; \quad \Delta E_{v''} = \bar{\nu}_0 (v' - v'') = \bar{\nu}_0 \quad \text{rama Q}$$

En los espectros moleculares vibracionales el corrimiento isotópico es mucho mayor que el ancho Doppler, pero debido a una rica estructura rotacional de las moléculas complejas pesadas, aparece un fuerte traslape en las bandas rotacional-vibracional de varios isótopos. En suma, debido a las interacciones intermoleculares la degeneración de muchas líneas es removida de modo que casi no es posible encontrar aisladamente líneas

rotacionales-vibracionales no traslapadas. En este caso podemos hacer uso del corrimiento isotópico de toda la banda vibracional. El ancho medio de la estructura rotacional es determinado por la expresión aproximada:

$$\Delta\gamma_{rot} = 4.6(B_0 T_{rot})^{1/2}. \quad 2.15$$

Donde B_0 es la constante rotacional, T_{rot} es la temperatura rotacional (en cm^{-1}). En la tabla 2, se muestran corrimientos vibracionales isotópicos y datos espectroscópicos de algunas moléculas.

Solamente en moléculas muy ligeras (por ejemplo H_2O y HDO , $^{10}\text{BCL}_3$ y $^{11}\text{BCL}_3$, etc.) el corrimiento isotópico excede el ancho de banda rotacional. La situación es algo mejor para las moléculas con una rama-Q bien pronunciada en su banda vibracional. El ancho de banda de la rama-Q es generalmente mucho menor que el ancho de banda rotacional, $\Delta\gamma_{rot}$, y, por lo tanto, aún para algunas moléculas pesadas (por ejemplo, $^{16}\text{O}_4$) es posible asegurar la excitación selectiva de los niveles vibracionales de la molécula cuyo isótopo se desea separar.

Sin embargo, para muchas moléculas poliatómicas el ancho de la rama-Q es mucho mayor que el corrimiento isotópico. En este caso el ensanchamiento rotacional de la rama-Q puede reducirse enfriando el gas. Para prevenir la licuefacción del gas, es recomendable hacer uso de enfriamiento dinámico durante la expansión adiabática del gas molecular [46,47] Figura 5c.

En una expansión a una razón supersónica, cuando una porción considerable de la energía de los grados internos de libertad es transferida al movimiento traslacional del gas, el enfriamiento traslacional y rotacional del gas puede llegar a $T < 2-100^\circ\text{K}$.

La baja temperatura traslacional estrecha el ancho Doppler y la baja temperatura rotacional lleva a las moléculas hasta sus estados rotacionales más bajos. Estos efectos producen una gran simplificación del espectro. Las primeras medidas espectrales exitosas en gas enfriado dinámicamente han sido hechas para SF_6 y UF_6 [48]. Este método hace posible la excitación altamente

selectiva isotópicamente para la banda γ_3 del $^{235}\text{UF}_6$.

La excitación multifotónica de los niveles vibracionales abren una nueva posibilidad para la excitación selectiva isotópica sin corrimiento isotópico en la absorción IR lineal [49]. La figura 6a [53], muestra los espectros de absorción lineal de las moléculas $\text{CH}_3^{14}\text{NO}_2$ y $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$ sobre un intervalo de $900\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ (bandas γ_7 y γ_{13}) tomados con una resolución de aproximadamente 0.5cm^{-1} . No hay corrimiento isotópico para la banda γ_{13} dentro de los errores experimentales. En el campo IR intenso (arriba de 10^7W/cm^2) los espectros de absorción moleculares cambian en forma diferente, lo cual es equivalente a un corrimiento isotópico que aparece de aproximadamente 5cm^{-1} Figura 6b. Este efecto ha sido usado para la separación de isótopos de nitrógeno en una mezcla isotópica de moléculas de nitrometano.

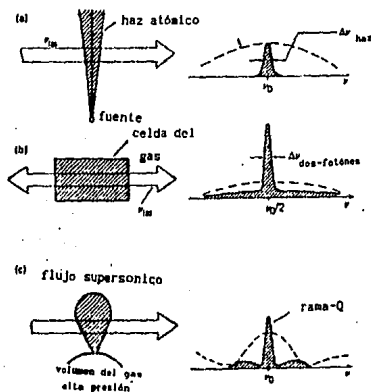


Fig.5. Métodos para incrementar la excitación selectiva para líneas de absorción traslapadas; a) método de haz atómico o molecular; b) método de excitación doblemente cuantizada en una onda de luz estacionaria; c) método de gas molecular enfriado durante una expansión adiabática.

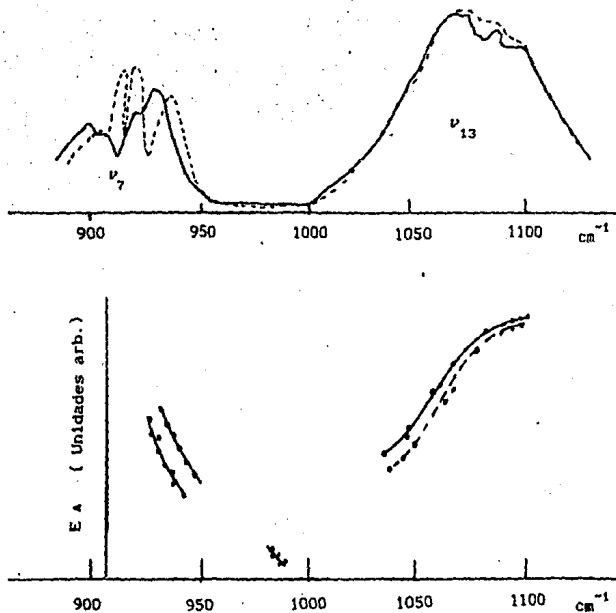


Fig.6. Efectos isotópicos para las bandas ν_7 y ν_{13} de CH_3NO_2 (la curva continua corresponde a $\text{CH}_3^{13}\text{NO}_2$ y la punteada a $\text{CH}_3^{14}\text{NO}_2$); a) espectro de absorción lineal a una presión de 20 torr ; b) espectro de absorción multifotónico a una densidad muy grande aproximadamente 10^9 Wcm^{-2} y presión de 2 torr.

TABLA 2.

Corrimientos vibracionales isotópicos y datos espectroscópicos de algunas moléculas.

Molécula	Abundancia (%)	Temperatura de ebullición T (°K)	Constantes	
			rotacional B (cm ⁻¹)	Ancho de la estructura rotacional (cm ⁻¹)
¹⁰ BCL ₃	18.8	285	0.106	25
¹¹ BCL ₃	81.2			
¹⁴ NH ₃	99.6	240	9.94	71
¹⁵ NH ₃	0.4			
²⁸ SiF ₄	92.2	100	0.141	17
²⁹ SiF ₄	4.7			
³⁰ SiF ₄	3.1			
³² SF ₆	95.1	209	0.91	16
³³ SF ₆	0.7			
³⁴ SF ₆	4.2			
³⁶ SF ₆	0.01			
¹⁸⁹ O ₃ O ₄	16.1	400	0.13	27
¹⁹⁰ O ₃ O ₄	26.4			
¹⁹² O ₃ O ₄	41.0			
²³⁵ UF ₆	0.72	329	0.056	16
²³⁸ UF ₆	99.28			

Molécula	Ancho de la zona Q (cm ⁻¹)	Frecuencias vibracionales (cm ⁻¹)					
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
¹⁰ BCL ₃				480	994	243	
¹¹ BCL ₃			471	462	985	243	
¹⁴ NH ₃		3337	950	3444	1628		
¹⁵ NH ₃		3335	926		1625		
²⁸ SiF ₄		794		1032	389		
²⁹ SiF ₄				1023	388		
³⁰ SiF ₄				1014	386		

$^{32}\text{SF}_6$	2	769	639	947	615	522	344
$^{33}\text{SF}_6$				939	613		
$^{34}\text{SF}_6$		775	644	930	612	524	563
$^{36}\text{SF}_6$				914	608		
$^{189}\text{OsO}_4$	3.5			+0.75			
$^{190}\text{OsO}_4$				+0.5			
$^{192}\text{OsO}_4$		965	333	960	329		
$^{235}\text{UF}_6$	4			+0.55			
$^{238}\text{UF}_6$		668	532	623	186	202	144

EL corrimiento isotópico en los espectros electrónicos moleculares aparece solamente en los casos donde hay líneas electrónicas-vibracionales-rotacionales angostas correspondientes a transiciones entre niveles de energía discretos. Sin embargo, es muy difícil calcular e interpretar estos corrimientos. El efecto isotópico ha sido estudiado solamente para moléculas diatómicas y algunas moléculas poliatómicas simples, pero para muchas moléculas no hay datos experimentales disponibles [50,51]. La molécula H_2CO , cuyo espectro contiene los corrimientos isotópicos para los átomos de H, C y O, es una excepción importante.

Nuestra discusión hasta aquí ha considerado solamente un medio gaseoso. Ciertamente es posible usar una solución molecular a baja temperatura en una matriz. En este caso uno puede obtener espectros electrónico-vibracional y vibracional considerablemente simplificados los cuales proveen de alta selectividad en la excitación. El primer experimento sobre separación isotópica por laser en un medio condensado a baja temperatura (menor que 4^0K), fue llevado a cabo en la excitación electrónica de la molécula S-tetrazene [52]. Sin embargo, este método es poco favorable para ser altamente productivo o industrialmente aplicable.

CAPITULO III

MÉTODOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS EN LA SEPARACIÓN ISOTÓPICA LASER

3.1.-INTRODUCCION.

Existen muchos métodos de separación por luz láser, aquí solo se considerarán los métodos fotofísicos y fotoquímicos más importantes que se usan para llevar a cabo la ionización atómica y disociación molecular.

3.2.-MÉTODOS FOTOFÍSICOS.

3.2.1.-FOTOIONIZACIÓN A DOS PASOS.

De los métodos fotofísicos de separación isotópica por láser se considera el más importante el de fotoionización atómica o molecular a dos pasos. En el primer paso se lleva a cabo la excitación selectiva del isótopo deseado por la absorción de fotones de una longitud de onda particular de un láser sintonizable. En el segundo paso los átomos o moléculas son ionizados por un segundo láser. La separación isotópica se puede lograr extrayendo los iones por medio de campos eléctricos o magnéticos.

En la figura 7, se muestran algunas posibilidades para la fotoionización atómica. El proceso de fotoionización a dos pasos es el más simple. Para átomos con un potencial de ionización grande el proceso adecuado es el de fotoionización a tres pasos, para incrementar la sección eficaz de la fotoionización, se puede hacer uso de un estado autoionizante en el espectro continuo.

Con esta técnica pueden obtenerse densidades hasta de 10^{13} cm^{-3}

átomos. Con objeto de no desperdiciar fotones, ambas longitudes de onda deben tener aproximadamente la misma profundidad de penetración (de 1 a 10m). Mientras las transiciones a los estados discretos (con secciones eficaces del orden de 10^{-13} a 10^{-16} cm^2), pueden por lo general reunir este requisito, la sección eficaz típica para el continuo es de solo 10^{-18} cm^2 . Esto puede resolverse de la siguiente forma.

1.-Sintonizando el segundo láser a una resonancia de aut ionización; tales resonancias son comunes para átomos donde dos o más electrones pueden ser excitados (figura 8a).

2.-Excitando un estado Rydberg bajo el límite de ionización y ionizando por un campo eléctrico pulsado o por radiación IR (ver la figura 8 a,b,c.).

Para que la ionización selectiva se lleve a cabo, es necesario que se cumplan los siguientes requisitos generales.

1.-Todos los átomos no excitados de un haz deberán estar en estado base y no deberan ser iones. Si los átomos de un isótopo seleccionado estan distribuidos sobre varios niveles o subniveles, se requerirá radiación de varias frecuencias para excitar los átomos de todos los subniveles con objeto de remover completamente el isótopo seleccionado de la mezcla. Si hay algunos iones térmicos en el vapor atómico, estos deberán ser removidos antes de la excitación láser.

2.-La radiación láser deberá llevar a cabo la fotolionización selectiva para cada átomo de un isótopo seleccionado.

Este requisito determina el poder de la radiación de excitación y de ionización, y depende de la sección transversal para los procesos de excitación y ionización.

3.-La intensidad de radiación láser debere ser prácticamente usada en su totalidad para excitar e ionizar los átomos de un isótopo seleccionado. Cierta requerimiento surge en conección con la geometría del haz atómico, el haz láser, y la densidad de los átomos.

4.-No debere haber transferencia de excitación o carga entre

los isótopos a ser separados; esta condición limita la densidad permitida.

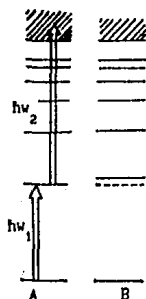


Fig.7. Fotolionización a dos pasos; A es el isótopo seleccionado. B es el isótopo no seleccionado.

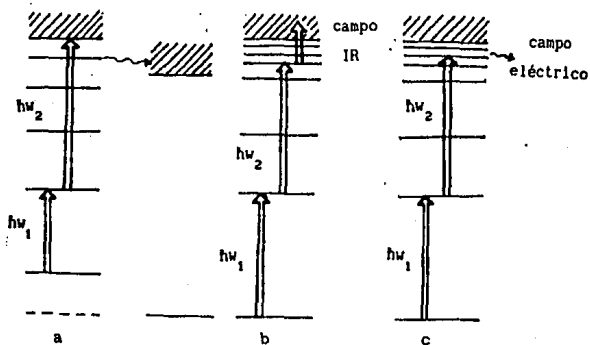


Fig.8a,b,c. a) Fotolionización a dos pasos a través de un estado autoionizado. b) Excitación selectiva a dos pasos de un estado Rydberg y su fotolionización por radiación láser IR. c) Excitación selectiva de un estado Rydberg y su ionización por un campo eléctrico.

El método de fotoionización a dos pasos fué demostrado en 1974, cuando los isótopos de calcio fueron separados por investigadores de la Universidad de Cologne, y cuando los isótopos de uranio fueron separados por un grupo en el Lawrence Livermore Laboratory [54].

En el experimento de Livermore, un haz de átomos de uranio emergen de un horno a una temperatura de 2600 °K. A esta temperatura el 45 % de los átomos están en su estado de energía más bajo posible y el 27 % esta en un estado metaestable.

Los átomos en este estado metaestable son excitados y por último ionizados y aislados. La excitación es llevada a cabo por un láser el cual opera por medio de iones de xenon; su radiación de una longitud de onda de 3781 Å excita únicamente al isótopo del uranio ligero y fácilmente fisiónable cuyo número de masa atómica es 235 y que está en estados metaestables. Los átomos del isótopo pesado U^{238} no son afectados mientras estén en el estado base o en el estado metaestable.

Para ionizar un átomo no es necesaria una longitud de onda específica cualquiera, pues un fotón con suficiente energía para superar la barrera de potencial de ionización será suficiente. En este caso los átomos de uranio excitados por el láser de xenón sólo tienen que absorber otro fotón con una longitud de onda menor que 4400 Å para ser ionizados (figura 9). Los fotones son suministrados por un segundo láser, empleando iones de kriptón, con dos líneas intensas de emisión de 3507 y 3564 Å. El segundo láser no es selectivo isotópicamente; este podría ionizar estados excitados de cualquiera de los dos isótopos del uranio, U^{235} y U^{238} .

El estado excitado del U^{235} tiene una vida media corta (235 ns), así pues es importante que el segundo fotón sea suplido inmediatamente después de que el átomo es excitado. Esto se logra con un arreglo de dos lasers sobre un eje óptico común, con el haz de átomos de uranio, dentro de la cavidad del láser de kriptón. Los átomos ionizados, son atraídos y depositados sobre

una placa colectoras con un potencial negativo de 1500 volts.

El sistema funcionó continuamente aproximadamente dos horas, con el láser de iones de xenón operando a una potencia de 70 mw y el láser de iones de kriptón a 30 watts. La alta potencia del segundo láser se requiere para compensar la poca probabilidad de que un átomo excitado pueda absorber un fotón y ser ionizado. La selectividad es algunas veces reducida por el hecho de que algunos átomos de uranio son térmicamente ionizados en el horno. Sin embargo, se ha llegado a obtener cuatro miligramos de uranio con un contenido de U^{235} aproximadamente al 3%, que es cuatro veces la abundancia de U^{235} en el uranio natural y es aproximadamente el nivel de enriquecimiento requerido por los reactores nucleares de potencia.

El Lawrence Livermore National Laboratory y la Unión Carbide Corporation construyeron en Oak Ridge una instalación piloto del sistema completo de producción (figura 10). El conjunto del sistema destinado al enriquecimiento del uranio debería de alcanzar su plena capacidad de producción durante la década del 90.

Se desconoce el tamaño exacto de las fábricas piloto de Livermore y Oak Ridge, lo mismo que su coeficiente de separación y la importancia de sus flujos másicos. No obstante, se puede evaluar la capacidad del sistema de enriquecimiento por láser. La producción, en efecto es el producto de cuatro parámetros; la densidad del vapor atómico, el volumen del gas en que interacciona la luz láser y el vapor atómico, la frecuencia de pulsación del láser y el coeficiente de separación.

La densidad del vapor de uranio debe mantenerse lo bastante reducida como para obtener un coeficiente de separación elevado. Pues si esta densidad aumenta, el intercambio de carga entre el uranio 235 ionizado y el uranio 238 neutro reduce intensamente la selectividad del proceso. A grandes densidades aparecen además ciertos efectos de plasma con resultados muy negativos sobre la eficacia del proceso.

Se considera en general como límite máximo una densidad de 10^{20} átomos de uranio. La densidad de átomos del isótopo 235 es de 7×10^{17} por cm^3 . Puesto que una elevada densidad de vapor atómico es esencial para una producción en grandes cantidades, se ha realizado un considerable esfuerzo de investigación para lograr incrementar la densidad pese al intercambio de carga.

El volumen de interacción es simplemente el producto de la longitud de la columna de vapor por el diámetro del haz láser. Por lo que respecta a la longitud, se cita como ejemplo un valor de 200m [55] y se dispone ya de lasers con un diámetro de 5cm [56]. En tales condiciones el volumen de interacción sería de 0.4m^3 .

Con ayuda de estos datos y suponiendo por hipótesis una frecuencia de pulsación de 10^4 Hz, podemos calcular una velocidad teórica de producción de 18000 kilos anuales de uranio enriquecido (con un porcentaje de enriquecimiento indeterminado). Sin embargo, hay que tener en cuenta el hecho de que, en un estado saturado de ionización, sólo están ionizados la mitad de los átomos de uranio 235. En la práctica, la producción podría ser inferior en uno o varios órdenes de magnitud.

Por último, el trabajo de separación del sistema depende del coeficiente de separación alcanzado. Pero este último es desconocido. Para una fábrica completa, se han citado a título de ejemplo un flujo másico de alimentación de 10^7 kg. de uranio y una tasa de producción de 10^6 kg anuales [57]. El producto de esta fábrica se enriquecería al 6%. La fábrica tendría una capacidad de unos 10,000 uts (unidad de trabajo de separación).

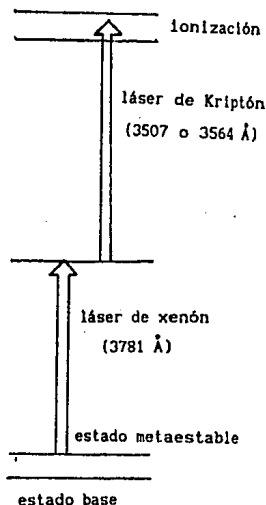


Fig.9. La ionización de átomos de uranio en el experimento de Livermore, fué realizado en dos pasos, uno de ellos fue isotópicamente selectivo. Los átomos susceptibles a la excitación láser se situaron en un estado metaestable sólo ligeramente arriba del nivel de energía más bajo posible, del estado base. Los átomos de uranio 235 en el estado metaestable fueron estimulados por el láser de xenón para realizar una transición a un estado excitado, pero los átomos de uranio 238 no fueron excitados. Cuálquier átomo en estado excitado puede ser ionizado por la absorción de un fotón con una longitud de onda menor a 4400 Å. El láser de iones de kriptón, emite fotones con una longitud de onda de 3507 y 3564 Å, fué capaz de ionizar átomos excitados de uno de los isótopos del uranio.

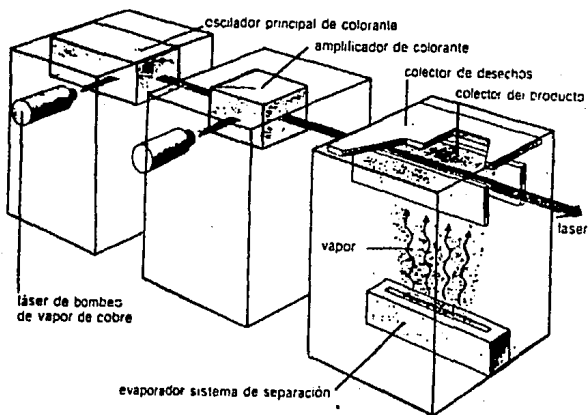


Fig.10. El sistema de separación por láser desarrollado en Livermore puede dividirse en tres partes distintas: un sistema de láser de frecuencia ajustable, un sistema de amplificación y un sistema que corresponde a la separación isotópica propiamente dicha. En esta tercera parte, la dificultad reside ante todo en el evaporador. Efectivamente el uranio metálico debe vaporizarse a un ritmo de algunos centenares de gramos por segundo. Además, el vapor de uranio es muy reactivo; es preciso recurrir, a aislantes térmicos particularmente eficaces.

3.2.1.1.-CINEMATICA EN EL PROCESO DE FOTOIONIZACION A DOS PASOS.

Consideremos la cinemática de la fotolionización selectiva en el caso más simple de un proceso a dos pasos (figura 1). El proceso de excitación (transición uno) y fotoionización de átomos excitados (transición dos) pueden representarse por las ecuaciones siguientes.

$$n_0 = -W_{exc} (n_0 - n_1) + \frac{1}{\tau_{10}} n_1, \quad 3.1.a$$

$$n_1 = W_{exc} (n_0 - n_1) - W_{16n} n_1 - \frac{1}{\tau_{10}}, \quad 3.1.b$$

$$n_1 = W_{16n} n_1. \quad 3.1.c$$

n_0 es la densidad atómica en el estado base, n_1 la densidad atómica en un estado intermedio excitado y n_i es la densidad iónica. W_{exc} denota la razón de excitación atómica desde el estado base a uno intermedio. W_{exc} esta dada por la siguiente expresión

$$W_{exc} = \frac{\sigma_{exc} P_{exc}}{hw_1}, \quad \sigma_{exc} = \frac{\lambda_1^2}{2\pi} \frac{A_{01}}{\Delta w}, \quad 3.2$$

donde σ_{exc} es la sección eficaz de la transición radiactiva $0 \rightarrow 1$, A_{01} es el coeficiente de Einstein para la transición $0 \rightarrow 1$, Δw es el ancho de a línea de absorción en la transición $0 \rightarrow 1$, P_{exc} es la potencia de la radiación que excita (W/cm^2) absorbida en el intervalo espectral de la línea de absorción, W_{16n} es la razón de fotoinización de los átomos excitados y está determinado por la expresión.

$$W_{16n} = \frac{\sigma_{16n} P_{16n}}{hw_2} \quad 3.3$$

donde σ_{16n} es la sección eficaz de fotolionización para los átomos excitados P_{16n} ; es la potencia de la radiación fotolionizadora (W/cm^2); τ_{10} es el tiempo de relajación al estado base de los átomos excitados.

Cuando las razones W_{16n} y W_{exc} son mucho mayores que la razón de relajación de los átomos excitados $W_{rel.} = 1/\tau_{10}$, o la duración del pulso láser a las frecuencias w_1 y w_2 es mucho más corto que τ_{10} , la relajación en las ecuaciones 3.1 puede despreciarse, en este caso el número de iones formados por pulsos de luz sincronizados, con las intensidades $P_{exc.}$ y P_{16n} , crece de acuerdo con la relación.

$$\frac{n_1}{n_0} = 1 - \frac{a_1 + a_2}{2a_2} e^{-(a_1 - a_2)t} + \frac{a_1 - a_2}{2a_2} e^{-(a_1 + a_2)t}, \quad 3.4$$

donde $n_0(t=0)$ es la densidad atómica inicial en el estado base, $n_1(t=0)=0$, y los coeficientes a_1 están dados por las expresiones.

$$a_1 = W_{exc.} \left(1 + \frac{W_{16n}}{W_{exc.}} \right), \quad a_2 = W_{exc.} \left[1 + \left(\frac{W_{16n}}{W_{exc.}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad 3.5$$

En la expresión (3.4) los exponentes difieren bastante. El máximo de sus razones $(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$ puede obtenerse $W_{16n}/W_{exc.} = 2$. El coeficiente de la primera función exponencial depende ligeramente de la razón $W_{16n}/W_{exc.}$. El máximo $(a_1 + a_2)/2a_2$ obtenido también con $W_{16n}/W_{exc.} = 2$ es aproximadamente igual a 1.2. Así, el valor de

$$T = \frac{1}{(a_1 - a_2)} = \frac{1}{W_{exc.}} \left\{ 1 + \frac{W_{16n}}{2W_{exc.}} - \left[1 + \left(\frac{W_{16n}}{2W_{exc.}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad 3.6$$

es el tiempo de ionización característico para muchos átomos.

La razón máxima de la fotoionización a dos pasos, es decir el mínimo del valor T , se obtiene con $W_{16n} = 2W_{exc.}$. Esto resulta de consideraciones más simples. El caso en que cada átomo excitado sea inmediatamente fotoionizado, es decir, que la razón de llegar a un estado intermedio sea aproximadamente igual a la razón de llegar al continuo, resulta óptimo. Es necesario, por supuesto, que las razones de excitación e ionización deban obedecer también las condiciones:

$$W_{16n}, W_{exc.} > \frac{1}{\tau_{10}} \quad 3.7$$

La condición para obtener la máxima razón de fotoionización es que la razón de intensidades de las dos radiaciones láser sean

$$\frac{P_{16n}}{P_{exc.}} = 2 \frac{\sigma_{exc.}}{\sigma_{16n}} \frac{\hbar\omega_2}{\hbar\omega_1} \quad 3.8$$

Para que todos los átomos excitados sean fotoionizados, la potencia de radiación ionizante P_{16n} , debe exceder en aproximadamente $(2\sigma_{exc.}/\sigma_{16n})$ veces la potencia de la radiación de excitación. Puesto que la razón típica entre las secciones eficaces de excitación resonante y fotoionización no resonante está entre 10^5 y 10^7 , las potencias de la radiación láser $P_{exc.}$ y P_{16n} en el caso óptimo deben diferir de la misma manera.

Es conveniente, en la práctica, llevar a cabo el proceso de fotoionización a dos pasos por dos pulsos cortos de luz sucesivos a las frecuencias ω_1 y ω_2 , con sus τ_1 y τ_2 más cortos que el tiempo de relajación τ_{10} del nivel intermedio y la sincronización mejor que τ_{10} . Con objeto de que una porción considerable de los átomos sean excitados, la densidad del flujo de energía del pulso $E_{exc.}$ (J/cm^2) deberá cumplir con la condición

$$E_{exc.} > G_{16n}^{sat} = \frac{\hbar\omega_2}{2\sigma_{exc.}} \quad 3.9$$

donde ε_{exc}^{sat} es la densidad de energía del pulso requerida para saturar la absorción de la transición $0 \rightarrow 1$. Para que cada átomo excitado sea ionizado con una probabilidad cercana a la unidad, la densidad del flujo de energía del segundo pulso E_{16n} deberá cumplir con la condición

$$E_{16n} > \varepsilon_{16n}^{sat} = \frac{h\nu}{\sigma_{16n}} \quad 3.10$$

donde ε_{16n}^{sat} es la densidad de energía de saturación de la transición del estado intermedio al continuo. Es evidente que la razón entre las densidades de energías de saturación de las dos transiciones $\varepsilon_{16n}^{sat} / \varepsilon_{exc}^{sat}$ está determinada por la ecuación 3.8.

Como un ejemplo, consideremos la fotoionización a dos pasos de átomos de Rb a través del primer estado excitado $5p^2P_{1/2}$. La figura 11 representa los niveles de energía del átomo de Rb y el primer experimento de selección por fotoionización a dos pasos del Rb [58]. Para vapores de Rb a 100°C , el ancho Doppler $\Delta\nu_D = 4 \times 10^9 \text{seg}^{-1}$, la sección eficaz de excitación $\sigma_{exc} = 10^{-11} \text{cm}^2$, la sección de fotoionización del estado excitado $\sigma_{16n} = 10^{-18} \text{cm}^2$, el tiempo de decaimiento de la radiación del nivel $^2P_{1/2}$, $\tau_{10} = 2.6 \times 10^{-8} \text{seg}$. La densidad de energía de saturación de la absorción resonante $\varepsilon_{exc}^{sat} = 1.2 \times 10^{-8} \text{J/cm}^2$, la densidad de energía de saturación de la transición al continuo $\varepsilon_{16n}^{sat} = 0.42 \text{ J/cm}^2$, y las duraciones de los pulsos deben ser menores que 26 nseg. La figura 12 [59] representa los experimentos en los cuales la ionización selectiva se logra para todos los átomos en un pulso, es decir que se satisfacen las condiciones 3.9 y 3.10. En estos

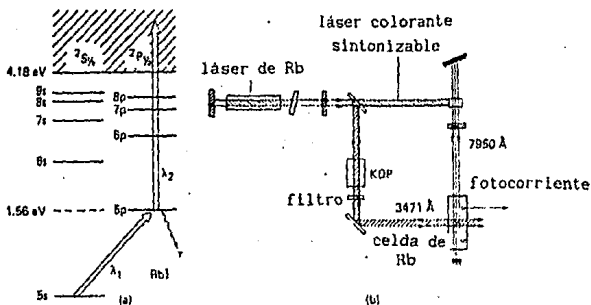


Fig. 11. Fotoionización a dos pasos selectiva de átomos de Rb. a) Esquema de los niveles y transiciones. b) Esquema del primer experimento llevado a cabo [58].

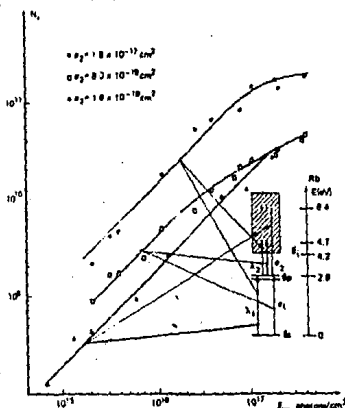


Fig. 12. Dependencia del número total de iones de Rb^+ bajo el pulso de energía del segundo láser en el segundo paso para los casos: \circ : $\lambda_1 = 4202 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 6943 \text{ \AA}$. \square : $\lambda_1 = 4216 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 6943 \text{ \AA}$. Δ : $\lambda_1 = 4202 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 3471 \text{ \AA}$.

experimentos la densidad de vapores de Rb fue de $n_a = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, la intensidad del campo eléctrico para la extracción de iones fue de $U = 2.5 \text{ Kv/cm}$. Esta figura muestra la dependencia de la producción de iones con la energía del pulso de ionización E_{16n} para diferentes longitudes de onda de la radiación ionizante para una saturación completa de la primera transición (excitación). En el caso en que la energía de un cuanto de radiación ionizante esté cercano al límite de ionización, puede observarse una saturación en la corriente iónica que apunta a la ionización casi completa de los átomos de Rb excitados. Este experimento demuestra dos efectos importantes. Primero, la sección eficaz de la fotoionización desde el estado excitado es mucho mayor que la de la fotoionización desde el estado base. Segundo, seleccionando la energía del cuanto ionizante cerca del límite de ionización podemos incrementar la sección eficaz de fotoionización y así decrecer la densidad de energía del segundo pulso. Sin embargo en cualquier caso la sección eficaz de la fotoionización no resonante es mucho menor que la de la excitación resonante y resulta problemático seleccionar las intensidades de las dos radiaciones para desarrollar un proceso óptimo.

3.2.1.2.- USO DE ESTADOS AUTOIONIZANTES.

El uso de estados autoionizantes es un método efectivo para incrementar la sección eficaz de fotoionización. La autoionización es un proceso de transición espontánea de un átomo desde el estado excitado discreto al estado de ionización continuo. El efecto de autoionización ocurre cuando arriba del umbral de ionización existen tanto el estado discreto como el continuo. Esto ocurre, por ejemplo, en la excitación simultánea de dos electrones de valencia o en la excitación de un electrón de capa interna. Puesto que la transición a un estado autoionizante es resonante, la sección eficaz de este proceso se incrementa considerablemente. En este caso ambas radiaciones

láser deben tener frecuencias en resonancia con las transiciones. Existen niveles autoionizantes en los espectros de muchos átomos (CuI, AgI, ZnI, CdI, HgI, etc.). Se han detectado [60] resonancias autoionizantes en el espectro HgI desde el estado $3s3p, ^1P_1^0$, con sección eficaz $\sigma_{\text{ión}} = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. No obstante las ventajas del uso de estados autoionizantes, este método no puede resolver el problema de incrementar la sección eficaz de fotoionización de muchos átomos.

3.2.1.3.-ALGUNOS REQUISITOS IMPORTANTES

En varios laboratorios se han desarrollado experimentos sobre fotoionización atómica selectiva como un método de separación de isótopos.

Un experimento muy importante se ha desarrollado con átomos de uranio [61], el experimento se muestra esquemáticamente en la figura 13: un haz colimado de átomos de U235 y U238 es irradiado por un láser sintonizable, $\lambda_1 = 5915.4 \text{ \AA}$, para excitar los átomos de un sólo isótopo. Al mismo tiempo los átomos del haz son iluminados por radiación UV de una lámpara de mercurio en la región espectral de 2100 a 3100 \AA . El límite de onda corta de este intervalo esta condicionado por la ausencia de fotoionización de átomos no excitados, mientras que el límite de longitud de onda larga esta determinado por la energía umbral de fotoionización de los átomos excitados. Los iones U235 así formados son separados del haz de átomos neutros por un campo eléctrico y llevados a un espectrómetro de masas cuadrupolar. Los experimentos son llevados a cabo con un contenido natural (0.07%) de U^{235} en la mezcla así como un enriquecimiento del isótopo 235 en la mezcla. La figura 14 muestra los resultados de experimentos sobre fotoionización selectiva de varios isótopos de uranio en la mezcla natural. Cuando el láser es ajustado a la línea de absorción de un isótopo de uranio particular el espectro de masa tiene la línea de justamente este isótopo. La fotocorriente en la fotoionización selectiva de U^{238} es 10^3 veces

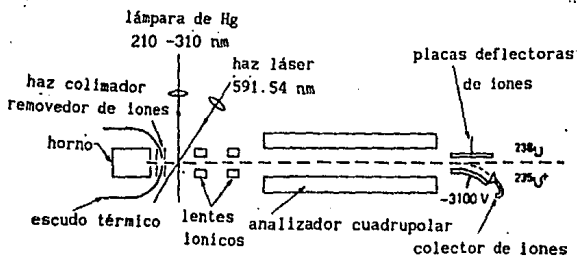


Fig.13. Esquema experimental para la separación de isótopos U^{235} y U^{238} por el método de fotoionización a dos pasos en un haz atómico [61].

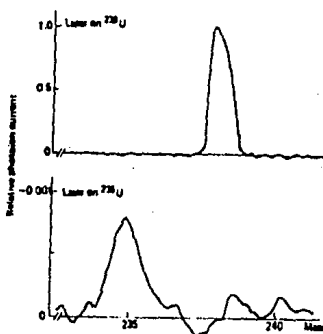


Fig.14. Espectro de masas de iones de uranio durante la excitación selectiva láser de los átomos de U^{238} (arriba) y U^{235} (abajo) en una mezcla natural de isótopos.

mayor que la de la fotoionización de U^{235} . Esto resulta del hecho de que, primero, el contenido de isótopo U^{235} en una mezcla natural es 140 veces menor que la del isótopo U^{238} y, segundo, la línea de absorción de U^{235} en contraste con la línea U^{238} , se desdobra en ocho componentes de estructura hiperfina, mientras que el láser es ajustado a una sola componente.

Los experimentos sobre ionización selectiva de átomos de uranio pueden considerarse como el primer paso en el desarrollo de un nuevo método comercial de separación de isótopos de uranio. Sin embargo, para que este proceso sea altamente eficiente a una escala práctica se deben cumplir las siguientes condiciones.

i) Todos los átomos en un haz no excitado deben estar en el estado base y no debe haber iones. Si los átomos del isótopo a seleccionar están distribuidos en varios niveles o subniveles, es necesaria una radiación de varias frecuencias para excitar a los átomos desde cada subnivel hasta extraer completamente al isótopo seleccionado de la mezcla isotópica. Los iones térmicos existentes en el vapor atómico deben ser removidos.

ii) La radiación láser deberá fotoionizar selectivamente cada átomo de un isótopo seleccionado; las potencias necesarias para este proceso están dadas por (3.7) y (3.8)

iii) Prácticamente la intensidad de la radiación láser deberá usarse completamente para excitar o ionizar átomos del isótopo seleccionado.

iv) No deberá existir excitación o transferencia de carga entre los isótopos a seleccionar.

El coeficiente de absorción lineal por unidad de longitud para la radiación excitadora es $K_{exc.} = n_0^{(0)}$, donde $n_0^{(0)}$ es la densidad de átomos en el estado base, y el coeficiente de absorción de la radiación ionizante $K_{ión} = n_1 \sigma_{ión}$. Así, la penetración de la radiación excitante con una débil saturación de absorción $L_{exc.}^{(0)} = (n_0^{(0)} \sigma_{exc.})^{-1}$, y con una fuerte saturación de transición, esto es cuando $W_{exc.} \gg \frac{1}{\tau_{10}}$, la penetración se

incrementa a el valor $L_{exc.} = L_{exc.}^{(0)} (W_{exc.} \tau_{10})$. Como la absorción está saturada en la transición $0 \rightarrow 1$, el nivel de población intermedio $n_2 = \frac{1}{2} n_0^{(0)}$ y, como consecuencia, la penetración de la radiación ionizante será.

$$L_{16n} = \frac{2}{n_0^{(0)} \sigma_{16n}} = L_{exc.}^{(0)} 2 \frac{\sigma_{exc.}}{\sigma_{16n}} \quad 3.16$$

La penetración de radiación resonante es más profunda por un factor $2\sigma_{exc.}/\sigma_{16n}$ que a, la radiación excitante. De acuerdo a la ecuación (3.8) el mismo factor aparece en la relación entre las potencias necesarias para excitar e ionizar cada átomo. Físicamente esto es muy claro. Debido a que la diferencia en secciones eficaces de excitación resonante y fotoionización de átomos, se requieren potencias P_{16n} considerablemente diferentes para excitarlos y fotoionizarlos. Pero por cada átomo a excitarse e ionizarse, se consumen energías del mismo orden hw_1 y hw_2 . Debido a esto la radiación de excitación sería absorbida en una distancia que es $\sigma_{exc.}/\sigma_{16n}$ veces más corta que aquella para la radiación ionizante. Para usar la radiación ionizante en su totalidad, la longitud de su trayectoria deberá ser $L=L_{16n}$. Por ejemplo, para el caso de la fotoionización en dos pasos de átomos de Rb en un haz con una densidad atómica $n_0^{(0)}=10^{13} \text{ cm}^{-3}$, el valor $L_{16n}=200\text{m}$ mientras que $L_{exc.}^{(0)}=10^{-12}\text{cm}$. Así, es impráctico asegurar igual absorción de las radiaciones de excitación e ionizante cuando ellas viajan a lo largo del haz atómico. Es posible una propagación transversal del haz de excitación y una longitudinal del haz ionizante, pero esto presenta un severo problema al introducir la radiación dentro de la cámara de vacío de la unidad.

Los métodos propuestos para incrementar las secciones eficaces de fotoionización de átomos excitados de un isótopo particular hasta valores de $\sigma_{16n} = \sigma_{exc.} = 10^{-12} \text{ cm}^2$ (con el uso de autoionización en el campo eléctrico) o por lo menos hasta

valores de $\sigma_{16n} = 10^{-14} \text{ cm}^2$ probablemente hacen posible usar prácticamente la totalidad de la radiación ionizante en unidades de dimensión razonable. Por ejemplo, $\sigma_{16n} = 10^{-14} \text{ cm}^2$ en un haz de átomos con densidad $n_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y con un contenido del isótopo a seleccionar del 2% del haz de excitación deberá absorberse dentro de $L_{16n} = 10 \text{ m}$.

Hay dos procesos de colisión que pueden reducir la selectividad por ionización de átomos de un isótopo particular y como consecuencia el coeficiente de separación isotópica láser.

1) La transferencia de excitación cuando átomos excitados A chocan con átomos no excitados B de otro isótopo.

1i) La transferencia de carga entre iones A^+ de un átomo seleccionado y átomos no excitados B de otro isótopo.

La sección eficaz de transferencia de excitación resonante cuando chocan átomos lentos esta dada por.

$$\sigma = 2.3 \frac{\pi}{h\nu} d_{10}^2, \quad 3.17$$

donde v es la velocidad relativa de los átomos que colisionan, d_{10} es el momento dipolar de la transición $1 \rightarrow 0$. Para transiciones permitidas σ_{tr} puede ser tan grande como $10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2$. Bajo excitación continua los átomos de un isótopo seleccionado se mantienen en el estado excitado durante todo el tiempo de permanencia en el haz de luz $\tau_{int.} = a/v_0$. Consideremos que el coeficiente de selectividad de ionización sea la razón entre el número de átomos ionizados del isótopo deseado A y el número de átomos ionizados de isótopos B no deseados $K(A/B)$. El valor $Q = \langle \sigma_{tr} n_0 v \rangle$ determina la razón de transferencia de excitación resonante a los átomos de isótopos no deseados. Para obtener un cierto valor del coeficiente de selectividad por ionización de átomos de un isótopo seleccionado K se deben cumplir las siguientes condiciones.

$$\tau_{tr} \lesssim 1/K(A/B) \quad \text{o} \quad \Lambda_{tr}/a \lesssim K(A/B), \quad 3.18$$

donde $\Lambda = (n_0 \sigma_{tr})^{-1}$ es el camino libre medio de los átomos respecto a la transferencia de excitación. Bajo pulsos de excitación cuando átomos excitados existen en la mezcla isotópica por un corto periodo de tiempo $\tau_{10} < \tau_{int.}$ en lugar de (3.18), se deben cumplir condiciones menos rígidas,

$$Q\tau_{10} \approx 1/K(A/B) \quad \text{o} \quad \Lambda_{tr}/(\tau_{10} v_0) \gtrsim K(A/B). \quad 3.19$$

Por ejemplo, cuando el tiempo de relajación de un nivel intermedio es $\tau_{10} \approx 10^{-7}$ seg. y la densidad atómica en un haz es $n_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ se puede obtener un valor de $K(A/B) \approx 10^3$.

La sección eficaz del intercambio de carga resonante iónica varía en un rango $\sigma_{ch} = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$ con la velocidad atómica [62]. La figura 15 [63] muestra algunas relaciones de esta clase. Los iones resultantes de la ionización selectiva deben

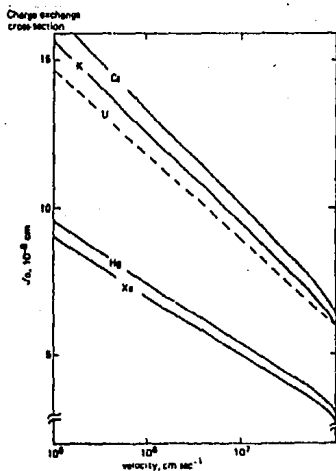


Fig.15. Dependencia de la sección eficaz del intercambio de carga con la velocidad para diferentes iones.

ser removidos del haz atómico. Para obtener un valor de $K(A/B)$ el camino libre medio de los iones con respecto al intercambio de carga Λ_{ch} y la sección eficaz del haz atómico " a " deberán cumplir con la condición del tipo (3.19)

$$\Lambda_{ch} / a \lesssim K(A/B).$$

3.20

Por ejemplo, para obtener $K(A/B)=10$ con $\sigma_{ch}=10^{-14} \text{ cm}^2$ y $a=1 \text{ cm}$ esta condición impone una restricción rígida en la densidad total de átomos en el haz de $n_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. En el intercambio de carga el átomo y ión que colisionan prácticamente no intercambian cantidad de movimiento. Esto puede ser usado para suprimir pérdidas en la selectividad debidas a un intercambio de carga de la siguiente manera [63]. Si la velocidad de los iones formados de un isótopo seleccionado se incrementa abruptamente bajo la acción de un pulso corto de un campo eléctrico de tal forma que el desplazamiento del ión bajo la aceleración "d" pueda ser mucho menor que Λ_{ch} (más correctamente $d < \Lambda_{ch} / K$) entonces un intercambio de carga subsecuente no afectará el escape de átomos ionizados originalmente del haz (como átomos y no como iones). Se puede lograr una separación espacial de iones de un isótopo seleccionado a una densidad considerable por cruzamiento de campos eléctricos y magnéticos [64]. Es necesario aquí usar un campo magnético debido a una formación de carga espacial, la cual no permite la extracción de iones del haz bajo campos eléctricos solamente.

3.2.2.-DIFUSION INDUCIDA POR LUZ.

Otro efecto interesante que permite la separación isotópica por luz coherente, se conoce como difusión de gases inducida por luz [65]. En 1974 Gelmkhmov y Shalagin [66] reportaron un experimento donde mostraron que átomos de vapor de sodio, al interactuar en forma resonante con luz monocromática, se mueven en la misma dirección o en la opuesta a la de la luz como resultado de colisiones que ocurren con un gas neutro que amortigua su flujo en cierta dirección.

Supongase que la frecuencia de la radiación monocromática W es casi igual a la frecuencia W_{mn} de la transición $m \rightarrow n$ entre el estado base (n) y el estado excitado (m) de un átomo. Debido al efecto Doppler, los átomos cuyas velocidades v satisfacen la condición $\Omega = W - W_{mn} = Kv$ interactúan más eficientemente con el campo. Para ensanchamientos inhomogéneos ($\Gamma \ll Kv$, donde Γ es el ancho medio de la línea luminiscente de un solo átomo y \bar{v} es la velocidad térmica promedio), las distribuciones de velocidad de los átomos excitados [$\rho_{mn}(v)$] y los átomos no excitados [$\rho_{nn}(v)$] contienen los llamados picos y depresiones de Bennett (figura 16). Es característico que ambas distribuciones de velocidades $\rho_{mn}(v)$ y $\rho_{nn}(v)$ sean antisimétricas y el signo de asimetría es determinado por el signo de Ω . Consecuentemente, cada estado del átomo tiene un movimiento ordenado o el flujo: $J_m = \int v \rho_{mn}(v) dv$ y $J_n = \int v \rho_{nn}(v) dv$. Es claro que los flujos J_m y J_n están en direcciones encontradas. Si el gas de átomos absorbedores se mezcla con un gas de amortiguamiento, entonces los flujos parciales ponen en movimiento el gas absorbedor como un todo. De hecho, ya que la dimensión del átomo en estado base es diferente al del átomo en estado excitado, los flujos parciales encuentran una resistencia diferente con el gas de amortiguamiento (figura 17). Puesto que los estados atómicos cambian relativamente rápido en el campo de radiación (flechas curvas en la figura 18), los átomos como un todo experimentan una presión desde el gas amortiguador y, en el caso de la figura 19,

ellos empiezan a moverse en la dirección de J_n (el flujo J_n está en la dirección de v opuesta al vector de onda K , dependiendo del signo de Ω).

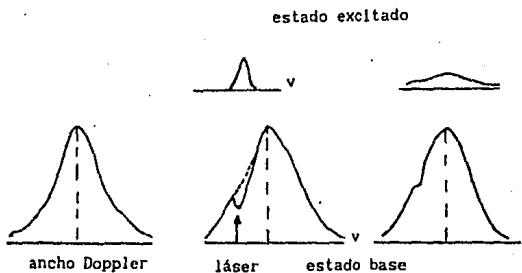


Fig.16. Distribución de velocidad de los átomos excitados, picos y depresiones de Bennel.



Fig.17. a) tamaños correspondientes a los átomos excitados y en estado base; b) posición espacial correspondiente de las moléculas después de la excitación y de unas pocas colisiones.

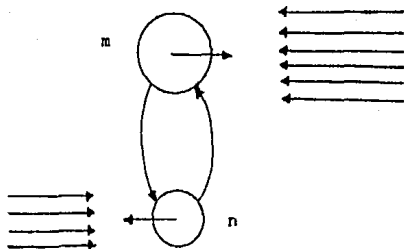


Fig.18. Flechas curvas representando estados atómicos cambiantes.

En el experimento para observar el arrastre inducido por luz se usa vapor de sodio como gas absorbedor. La fuente de radiación es una línea angosta (300 MHz) de un láser sintonizable en la región de la línea D del sodio. La potencia de salida del láser es de 20 mW. La celda absorbidora consiste de un tubo capilar de .5mm de diámetro interno y 8 cm de longitud, con un agujero a la mitad por el cual se inyecta vapor de sodio. El rayo de luz es parcialmente cortado en la región del agujero haciendo que su potencia de salida se reduzca a 10 mW. La radiación llena uniformemente la sección transversal del capilar. La celda es colocada dentro de un termostato a una temperatura de 100-150 °C. La geometría de las partes experimentales son simétricas con respecto al agujero central del capilar. La razón de flujo del vapor de sodio a través de los capilares fue regulada por un horno con un calentador independiente. La presión del vapor varía de 10^{-5} a 10^{-4} mmHg. En el experimento se emplea helio y neón como gases amortiguadores a la presión de 30 mmHg.

El efecto fué observado visualmente en la fluorescencia del vapor de sodio. De acuerdo con el efecto, se espera que después de entrar el vapor de sodio a través del agujero central, pasaría a través de sólo uno de los brazos del capilar, dependiendo del signo de la diferencia $W - W_{mn} = \Omega$ (donde W es la frecuencia de la

radiación monocromática y ω_{mn} es la frecuencia de la transición $m-n$ del estado base (n) y el estado excitado (m) de un átomo). Al cambiar este signo, sin embargo, debido a una fuerte absorción de sodio en la superficie, el vapor de sodio penetra a una distancia de aproximadamente 3 cm del agujero, y el efecto aparece en la forma de variación de la razón de las longitudes de las regiones luminosas en los lados izquierdo y derecho del agujero (figura 19).

La figura 19, muestra fotografías de la luminiscencia característica, cuando se usa helio como gas amortiguador y la radiación láser excita la línea D_2 del sodio. Se obtienen resultados análogos al excitar la línea D_1 y también cuando se emplea neón como gas amortiguador.

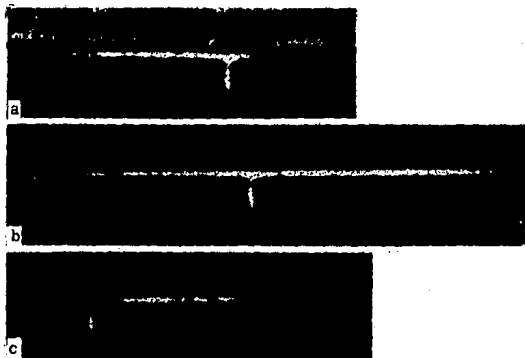


Fig.19. Resultados del experimento: a) $\Omega = -10^3$ MHz; b) $\Omega = 0$; c, $\Omega = 10^3$ MHz. La radiación se propaga del lado derecho al lado izquierdo.

3.2.3.-DEFLEXION DE UN HAZ ATOMICO.

Este método se basa en la absorción resonante de luz coherente por las especies isotópicas deseadas en un haz atómico. Los átomos aumentan su cantidad de movimiento en la dirección perpendicular al haz debido a la absorción. Se obtienen entonces dos haces separados espacialmente, uno conteniendo las especies deseadas y el otro conteniendo los isótopos no seleccionados.

Un experimento para la separación de isótopos por deflexión de átomos excitados puede empezar con un haz de algún elemento arbitrario A, el cual puede consistir de dos isótopos, designados A_1 y A_2 . El haz es irradiado por un láser sintonizado a alguna línea característica del espectro del isótopo A_1 , de modo que muchos átomos A_1 hacen una transición a un estado excitado (denotado por A_1^*) mientras que casi todos los átomos A_2 permanecen en el estado base. Los átomos A_1^* son así marcados y pueden ser separados del resto. La separación es realizada por el paso del haz atómico a través de un campo eléctrico o magnético inhomogéneo (figura 20), el cual deflecta aquellos átomos que son polarizados más fácilmente o tienen un momento magnético grande. Los átomos deflectados son entonces colectados por ejemplo, por condensación sobre una superficie fría. Hay que hacer notar que el paso selectivo en este procedimiento no es la deflexión en un campo inhomogéneo; el campo deflectaría átomos excitados A_2^* como también átomos A_1^* . Los isótopos son separados por la excitación selectiva del láser de las especies A_1 .

Para que este proceso tenga éxito, deben satisfacerse las siguientes dos condiciones: Una fracción substancial de todos los átomos A_1 deben ser "bombeados" por el láser, y el estado excitado debe sobrevivir lo suficiente para que el campo cause una deflexión medible. Desafortunadamente estos dos requisitos son difíciles de conseguir. En una gran proporción de átomos puede ocurrir una transición particular si esta transición es altamente probable; en tal caso la transición de retorno al

estado base es también altamente probable. En otras palabras los átomos excitados decaen rápidamente por fluorescencia. Una manera posible de resolver este dilema puede ser la iluminación de un haz atómico con un segundo láser (o alguna otra fuente de energía) que pueda convertir los átomos excitados A_1^* en especies metaestables de mayor vida que pueden ser denotados por A_1^{**} . Los átomos metaestables, pueden ser deflectados fácilmente ya que comúnmente tienen un rango característico eléctrico o magnético que los distingue.

Por otro lado el tiempo de vida radiactivo de los átomos excitados A_1^* , puede ser una ventaja. Los átomos en estas condiciones serían empujados fuera del haz original por la presión de la radiación de la luz láser. Para este propósito el láser debe intersectar el haz atómico perpendicularmente (figura 20). Cada átomo que absorbe un fotón adquiere de éste un pequeño incremento de cantidad de movimiento $h\nu/v$ que tiende a empujar a éstos fuera de la fuente del láser. La cantidad de movimiento, siempre es muy pequeña, de modo que para cualquier deflexión apreciable cada átomo debe absorber muchos fotones. El tiempo de vida corto de los átomos excitados es esencial para que ellos puedan rápidamente retornar al estado base para absorber otro fotón del láser. Debe notarse que cada vez que un átomo es excitado retorna al estado base por emisión de un fotón, el átomo retrocede con una cantidad de movimiento exactamente igual al ganado cuando absorbió luz. La cantidad de movimiento del retroceso está orientada al azar, sin embargo, el resultado de la cantidad de movimiento promedio de varias reemisiones es cero.

La cantidad de movimiento de los fotones absorbidos siempre empujan a los átomos en la dirección del haz láser (figura 21).

La primera aplicación de esta técnica fue reportada en 1974 por Anthony F. Bernhardt, Donal E. Duerre, Joe R. Simpson y Lowell L. Wood, del Lawrence Livermore Laboratory [67]. Ellos prepararon un haz atómico de bario y sintonizaron un láser de 150 mW a la línea en el espectro del bario a una longitud de onda de 5535 Å,

la cual está en la parte verde del espectro visible. La absorción de un solo fotón de esta longitud de onda cambia la velocidad transversal de un átomo de bario aproximadamente .8cm/seg. Esta velocidad es aproximadamente 50,000 veces más pequeña que la velocidad longitudinal de los átomos en el haz, de modo que repetidas absorciones y reemisiones son claramente esenciales. El bario tiene varios isótopos estables: ^{134}Ba , ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba , y ^{138}Ba . De estos el ^{138}Ba es el más abundante, constituye aproximadamente el 72% del elemento

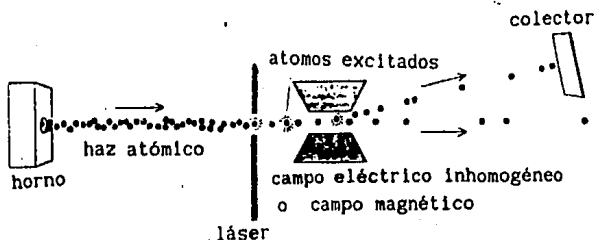


Fig.20. DEFLEXION DE ATOMOS EXCITADOS es tal vez el método más obvio para la separación isotópica láser. Los átomos una mezcla de dos isótopos (puntos A y puntos B), emitidos de un horno en forma de un haz atómico, son irradiados por un láser entonado para excitar los átomos de un isótopo pero no los de otro. Los átomos excitados frecuentemente tienen propiedades eléctricas y magnéticas diferentes de aquellos átomos en el estado de energía más bajo y los átomos excitados pueden ser extraídos de el haz por un campo eléctrico o magnético inhomogéneo.

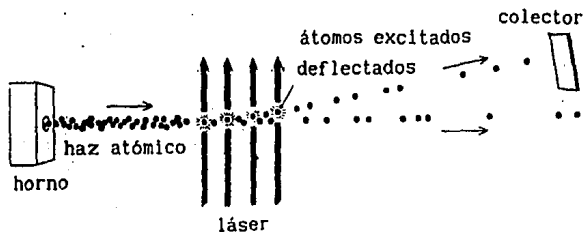


Fig.21. - PRESION DE RADIACION de absorciones fotónicas repetidas puede también ser empleada para deflectar una especie isotópica. Otra vez un láser es entonado para excitar un isótopo, pero en éste caso el estado excitado decae pronto (por fluorescencia), así que muchos fotones pueden ser absorbidos durante el breve tránsito de los átomos a través de el haz láser. Por cada fotón que absorbe el átomo este adquiere un pequeño incremento en su cantidad de movimiento, y así este es gradualmente empujado fuera del haz atómico; los átomos del otro isótopo, los cuales no absorben los fotones láser, no son deflectados.

natural. El grupo de Lawrence Livermore produjo bario enriquecido en este isótopo por un factor de 3, lográndose una separación de 10^{14} átomos por segundo.

El número de fotones que pueden ser capturados está limitado por el tiempo de tránsito de los átomos de bario en el haz láser, por el tiempo finito requerido por el estado excitado para decaer y por la pérdida de los átomos excitados que no decaen al estado

base pero si a un estado metaestable desde el cual no puede ser absorbido otro fotón. Aun bajo las mejores condiciones la deflexión angular es pequeña, y por lo tanto es necesario tener un haz de átomos altamente colimado.

Para dar una idea numérica de esta técnica veamos el caso en el que se tienen átomos de sodio. La velocidad de la cantidad de movimiento transferido es de aproximadamente 3 cm/seg. Después de ser excitado el átomo permanece en este estado un tiempo $\tau = 10^{-8}$ seg. Entonces un átomo de sodio viajando a una velocidad térmica $v = 10^5$ cm/seg. a través de una zona de interacción de 1 cm de longitud estará sujeto a 10^3 eventos de absorción y adquirirá una velocidad neta de 3×10^3 cm/seg. en la dirección del haz láser. La deflexión resultante de 30 mrad. será suficiente para separar los átomos de sodio.

Se mencionó que una condición necesaria para la aplicabilidad de este método es que las partículas excitadas siempre regresen al estado inicial en un tiempo suficientemente corto después de cada excitación con objeto de que fuera posible realizar una excitación múltiple. Esta condición no puede satisfacerse con sistemas atómicos o moleculares complejos. Los casos favorables son los isótopos de tierras alcalinas y de átomos con espectros similares.

3.2.4.-PREDISOCIACION DE CUMULOS DE VAN DER WAALS.

Los cúmulos de Van der Waals son agrupaciones de moléculas débilmente ligados que pueden ser predisociadas vibracionalmente por la absorción de radiación infrarroja. Estos cúmulos moleculares están unidos por fuerzas de Van der Waals o por amarres hidrogenoides, como por ejemplo en $\text{Xe}:\text{Br}_2$, $\text{He}:\text{I}_2$, y $\text{NH}_3:\text{NH}_3$. Debido precisamente al amarre tan débil de estos cúmulos es fácil que puedan romperse por colisiones implicando así estudiar su fotodisociación en experimentos con celdas gaseosas usuales. El único método viable es hacer uso de haces moleculares.

Esta propiedad ha sido muy estudiada en los espectros infrarrojos de estos cúmulos. El hecho esencial de muchos de estos experimentos es el retroceso de los fragmentos de cúmulo fotodisociado lejos del centro del haz original, y de aquí el campo de visión del espectrómetro de masas. En tales experimentos la absorción de un fotón infrarrojo, y la subsecuente predisociación vibracional puede ser detectada como disminución en la intensidad de la señal a una masa dada la cual es característica del cúmulo que se estudia.

Los cúmulos que se forman en un haz molecular bajo ciertas condiciones de expansión de moléculas (SF_6) fuertemente diluidas por un gas transportador (Ar) los cuales contienen diferentes isótopos, por ejemplo $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}$ y $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}$, deberán mostrar diferentes espectros de predisociación vibracional infrarrojo (PVIR) y pueden así ser fotodisociadas selectivamente [68]. De aquí que la excitación infrarroja selectiva de $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}$ en una mezcla de $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}$ y $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}$, seguida por el retroceso del fragmento $^{32}\text{SF}_6$ fuera del eje del haz, da por resultado un enriquecimiento relativo cerca del centro del haz en $^{34}\text{SF}_6$. En la figura 22 se muestra una representación esquemática del proceso de separación isotópica por PVIR. EL primer láser CO_2 excita selectivamente la molécula $^{32}\text{SF}_6$ en el modo vibracional ν_3 , antes de la formación del cúmulo (al comienzo de la región

de expansión) este isótopo no forma cúmulo [69]. En la parte libre de colisiones del haz se tienen entonces moléculas de $^{32}\text{SF}_6$ y cúmulos que contienen $^{33}\text{SF}_6$ y $^{34}\text{SF}_6$. El isótopo de $^{34}\text{SF}_6$ contenido en los cúmulos $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}$ los cuales son ahora

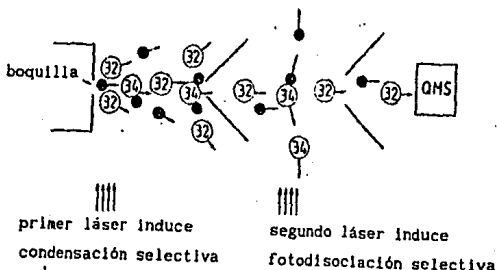


Fig.22. Un 32 representa la molécula $^{32}\text{SF}_6$, 34 representa un cúmulo de $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}$, y \bullet es un átomo de Ar. La mezcla gaseosa de SF_6 diluido en Ar se expande a través de una boquilla sónica de 0.1 mm dentro de una primera cámara al vacío obteniéndose así un haz de cúmulos moleculares. Esta cámara a una presión de 10^{-2} torr; contiene dos ventanas de NaCl a través de las cuales cualquier parte del haz en expansión entre la boquilla y el separador puede ser irradiado perpendicularmente con un láser entonable de CO_2 a 20 W. El haz del láser es enfocado a 4 mm de la boquilla. La parte central del haz molecular entra a una segunda cámara a través de un separador que está situado a 10 mm de la boquilla y tiene un diámetro de entrada de 1 mm. El haz molecular deja la segunda cámara, la cual está a una presión de 10^{-5} torr, a través de un colimador de 5 mm de diámetro y que está a 120 mm de la boquilla. El haz entra entonces a la tercera cámara que contiene un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) el cual está a una presión de 10^{-7} torr.

significativamente más pesados que las moléculas $^{32}\text{SF}_6$ se concentran en el centro del haz. Esta condensación selectiva se lleva a cabo en la parte colisional del gas en expansión. Un segundo láser CO_2 situado entre el separador y un colimador remueve entonces los cúmulos conteniendo $^{34}\text{SF}_6$ del haz molecular por predisociación vibracional IR, dejando sin cambiar la trayectoria de las moléculas $^{32}\text{SF}_6$ provocando así un enriquecimiento en $^{32}\text{SF}_6$.

3.3.-METODOS FOTOQUIMICOS.

3.3.1.-FOTODISOCIACION A DOS PASOS.

En un primer paso las moléculas que contienen el isótopo deseado son excitadas selectivamente (excitación vibracional), por la absorción de un fotón usualmente infrarrojo, mientras que las moléculas que contienen isótopos no deseados no lo son. En un segundo paso se lleva a cabo la disociación (excitación electrónica), de las moléculas excitadas, por la absorción de un fotón de la región espectral visible o ultravioleta (figura 23). La segunda longitud de onda tiene que elegirse de tal manera que las moléculas no excitadas se mantengan sin ser afectadas por ésta, su selección muchas veces se puede hacer de la siguiente manera.

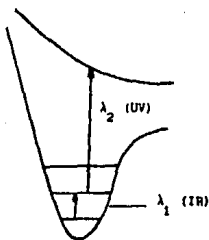


Fig.23. Fotodisociación a dos pasos (IR + UV)

El proceso de fotodisociación a dos pasos es posible si la excitación de una molécula recorre la banda de fotodisociación continua y como resultado de ello se logra una fotodisociación. Para esto hay que seleccionar la segunda longitud de onda, en la región del corrimiento donde la razón entre los coeficientes de absorción de las moléculas excitadas y las no excitadas sea

máxima. El espectro UV mostrado en la figura 24, refleja el cuadrado de la función de onda vibracional y la pendiente de la curva potencial correspondiente a un estado electrónico excitado. En ella se observa que si la pendiente es muy pronunciada, el corrimiento hacia el ala, del espectro UV, de longitud de onda grande es mucho mayor que el cuanto vibracional y la excitación en esta región es la que deberá retener la selectividad lograda en el primer paso. Por lo tanto se puede completar la fotodisociación de las moléculas seleccionadas por la longitud de onda λ_1 , llevándolas a un estado electrónico excitado inestable con una longitud de onda λ_2 seleccionada en la región del espectro donde ésta sea mayor.

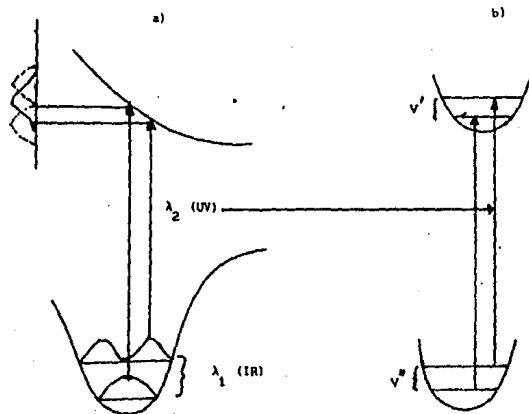


Fig.24. Curvas de potencial molecular en las que se muestran dos casos: a) Excitación electrónica no selectiva. En este caso puede darse la excitación electrónica desde cualquiera de los dos niveles vibracionales mostrados, b) Excitación electrónica selectiva. En este caso la excitación electrónica solo puede ocurrir desde el nivel vibracional excitado.

El proceso de fotodisociación a dos pasos de moléculas es más complejo que el de fotoionización a dos pasos de átomos por los siguientes efectos, los cuales influyen en la selectividad y razón de los procesos:

1.-La excitación térmica no selectiva de los niveles vibracionales.

2.-El ensanchamiento del borde de la banda de fotoabsorción electrónica de la molécula.

3.-El efecto de cuello de botella debido a la estructura rotacional de los niveles vibracionales; los dos primeros efectos decrecen la selectividad en la disociación, y el tercero limita la razón del proceso de fotodisociación a dos pasos.

Los dos primeros efectos pueden ser esencialmente reducidos por excitación selectiva de niveles vibracionales superiores. Esto puede ser llevado a cabo por medio de tres maneras distintas.

1.-Por excitación directa de niveles altos con radiación laser a la frecuencia de transición como se hizo, por ejemplo, con las moléculas HCL.

2.-Por excitación a pasos subsecuentes de niveles altos con radiación IR de varias frecuencias.

3.-Con excitación resonante de niveles altos de moléculas poliatómicas debido a la absorción múltiple de fotones IR de un campo pulsado IR. Esto fué demostrado para las moléculas SF₆ y O₃O₄ usando un laser CO₂.

En Francia se usa este método para la separación isotópica del uranio [70]. El enriquecimiento de uranio se realizó por medio de irradiación molecular, el compuesto elegido es el hexafluoruro de uranio (UF₆) (figura 25), también utilizado en los métodos de separación por difusión gaseosa y ultracentrifugación. Gracias a la experiencia adquirida, la manipulación de este producto gaseoso altamente corrosivo no plantea demasiados problemas. Debido a las diferencias de masa, volumen y espín entre los dos isótopos, los espectros moleculares

de $U^{235}F_6$ y $U^{238}F_6$ son ligeramente distintos. En particular, no comparten exactamente los mismos estados de vibración.

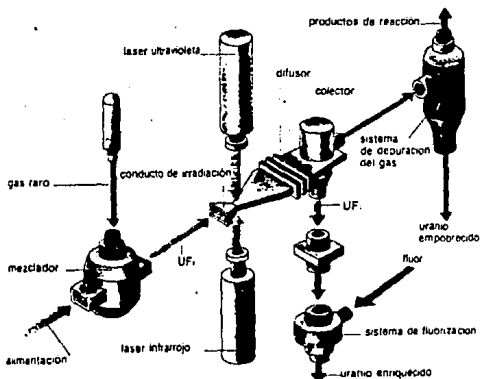


Fig.25. Cuando la separación isotópica y el enriquecimiento del uranio por láser se realizan por vía molecular, el compuesto elegido es el hexafluoruro de uranio (UF_6). Arrastrado por un gas propulsor, el (UF_6) empieza por sufrir una expansión adiabática que lo sobre refrigera en estado gaseoso. A una temperatura de unos 50 K, las moléculas de UF_6 están en estado de vibración más bajo. Tras una doble irradiación por medio de un láser ultravioleta, las moléculas que contienen el isótopo 235 del uranio, y ellas solas, son excitadas, disociadas y luego separadas del flujo gaseoso por filtración. Un sistema de fluorización permite obtener hexafluoruro de uranio enriquecido ($^{235}UF_6$). El gas restante, empobrecido en el isótopo 235, es depurado para su utilización eventual en una etapa ulterior de enriquecimiento.

Un primer procedimiento de separación molecular consiste en excitar selectivamente un estado de vibración de las moléculas de $U^{235}F_6$ por absorción de un fotón infrarrojo de energía conveniente (que no actúa sobre el $U^{238}F_6$). Luego un fotón ultravioleta conduce la molécula de $U^{235}F_6$ desde este estado de excitación hasta más allá del límite de disociación, pero no actúa sobre el $U^{238}F_6$, que no queda excitado. El $U^{235}F_6$, y sólo él, se descompone en una molécula de $U^{235}F_6-n$ y una de fluor F_n .

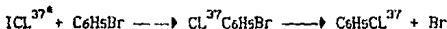
La separación isotópica por láser se enfrenta, sin embargo, a una importante dificultad; a temperatura ambiente, y como resultado de las colisiones con el gas, la mayoría de las moléculas no están en el estado de vibración más bajo. Debido a ello, es mucho más difícil encontrar una transición que asegure una gran selectividad isotópica. Es preciso enfriar considerablemente el gas de UF_6 , aunque este enfriamiento presenta el inconveniente de reducir fuertemente la presión del gas. Se puede resolver este problema haciendo sufrir una expansión adiabática a una mezcla de UF_6 y de gas raro. Como consecuencia de esta expansión adiabática, el movimiento de agitación térmica de las moléculas se convierte en movimiento de translación. Se refrigera así el hexafluoruro de uranio hasta unos 50^0K ; a esta temperatura, cerca del 95% de las moléculas de UF_6 están en el estado de vibración más bajo.

Después de esta expansión adiabática, el gas circula a una velocidad típica del orden de 500 metros por segundo. Se irradia entonces el gas mediante un haz láser dirigido perpendicularmente al eje del conducto por el que circula (figura 25). La frecuencia de pulsación del láser debe regularse en función de la velocidad del gas, con el fin de que todas las moléculas resulten irradiadas. Si se utiliza un tubo de irradiación de un metro de largo y un centímetro de diámetro [71], resulta teóricamente posible disociar 3.5×10^{20} moléculas de $U^{235}F_6$ por segundo. Esto representa un flujo másico de 4 toneladas de uranio 235 por año o también un consumo anual de 600 toneladas de uranio natural.

3.3.2.-FOTOPREDISOCIACION.

La fotopredisiociación ocurre en algunas moléculas las cuales son excitadas a estados metaestables. En una molécula estable la curva de potencial tiene un mínimo donde las fuerzas de atracción y repulsión están en equilibrio. Como una molécula tiene una curva de potencial asociada a cada estado de energía electrónico, alguna de ellas puede no tener un mínimo estable y por lo tanto algunas veces la curva es repulsiva, lo que corresponde a estados no ligados. Si la molécula es excitada por medio de la absorción de un fotón láser se puede inducir una transición de una curva de potencial a otra. En el caso donde se cruzan los estados de energía ligados y los estados de energía no ligados la molécula se disocia (figura 26). Una vez disociada la molécula los fragmentos son separados por medio de un reactante, ya que generalmente los átomos o moléculas excitadas tienen una gran probabilidad de reaccionar con reactantes agregados que tengan especies de la misma clase en el estado base. Si las moléculas reactantes que se agregan a la mezcla isotópica no reaccionan con isótopos en el estado base pero pueden combinarse irreversiblemente con isótopos excitados, estos compuestos estables pueden separarse por medios químicos.

Un ejemplo de esta reacción química con el reactante para moléculas excitadas con láser, es la separación de isótopos de cloro Cl^{37} [72], en la siguiente reacción.



El isótopo de monocloruro de iodo ICl^{37} fue selectivamente excitado por un láser entonable (cw) a $\lambda=605nm$. Las moléculas excitadas (ICl^{37*}) reaccionan en colisiones con bromobenceno para formar un radical inestable $Cl^{37}C_6H_5Br$ el cual se disocia rápidamente en $C_6H_5Cl^{37} + Br$. Después de dos horas de

irradiación se produjeron varios miligramos de C_6H_5Cl enriquecidos seis veces en el cloro 37.

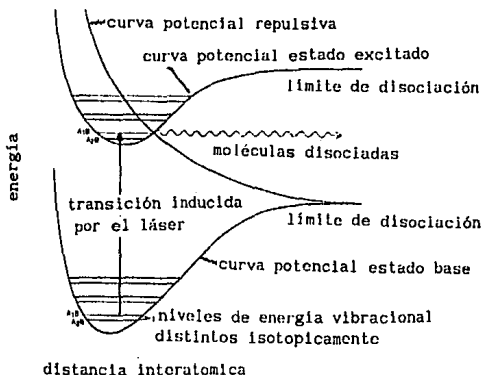


Fig.26. La predisiociación de moléculas en fragmentos estables químicamente, ofrece otro enfoque para la separación isotópica láser. La energía de amarre en una molécula es una función de la distancia entre los átomos, y la curva que describe, esta relación es llamada una curva de potencial: en una molécula estable, la curva tiene una energía mínima donde las fuerzas de atracción y repulsión están balanceadas, frecuentemente una molécula puede tener un número de curvas de potencial, cada curva asociada con un estado de energía electrónico, y muchos de ellos pueden tener un mínimo no estable; puesto que una curva de potencial entre los átomos es muchas veces repulsiva. La absorción de un fotón láser puede inducir una transición de una curva de potencial a otra. Si esta curva de estado excitado es intersectada por un potencial repulsivo, las moléculas entonces pueden disociarse. El proceso es llamado predisiociación porque se realiza a una energía inferior al umbral para la disociación sobre la curva de potencial. Uno puede hacer la selección isotópica por la interacción de un láser de modo que solamente una especie isotópica sea promovida a una curva de potencial de estado-excitado. Dentro una curva potencial hay un número finito de estados vibracionales moleculares (líneas horizontales), y la posición de estos niveles de energía es ligeramente diferente para cada molécula distinguiéndola isotópicamente.

3.3.3.- EXCITACION MULTIFOTONICA INFRARROJA.

En este método de disociación por absorción de un gran número de fotones infrarrojos, se usa radiación infrarroja muy intensa; los primeros fotones absorbidos causan la selectividad y el resto causan la disociación. Este fenómeno fué observado en sustancias compuestas siempre por grandes moléculas; debido al gran número de niveles de vibración de estas moléculas uno se puede explicar el efecto de absorción multifotónica [73].

En el espectro vibracional de las moléculas grandes (poliatómicas), se distinguen tres zonas (figura 27).

1.-Zona de menor energía, en la cual los niveles de energía vibracional están aproximadamente igual espaciados.

2.-Zona del cuasicontinuo, en cuyos niveles vibracionales están tan próximos entre sí que cualquier fotón puede producir la transición entre dos niveles de vibración.

3.-Zona continua en la que cualquier fotón puede excitar cualquier nivel.

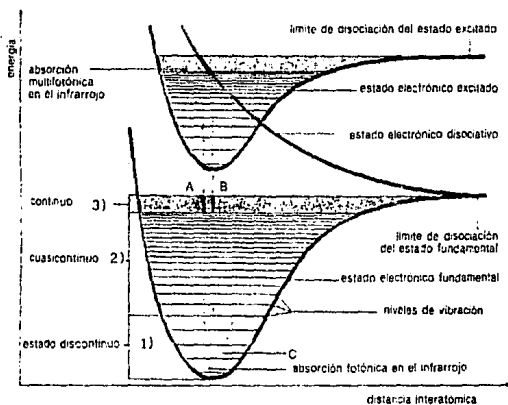


Fig.27. Espectro vibracional de las grandes moléculas; 1) zona de menor energía; 2) zona del cuasicontinuo; 3) zona continua.

Por lo tanto sólo transiciones que ocurren en la primera zona son isotópicamente selectivas. La selección se ha hecho experimentalmente de la siguiente manera.

Un láser pulsado conteniendo una mezcla de $\text{CO}_2\text{-He-N}_2$, usualmente produce varios joules en cada pulso de 100ns, que son algunas decenas de MW de potencia. Su frecuencia es fijada en un rango de 9-11 micrones rotando la rejilla de difracción, la cual sirve como un espejo selector de frecuencia que selecciona las líneas rotacional-vibracional apropiada de la molécula CO_2 para la acción láser. Una fracción de la radiación láser deja la cavidad y es concentrada en la celda que contiene el gas por una lente de distancia focal grande. En la región acústica alrededor del foco la intensidad puede ser de varios cientos y hasta miles de MW por cm^2 .

La celda de gas es llenada a una presión de aproximadamente 1 torr con un gas molecular. Pueden ser seleccionadas aquellas moléculas que tienen bandas vibracionales en el intervalo de frecuencia del laser CO_2 ; estas moléculas son muy numerosas. Se ha experimentado en docenas de especies moleculares diferentes. Distintos porcentajes de moléculas en la muestra son disociadas durante cada pulso en la región de la celda donde el campo es más intenso. Esta región por supuesto es más pequeña que el recipiente completo, por lo que es necesario un gran número de pulsos si muchas de las moléculas en la celda han de ser disociadas. Para evitar recombinación de los productos disociados que regresan a la molécula original, debe agregarse un gas moderador para proveer enlaces químicos de los radicales. La luminiscencia visible y ultravioleta del radical provee la identificación de los productos inicialmente disociados, y la composición isotópica y química de los productos iniciales y finales estables que puede verificarse por análisis de masa y examen de espectros infrarrojos.

La figura 28a [74], muestra algunos resultados experimentales de la disociación de la molécula BCL_3 . En este experimento se

irradia una mezcla de BCL_3 y O_2 ; el oxígeno actúa como moderador para átomos de boro y forman primero radicales BO y enseguida moléculas B_2O_3 , las cuales se adhieren a las paredes de la celda. El lado izquierdo de la figura 28a, muestra el espectro infrarrojo de una muestra de BCL_3 con la composición isotópica natural, antes de la irradiación. Esta molécula tiene un gran corrimiento isotópico, el cual permite una excitación altamente selectiva y disociación de la molécula con un isótopo de boro específico. El haz laser puede ser ajustado a las líneas de absorción de $B^{10}CL_3$ o $B^{11}CL_3$, resultando en una reducción en la concentración del isótopo apropiado en el gas residual. Si bien este ejemplo parece excepcional por el corrimiento isotópico grande muy usual en la molécula de BCL_3 , se pueden obtener resultados similares con otras moléculas.

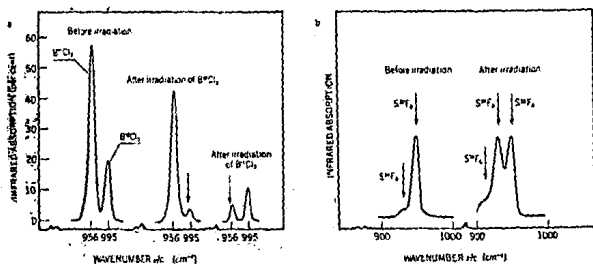


Fig.28. a) Espectro infrarrojo de las moléculas BCL_3 ; b) Espectro infrarrojo de las moléculas de SF_6 antes y después de la irradiación para la separación isotópica.

El lado izquierdo de la figura 28b, muestra el espectro infrarrojo de la banda ν_3 , en cual el pico principal corresponde a la molécula $S^{32}F_6$ (95%) y el Hay un pico de absorción pequeño es debido a la molécula de $S^{34}F_6$ (4%), otros isótopos no pueden ser observados en este espectro. Después de la irradiación por pulsos de láser CO_2 seleccionados al pico de absorción de $S^{32}F_6$ (lado derecho de la figura 28b, el espectro infrarrojo muestra que la concentración de $S^{32}F_6$ es baja respecto a la concentración de $S^{34}F_6$. Así se logra de la mezcla un enriquecimiento de veinte veces para el isótopo S^{34} . Al mismo tiempo se obtiene un enriquecimiento mucho más grande ($>10^3$), para el isótopo S^{36} , como se ve del surgimiento de un pico para el $S^{36}F_6$ en su espectro. La concentración natural de $S^{36}F_6$ es solamente el 0.017%.

Este experimento sobre SF_6 logra una separación isotópica física cuando el gas residual SF_6 es congelado fuera de la mezcla de átomos y moléculas disociados. Los coeficientes de enriquecimiento son de 2800 para $S^{34}F_6$ comparado con $S^{32}F_6$, y 4000 para $S^{36}F_6$.

CAPITULO IV

VARIACION DE LA SECCION EFICAZ UV DEL UF₆ DEBIDA A UNA EXCITACION VIBRACIONAL IR.

4.1. INTRODUCCION

En este capitulo se hace un análisis numérico de la variación de la sección eficaz de absorción σ_{UV} del ²³⁵UF₆ en función de radiación IR absorbida a bajas temperaturas, para lograr la fotodisociación a dos fotones de la molécula UF₆.

El proceso completo de enriquecimiento de uranio, llevado a cabo en el laboratorio SIMS en el ININ [75], utiliza dos métodos combinados en forma secuencial, Separación Isotópica por Láser de Vapor Atómico (SILVA) y Separación Isotópica por Láser en Moléculas (SILM). El primero realiza una excitación selectiva sobre vapor de uranio metálico y con el uranio empobrecido, producto de esta etapa, se realiza la formación de UF₆ [76].

La fotodisociación de la molécula de UF₆ requiere de la determinación de varios parámetros que resulten óptimos para obtener una mayor eficiencia del proceso. Por ejemplo, es conocido que la dependencia de la posición de las bandas con la temperatura provoca un corrimiento del máximo de absorción y un ensanchamiento de la rama Q del ν_3 [77,78], lo que conduce a que las ramas Q del ²³⁸UF₆ y el ²³⁵UF₆ se traslapen. Se ha mostrado que a temperatura ambiente no es posible realizar la excitación selectiva de las moléculas de UF₆ debido a la gran cantidad de bandas excitadas térmicamente y que a bajas temperaturas es posible resolver las ramas Q del ²³⁵UF₆ y el ²³⁸UF₆ permitiendo una excitación selectiva.

El enfriamiento del gas UF₆ se lleva cabo mediante una

expansión adiabática, por lo cual deben realizarse cálculos adicionales para determinar las condiciones iniciales que llevarán a la temperatura deseada. La figura 29, muestra el proceso de expansión adiabática de un gas en un diagrama de fases P-T [79]. El punto A representa las condiciones iniciales P_0, T_0 . El gas se expande primero a lo largo de la isótropa hasta el punto B donde cruza la línea de presión de vapor $P_v(T)$. La expansión a partir de este punto se realiza dentro de la región supersaturada. Finalmente, alrededor del punto C, la formación gradual de cúmulos lleva al colapso del estado supersaturado y la expansión regresa a la línea de equilibrio $P_v(T)$. La localización del punto C y el siguiente colapso, dependen del punto inicial A, de T_0 , y de la rapidez de la expansión determinada por la geometría de la boquilla [79].

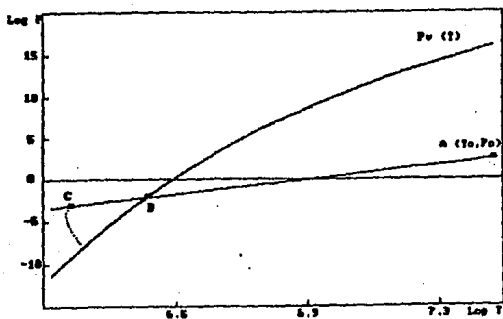


Fig.29. Representación esquemática del proceso de expansión de un gas. Para evitar fenómenos de condensación el enfriamiento debe darse a lo largo de la línea A-B [79].

De esto puede observarse que para alcanzar temperaturas del orden de 50°K sin condensación, se requiere de P_0 relativamente bajas y T_0 altas. Sin embargo, con estas condiciones, la zona en la que deben irradiar los láseres (en la cual ya se ha alcanzado la temperatura deseada) se encuentra lejos de la boquilla y las dimensiones transversales del flujo determinan las secciones transversales de los láseres utilizados. Un incremento de P_0 (a T_0 constante) provoca la reducción del diámetro del flujo y de la distancia en la que se encuentra la zona de irradiación, pero implica también un menor grado de enfriamiento. Por lo tanto, en la elección de la temperatura del gas debe tomarse en cuenta la optimización simultánea de los parámetros del flujo (en función de las características del láser) y el grado de selectividad que puede alcanzarse.

De acuerdo a lo anterior, es necesario realizar un estudio del comportamiento del espectro de UF_6 para determinar la máxima temperatura a la cual las ramas Q del $^{235}\text{UF}_6$ y el $^{238}\text{UF}_6$ todavía permiten una buena resolución y garantizan así que la excitación se realice en forma selectiva.

Las figuras 30 y 31, muestran los resultados de la simulación por computadora del espectro de absorción a 300 y 50°K ; se observa en la figura 31 que las ramas Q del $^{238}\text{UF}_6$ y $^{235}\text{UF}_6$ están bien definidas a 50°K [79].

Como se mencionó en el capítulo primero, uno de los requisitos para llevar a cabo la excitación selectiva es que los isótopos a seleccionar deberían tener un corrimiento isotópico bien definido; en la figura 32 se observa que éste se presenta alrededor de 626 cm^{-1} (banda ν_3). En esta región la banda de absorción del $^{235}\text{UF}_6$, está ligeramente recorrido hacia energías más altas respecto al de la banda del $^{238}\text{UF}_6$, el corrimiento isotópico entre las ramas Q del $^{235}\text{UF}_6$ y el $^{238}\text{UF}_6$ es de $\Delta\nu_3 = 0.65\text{ cm}^{-1}$. Se toma como origen de la banda fundamental del $^{238}\text{UF}_6$ a $\nu_0 = 627\text{ cm}^{-1}$ y para el $^{235}\text{UF}_6$ a $\nu_0 = 627.65\text{ cm}^{-1}$.

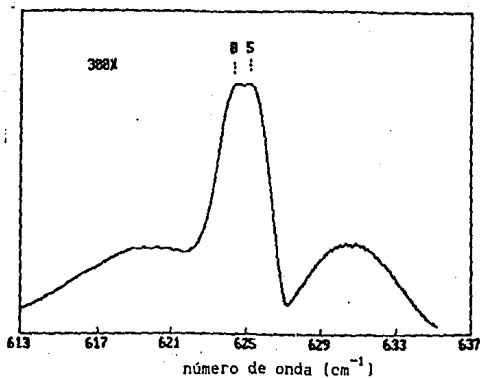


Fig.30. Simulación del espectro de absorción de la molécula de UF_6 a $300^{\circ}K$. La resolución es cero, los números 5 y B indican el ν_3 del $^{235}UF_6$ y el $^{238}UF_6$ respectivamente [79].

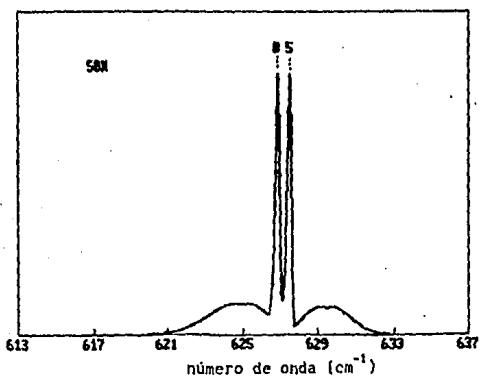


Fig.31. Simulación del espectro de absorción del UF_6 a $50^{\circ}K$, la resolución es mayor a $90 \times$ [79].

4.2. ANALISIS NUMERICO

Para el análisis de la excitación vibracional y la posterior disociación de UF_6 , se toma en cuenta el hecho de que la sección eficaz de una molécula que ha absorbido un fotón infrarrojo es ligeramente mayor y así, una vez que la molécula absorbe un fotón, tiene una tendencia rápida a seguir ascendiendo por la escalera vibracional debido a la adquisición adicional de numerosos fotones infrarrojos. Esta condición de resonancia con la frecuencia del láser se mantiene a pesar del corrimiento hacia el rojo, debido a la gran densidad de niveles vibracionales como se ilustra en la figura 32 [79].

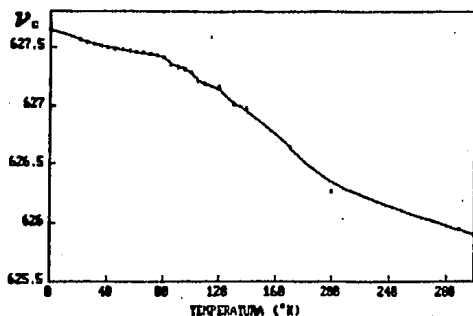


Fig.32. Dependencia de v en función de la temperatura [79].

Se ha observado que la excitación de las moléculas de UF_6 por radiación infrarroja hace el mismo efecto que el incremento de energía interna por calentamiento.

$$N_{IR} h \nu_{IR} = \int_T^{T+\Delta T} c_v(T) dT \quad (4.1)$$

donde

$C_v(T)$ es la capacidad calorífica vibracional a volumen constante del UF_6 .

N_{IR} es el número de fotones infrarrojos de frecuencia ν_{IR} absorbidos por cada molécula

La sección eficaz σ_{uv} para la absorción de radiación

ultravioleta precedida por una excitación infrarroja está dada por [80].

$$\sigma_{uv}(T, N_{IR}) = \sigma_0(\lambda_{uv}) \left(1 + b(\lambda_{uv}) \left(N_{IR} + \frac{E_v(T)}{h \nu_{IR}} \right) \right) \quad (4.2)$$

donde

$$E_v(T) = \int_0^T C_v(T) dT$$

y

$b(\lambda_{uv}) N_{IR}$ es el incremento de la sección eficaz $\sigma_0(\lambda_{uv})$ debido a la excitación vibracional.

$b(\lambda_{uv}) E_v(T) / h \nu_{IR}$ es el incremento de la sección eficaz $\sigma_0(\lambda_{uv})$ debido al aumento de temperatura.

De acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann la energía vibracional a volumen constante de cada molécula de un gas poliatómico es.

$$E_{vib}(T) = h\nu/2 + h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \quad (4.3)$$

sustituyendo (4.3) en (4.2) se obtiene.

$$\sigma(T, N_{IR}) = \sigma_0(\lambda_{UV}) \left(1 + b(\lambda_{UV}) \left(N_{IR} + \frac{h\nu}{h\nu_{IR}} \left(\frac{1}{2} + (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \right) \right) \right)$$

(4.4)

La excitación vibracional se puede llevar a cabo con fotones cuya longitud de onda es $\lambda_{IR} = 15931$ nm de un láser de Nd:YAG con oscilador paramétrico que inciden sobre el gas molecular UF_6 . Los fotones UV que llevarán a cabo la disociación son de una longitud de onda $\lambda_{UV} \leq 420$ nm que puede ser obtenida por un láser de colorante S420 excitado por un láser de $N_2(337.1\text{nm})$. De acuerdo al espectro de absorción UV del UF_6 en la figura 33 [81], para la longitud de onda UV de 369nm, le corresponde el valor de la sección eficaz UV de UF_6 de $\sigma_0(\lambda_{UV}) = 1.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ con una $b = 0.9$.

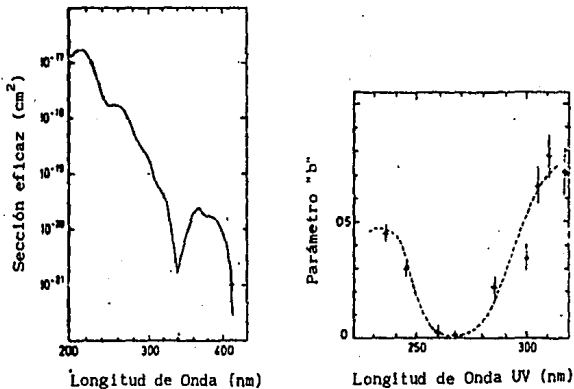


Fig.33. Espectro de absorción del UF_6 [81].

4.3. RESULTADOS

En la figura 34, se muestra la variación de la sección eficaz σ_{UV} en función del número de fotones IR absorbidos por molécula de $^{235}\text{UF}_6$, en un intervalo de temperatura de 50 a 100 °K. Se observa que para la absorción de 5 fotones IR, la sección eficaz σ_{UV} se incrementa aproximadamente un 80%, y que para la absorción de un número mayor de fotones IR el incremento no es mucho mayor que el logrado con 5 fotones IR, pero la potencia requerida del láser aumenta considerablemente.

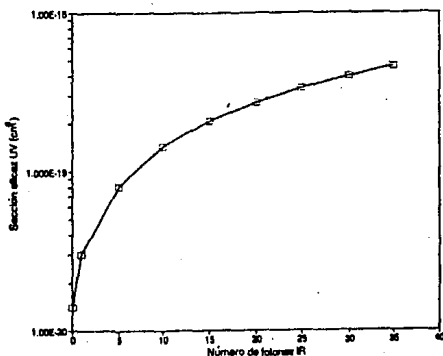


Fig.34. Sección eficaz σ_{UV} del $^{235}\text{UF}_6$ en función de N_{IR} .

Una utilidad de la ecuación 4.4, es que se puede definir el coeficiente de enriquecimiento como

$$\alpha = \sigma_{UV}^* / \sigma_{UV}$$

donde α nos representa la selectividad total, en función del grado de excitación vibracional de una de las variedades isotópicas.

En la figura 35, se observa un valor de 5.7 para α cuando la molécula $^{235}\text{UF}_6$ ha absorbido 5 fotones IR. Este valor es mayor que el requerido para emplearse en un reactor, que es de $\alpha=4.8$.

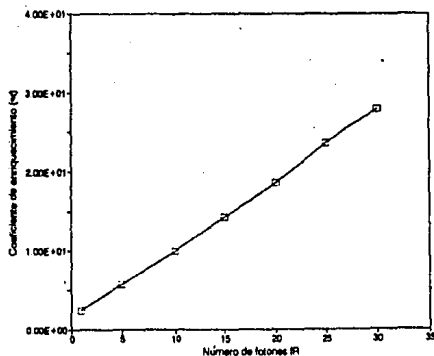


Fig.35. Parámetro de selectividad en función del número de fotones absorbidos por la molécula UF_6 .

Como conclusión de los cálculos anteriores, con la absorción de 5 fotones IR es posible obtener un valor de α aceptable para los requerimientos de los trabajos de separación isotópica que se están realizando en el ININ.

CONCLUSIONES

ASPECTOS TECNICOS.

1.- El proceso de separación isotópica por láser para la obtención de uranio enriquecido es factible de desarrollarse en México.

El método bajo estudio es el de separación isotópica por láser a dos pasos.

2.- Utilizar reactores tipo BWR como los que se han adquirido para el plan núcleo-eléctrico nacional, hace necesaria una industria de enriquecimiento de uranio, ya que este tipo de reactores requieren el servicio de enriquecimiento de uranio.

3.- El enriquecimiento de uranio por medio de láser es factible, debido a que se cuenta con personal que está haciendo investigación para su desarrollo en México.

4.- El proceso de separación isotópica por láser tiene una tecnología accesible y simple, que puede ser realizada

5.- El reprocesado de los isótopos producidos en los reactores sería completa si se hace por medio del método de separación por láser.

6.- Los mejores parámetros de evaluación económica para un proceso de separación isotópica son:

a) El costo de la unidad de trabajo separativo (UTS).

b) El costo del producto

7.- El reprocesado de combustible puede llegar a ser una fuente de ingresos a la industria nuclear si se aplican los isótopos radiactivos a otros campos.

ASPECTOS PARTICULARES.

1.- El primer paso de cualquier esquema de separación isotópica por láser, es la absorción selectiva de un fotón por el átomo o molécula deseada.

2.- Del análisis llevado a cabo en el último capítulo, se deduce que el método de separación isotópica por láser a dos pasos, es el método más factible de desarrollar en México, debido a que no representa una gran dificultad tecnológica cumplir con las condiciones para obtener una $\alpha \approx 5.7$ que es un valor aproximado al requerido para emplearse en un reactor.

BIBLIOGRAFIA

- 1) K.Zuber, Nature 136,796 (1935)
- 2) Richard N Zare. "Laser separation of isotopes". Scientific American, Feb.1977.
- 3) O.Dunn, P.Hartek and S.Dondes, J.Phys.chem. 77, 878(1973)
- 4) Moore.Charles Bradley, Date. "chemical and Biochemical Applications of lasers". Vol.111. Academic Press 1977.
- 5) V.S Letokhov, C.V.Moorse, "Laser Isotope Separation" in G.B.Moorse, "Chem.and biochem.applic.of lasers" vol.3, Academic Press, New York 1977.
- 6) V.S. Letokhov, "Non lineal laser chemistry", Springer, Berlin 1983.
- 7) M.Kneba, J.Wolfrum, Ann.Rev.Phys.Chem. 31(1980)47.
- 8) H.Guster. chemie in unserer zeit 11(1977)33.short introduction.
- 9) M.Stuke, Spektrum der Wissenschaft (April 1982)76.Introduction to photochemical separation.
- 10) J.Frike, Physik in unserer zeit 17(1986)69; W.de Ruitter, Enderavour 8(1984)128.Uranium separation.
- 11) A.S.Krass, Science 196(1977)721. Laser enrichment of U. emphasing proliferation aspects.
- 12) V.S.Letokhov, V.I.Mishin, A.A.Puretzky, Progr.Quantum El.5(1979)139.Multistep photoionization of atoms.
- 13) R.J.Jensen, J.G.Marinuzzi, C.P.Robinson, S.D.Rockwood, Laser Focus 12(5)(1976)51.
- 14) F.S.Becker, K.L.Kompa, Europhys.News 12(1981)5.U separation.
- 15) J.L.Lyman in L.J. Radziemski, R.WSolarz, J.A.Palsner, "Laser Spectroscopy and applic", Marcel Dekker, New York 1977.Review of photochemical separation experiments.

- 16) R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, "Multiplete photon IR laser photochemistry", in ref.12.
- 17) E.P.Velinov, V.Ju.Baranov, V.S.Letokhov, E.A.Rjabov, A.N.Starostin, "Impul'snye CO₂ lasery in primeneniye diya razdeleniye izotopor" Nauka, Moskva 1983.
- 18) V.N.Bagratasuili, V.S.Letokhov, A.A.Makarov, E.A.Rjabov, "Mnogofotonnyye processy v molekulah v infrakrasnom lazernom pole" Itogi Nauki i tehniki, viniti, Moskva 1980 IR multiphoton excitation.
- 19) V.S.Letokhov, Phys.Today (Nov.1980)34.
- 20) Moore, C.B. 1973. Acc.Chem.Rev.
- 21) Letokhov V.S.1973. Science 180.
- 22) Gross, R.W.F. 1974. Opt. Eng.
- 23) Kuhn, W., Martin, H.1933. Z.Phys.Chem. Abt. B 21:93-137.
- 24) Tiffany, W.B., Moos, H.W., Schawlow, A.L.1967. Science 157:40-43.
- 25) Mayer, S.W., Kwok, M.A., Gross, R.W.F., Spencer, D.J.1970 appl.phys Lett 17: 516-19
- 26) Robieux, J., Auclair, J.M.1965
- 27) Letokhov, V.S.1970. Soviet Patent. No. 65743(publ.1977)
- 28) Letokhov, V.S.1971. Sov Phys. JETP lett.13:217-19.
- 29) Letokhov, V.S., Ambartzumian, R.V. 1971. IEEEJ. Quantum Electron.
- 30) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., Ryabov, E.A.1974. JETP Lett. 20:273
- 31) Ambartzumian, R.V., Gorokov, Y.A., Letokhov, V.S., Makarov, G.N. 1975. JETP lett. 21:173-75.
- 32) Bernhardt, A., Durre, D., Simpson, J., Wood, L.1974 app.phys.Lett.25:617-19
- 33) Dubost, H., Aboual-Marguin, L., Legay, F.1972 Phys.Rev.Lett 29:145-48
- 34) Belonov, N.G., Markin, E.P., Oraevsky, A.N., Romonenko, V.I.1973. JETP Lett 18:116-119.
- 35) Basov, N.G., Belov, E.M., Gavrilina, L.K., Feranpontov, N.B.1974. JETP Lett 20:277-79.

- 36) Manuccia, Y. J., Clark, M. D. 1976 Appl. Phys. Lett. 28: 372-74.
- 37) Kuhn, H. G. 1969. Atomic Spectra, chap. 6. New York: Academic.
- 38) Sobel'man, I. I. 1972. An Introduction to the theory of Atomic Spectra. Chap. 6. Oxford: Programon.
- 39) Stern, R. C. Snavely, B. B. 1976 Ann. N. Y. Acad. Sci. 267: 71-80.
- 40) Brinkmann, V., Hertig, W., Telle, H., Walther, H. 1974. Appl. Phys. 5: 109-15
- 41) Vasilenko, L. S., Chebotayev, V. P., Shishaev, A. V. 1970 JETP Lett. 12: 113-15
- 42) Kelley, P. L., Kildal, H., Schlossberg, H. R. 1974. Chem. Phys. Lett. 27: 62-65
- 43) Chebotayev, V. P., Golger, A. L., Letokhov, V. S. 1975. Chem. Phys. 7: 316-20
- 44) Shimoda, K. 1976. Appl. Phys. 9: 239-47
- 45) Raymond Chang. Principios básicos de espectroscopia. A. C. 1986: 135-67
- 46) Hagens, O., Henkes, W. 1960. Naturforsch. Teil. A. 15: 851-65
- 47) Kataev, D. I., Mal'tsev, A. A. 1973. zh. Eksp. Teo. Fiz. JETP 37: 772-76
- 48) Rockwood, S. D. 1976. In Tunable lasers and Applications. ed. A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth. p. 140. Berlin-Heldelberg: Springer 404 pp.
- 49) Chekalin, N. V., Doljnikov, V. S. 1976. Phys. Lett. A 59: 243-44
- 50) G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, 1. Spectra of diatomic molecules, 2nd ed (Van Nostrand Reinhold, NY) ch: 3
- 51) G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, 111. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules (Van Nostand Reinhold, NY)
- 52) Hochstrasser, R. M., King, D. S. 1975. J. Am. Chem. Soc. 97: 4760-62
- 53) Tuccio, S. A., Dubrin, J., Paterson, O. G., Snavely, B. B. 1974 IEEE. J. Quantun Electron QE-10: 790
- 54) G. Meyer, Kretschmer and H. Jetter. Naturwissen. 70-7. 1983
- 55) J. I. Davis., J. Z. Holtz., M. L. Spaeth. Laser focus Set 1982. p. 49.

- 56) J. I. Davis, E. B. Rockower. IEE Journal of Quantum Electronics. V. 1
QE 18. No 2. p233. febr. 1982.
- 57) V. S. Letokhov, L. S. Vasilenko, JETP Lett 12 113(1970)
- 58) R. V. Ambartsumian, V. P. Kalinin and V. S. Letokhov, Pis'ma ZhETE 13
1971
- 59) R. V. Ambartsumian, V. M. Apatin, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, ZhETE 70
1976
- 60) D. J. Bradley, P. Ewart, J. V. Nicholas. Phys. Rev. Letters 31(1973)263
- 61) S. A. Tuccio, J. W. Dubrin, D. G. Paterson, Report on 8th Int. Quant.
Electr. Conf., June 1974, San Francisco.
- 62) B. M. Smirnov, Atomic collisions and elementary processes in
plasma. Moscow, 1968.
- 63) B. B. Snavely, Invited paper, 8th Int. Quant. Electr. conf., Junio
1974, San Francisco.
- 64) R. Levi and G. S. James. US Patent No 3772591 (1970) Published
1973
- 65) F. Kh. Gel'mukhanov and A. M. Shalagin, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.
29, 773(1979) (JETP Lett. 29. 711)
- 66) V. D. Antsyng, S. N. Autotov, F. Kh. Gel'mukhanov, G. G. Telegin, and
A. M. Shalagin. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. 30, No 5, 262-265(1979) JETP.
Lett, Vol. 30, No(1979)
- 67) A. F. Bernhardt et al., Appl. Phys. Lett. 25, 617(1974)
- 68) H. Van der Bergh, Laser und Optoelectronik 3(1985)263
J. M. Philippoz, J. M. Zellweger, H. Van der Bergh, R.
Monot, J. Phys. chem. 88(1984)3936
- 69) P. Melinon, R. Monot, J. M. Zellweger, H. Van der Bergh, Chem. Phys.
84(1984)345
- 70) De Rutler Willem. La separation isotopique par laser. Physique.
14(Vol. 18)
- 71) G. Meyer, Kretschmer, H. Jetter, Naturwissenschaften, 70, 7, 1983.
- 72) S. R. Leone and C. B. Moore, Phys. Rev. Lett. 33, 269(1974)
- 73) V. S. Letokhov, Physics Today, May. 1977, page 23.
- 74) R. V. Ambartsumian, V. S. Letokhov, E. A. Ryabor, N. V. Chekalin,
Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 80, 597(1974)

- 75) A.Reyes Flotte, J.L.Rubio Mendoza, O.G.Godoy Cabrera y A.A.Oliva Morales, "Uso de los diferentes métodos en el mismo procedimiento de enriquecimiento de Uranio", ININ, Reporte Técnico IBA.DF-91-13(1991)
- 76) J-Mullia, "Modelo Matemático de la Formación de UF₆ a través de Vapor de Uranio Metálico": Tesis de Licenciatura, UAEM, en proceso de elaboración.
- 77) R.J.Jensen, J.G.Marinozzi, C.P Robinson and S.D.Rockwood. Laser Focus ,51-63 (May. 1976)
- 78) A.S.Krass, Science 196,721(1977)
- 79) A.Morales Peñaloza "Fotodisociación Selectiva del UF₆ por el Método de dos Fotones", Tesis de licenciatura (1993) UAEM.
- 80) M.Alexandre, M.Clerc, R.Gagnon, M.Gilbert, P Isnard, P.Nectoux. P Pigny et J.M.Woulersse, Journal de Chimie Physique.80. 335 (1983)
- 81) G.L. De Poorter et C.K.Rofer de Poorter Spect.Lett.8.52(1975)