

共振电离谱学的现状

THE STATUS OF RESONANCE IONIZATION SPECTROSCOPY

G · S · 赫斯特

1. 引言

我荣幸地受孟昭英教授之约, 为《科技导报》写一篇关于共振电离谱学的短文。1985年10月至11月我曾在清华大学就此课题作过一系列的讲演。在讲演行将结束之际, 孟教授提出此友好的建议, 我愉快地接受了。这篇短文将对RIS (共振电离谱学) 进行一般性讨论, 但尽可能着重于实际应用方面。这个课题约始于十年前, 而在现代我们总是希望每有一个新的测量原理的发现, 就能迅速地得到实际的应用与开发。

如果能将物质分离开并对它所含有的一种元素的原子进行计数, 则它将具有广泛应用的可能性。当然, RIS还不具有这样令人惊异的本领, 而且即使它有这种本领, 考虑到它的复杂性、价格以及其他一些因素, 在应用上也不会对人有很大的吸引力。然而, 作为一种物理过程, RIS接近于一种理想的确定样品的化学元素成分的方法。虽然经过了十年的工作, 其中包括在RIS工作的发源地橡树岭国家实验室和世界上其他一些实验室的工作, 实际应用还只是刚刚开始。

在本文中我们将讨论RIS的原理、可能的应用、技术现状和对将来的展望。对有关RIS的更深入的资料有兴趣的读者, 可以参阅《第二次RIS及其应用国际会议文集》一书。

2. RIS的原理

首先考虑RIS的一个最基本的例子, 如图1。在围绕着带正电的原子核运动的轨道上的每一个电子, 通常是处于靠近核的由量子力学决定的轨道组态中。一个处于正常态或所谓基态的原子可以由于吸收一个适宜能量 (或波长) 的光子 (光粒子) 而被激发。原

子中的电子只能跃迁到某些分立的能级上去, 量子力学限制了可能被吸收的光子的能量值。每种类型的原子都有它自己特定的基态和激发态的集合, 我们可以利用这一事实来挑选出那些我们希望探测的给定类型的原子。

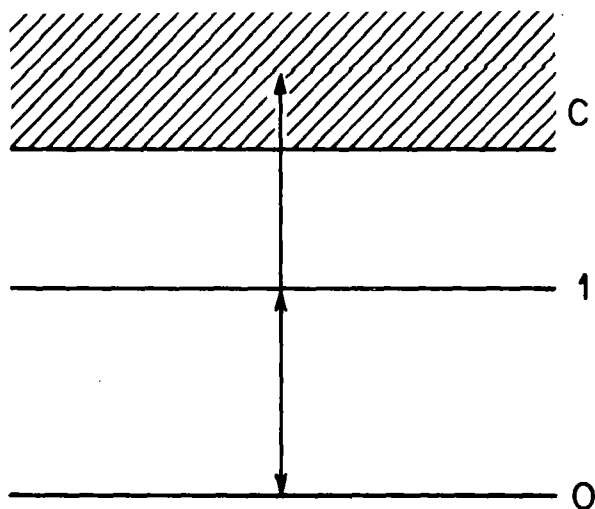
现在假定图1中一个给定类型的原子被激发了, 亦即由于从激光束中吸收了一个光子, 有一个电子从基态跃迁到某一激发态中。这个激光器必须是调谐到被测原子能予吸收的精确的波长值处。一个处于激发态的原子同样也能吸收光子而被激发到更高的激发态上。或者, 当光子能量足够大时, 原子中被激发的电子可以完全从原子离去。自由电子的能量不是量子化了的, 因此完成一个分两步的光电离过程的光子并不一定要有确定的能量而只要求大于某个最低能量值或所谓阈能值即可。现在, 我们需要强调指出有关RIS的最重要的特性。如果激光器调谐到这样的波长, 它不会产生从基态的直接电离, 并且如果此波长值精确地调谐于可产生激发之值, 则只要两个光子所具有的能量之和大于原子的电离电位 (I), 就会产生共振电离。换言之, 只有那些能量处于一个很窄范围内的光子才能使原子电离, 共振电离谱学 (RIS) 就是研究这种现象的。

现代的激光技术能在同一光束中提供多种颜色的激光, 因此可以利用多步的共振电离。从而, 对于象氢和惰性气体那样的电离电位值较大的原子也能实现共振电离。在图2中我们指出, 由于利用了各种RIS机制, 有可能对周期表中几乎每一种元素实现选择性电离。惰性气体氦和氖是最困难的, 因为现有的激光器还不能实现从基态到第一激发态的第一个跃迁。

如果激光器在单个光脉冲中能给出足够数目的光

赫斯特 (G. S. Hurst) 美国田纳西大学物理系教授, 橡树岭国家实验室顾问。

• 赫斯特教授是这个方法的发明者。——译者注



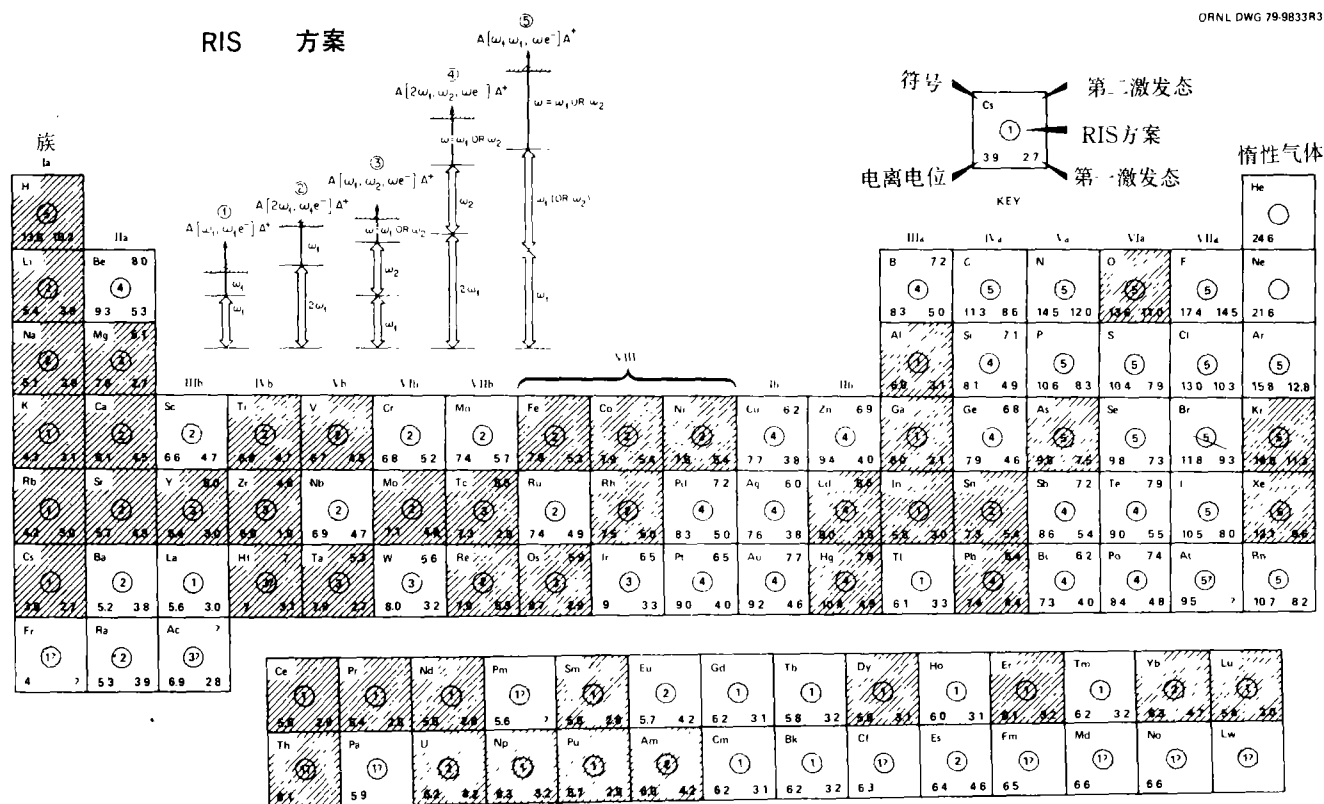
子, 那么一个真正值得注意的过程就有可能发生 (见图 3)。假定一个实际的样品是由几种类型的自由原子组成, 一个可调谐激光器能够在一个光脉冲里将所有选定类型的原子电离, 而所有其他类型的原子却不受扰动。此即所谓的 RIS 过程的饱和性。如图 2 所示, 几乎对所有的元素都能实现饱和的 RIS 过程。然而, 有效电离体积严重地依赖于原子的类型。这是由于几个因素。首先, 在某些波长区激光器产生光子比在其他波长区容易些。一般说, 始自基态的分离态的跃迁易于饱和, 而光电离过程要实现饱和就较困难。而由于

激发态的光电离截面依赖于光子的波长和所考虑能级的量子力学性质,因此某些类型的原子比较易于电离。一个极端的情况是Cs原子,一个单脉冲能量为1焦耳并且波长为4555埃的激光器就能将几个平方厘米的面积饱和,而由于激光束的发散度很小,因此有效体积可达几升!另一方面,对Kr的RIS,在激发Kr的第一个(容许单光子跃迁)能级所需的VUV波长区产生大于1微焦能量的单脉冲则是很困难的。因此,第一步激发就成为有限制的一步,有效体积大约只有 10^{-3} 立方厘米。下面我们将看到,实际可用的有效电离体积还依赖于所使用的高灵敏电离探测器的类型。

3. 可能的应用

现在我希望探讨一下这个新的原子电离过程可能的应用。无论如何,与其他的使物质电离的方法相比(如 α -粒子和电子电离),RIS是一种新方法。那些老方法既非高效率又非选择性的。一个供质谱仪使用的离子源的电子束,典型的能量值是100电子伏。在此能量下电子可以电离气体样品中任何一种原子和分子——但效率与种类有关。而且,这个效率是相当低的。因此,世非选择性的和低效率的电子电离相比,使用可调谐激光器的共振电离则是选择性的和高效率的。这种新的能力意味着它具有使用非选择性电离方法不能实现的某些独特的应用。

共振电离的一个广阔的应用领域可能是材料的精炼。例如, 曾以激光器来进行少量裂变材料的同位素选择性电离, 并曾建议用此作为大规模处理的方法。

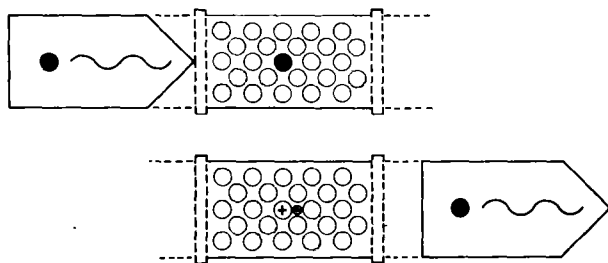


另一种应用是希望能够按元素（而不是同位素）对材料进行简单的纯化处理。正如我们通常了解的那样，这可以使用 RIS 对周期表上的任一元素予以实现，而不仅限于那些能实现同位素选择的情况。换言之，Z 选择的 RIS 比 Z 和 A 同时选择的 RIS 更易于实现，更有普遍性。

RIS 的另一组应用将是材料的制造，如果需要用非常纯的材料来制作微小的物体的话。这种在原子水平上的加工过程的例子可能是在微小超纯晶体的生长或用于高速计算机的超纯结这一类电子器件的生产。在这些技术中，先将一种材料电离，然后用电场或磁场把它们引导到所要求的靶子上。当然，在所有这些方法中都存在着对生产量的限制，其原因部分是由于高级电离介质中的空间电荷效应造成的。

用 RIS 进行材料的制造或精炼的可能性，迄今尚未被深入地探讨过。与此相反，自 RIS 发现后用它来进行材料的分析已是人们的目标，对于这方面的问题在本文中将进一步研究。

因此，我们现在将对 RIS 的可能应用的探讨限于材料的分析方面；而且限于对其中最灵敏的方法上。我们论及的是关于计数材料中每一种类型元素的原子。但我们仍有更多的领域可以探索。如果我们真能计数原子，则我们将能够在粒子物理、化学物理、环



单原子探测的概念

图3. 用现代的脉冲激光器能够使几乎全部元素的 RIS 过程饱和。当饱和时，有效体积中任何一个原子都具有几乎 100% 的共振电离几率。但是，是，是对不同原子，有效体积的大小变化很大。

境研究、生物学、医学、矿产勘探、材料加工、司法科学和其他有重大意义的领域中做一些新的工作。无论如何，为了真正了解 RIS 在其中任一个领域应用的潜力，我们不能只局限于物理原理问题。在我们能评价它的潜力和了解它的限制之前，必需理清有关工序中的技术问题。

4. RIS 技术的现状

正如前述，在掌握计数单个原子的技术之前，以 RIS 原理为基础的灵敏分析所具有的巨大潜力是不能实现的。在三种基本的方法里已清楚地演示了单原子探测，结果表明可以计数从金属源中扩散出来的单个 Cs 原子。其次，可以探测从 CsI 分子分解出来的 Cs 原子。最后，还表明可以探测从母体原子的衰变中刚刚

产生的子体原子。在所有这些基本的演示实验中都是使用正比计数器来探测在单个原子的 RIS 过程中产生的单个电子。但是这些饶有兴趣的演示实验并未能证明它在实际应用中能实现灵敏分析。在广泛的常规分析应用中还需要一些附加的步骤。

用 RIS 进行材料的元素分析要求有自由原子。对惰性气体而言，在通常的气相条件下原子已经是自由的。但对大多数实际情况而言，被探测的原子必须先是从固体样品中释放出来。在这一节中我们将对那些计数少量原子的方法作一简单的评论。

惰性气体的原子并不相互束缚在一起，也不和其他物质束缚在一起。因此，他们是自由原子——处于可立即进行 RIS 探测的状态。然而由于这些原子的化学惰性源于它们的电离电位及其他的能级都比别的原子大的这一事实，这就使得它们的 RIS 过程更困难了。由于此种原因，对惰性气体的 RIS 不得不发展一些以所谓的四波混频过程为基础的颇为特殊的方法。即使是采用了这些精致复杂的技术，仍然不能在较大体积的自由空间中电离原子——典型的体积值是 10^{-4} 立方厘米。图 4 中所示的仪器称为“马克斯韦尔”(Maxwell)，因为它能对单个原子进行拣选。为了增加原子在 RIS 过程中被电离的几率，使用了一个“原子聚束器”(atom buncher)。在原子按 Z (原子序数) 被选择之后，再用一个小的四极滤质器进行质量选择。在按 Z 和 A (原子量) 选择之后原子被加速和注入到靶片上，在那里原子被计数和分类，直至所有相同的原子被计数完为止。图 5 显示了一些结果，其中在大约 2 小时中计数了一千个 ^{81}Kr 原子。

原子科学公司的索纳德 (N. Thonnard) 与他的合作者正在开发新一代的装置，首先使用飞行时间方法来富集同位素，然后计数原子。此外，在“原子聚束器”和 RIS 的激光器方法中也已取得重大的改进。可预期在不远的将来能提供具有同位素选择性的对 Ar、Kr 和

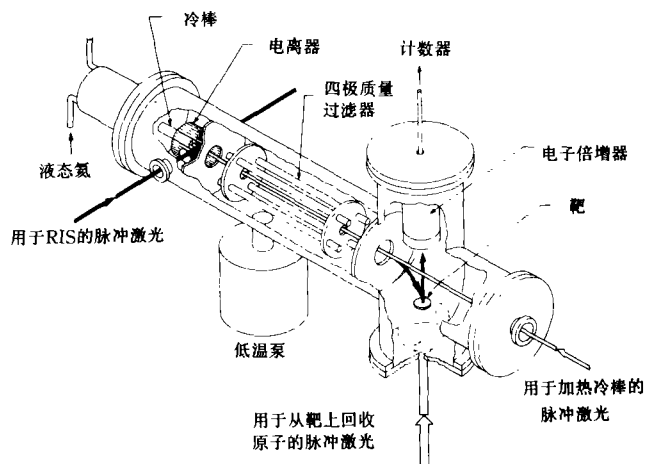


图4. 实验装置说明，这种具有同位素选择性的装置能用来计数每一个稀贵气体原子。它工作的原理与马克士威分类“妖”相同。

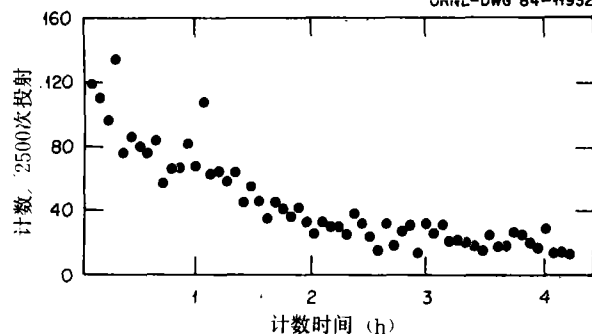


图5. 在其他的氦同位素气氛中,使用马克士威妖计数1000个 ^8Kr 原子的例证。

Xe原子计数的商业服务。但这将仍然是一种困难的方法,在今后几年内还需要精密的仪器装备以及具有熟练专业技巧的人员。

固体中痕量元素分析要求在应用RIS方法之前要先经过“原子化”阶段。原子化阶段的目的是释放出表徵此固体原子成份的中性原子。在原子化之后,用RIS作Z选择性的电离,通常后面再接着一个质谱仪以取得更大的选择性。即使在分析并不要求同位素选择性的情况下,使用一个质谱仪来减少多光子非共振电离(MPI)本底仍然可能是重要的。曾经用过几种方法来实现样品的原子化,包括加热、激光消融和离子溅射。

激光消融具有很大的潜力,但迄今仍有许多基本问题尚未解决,例如样品附近的等离子体过程对离子光学的干扰问题。当加热原子化与RIS同时使用时,通常称之为共振电离质谱学(RIMS)。最后,当使用离子溅射来开始RIS过程时,称之为SIRIS。早期的,在RIS分析工作中用溅射将样品原子化的有威诺格拉德(Winograd)与他的合作者进行的大块物质分析工作,以及原子科学公司的研究组进行的痕量元素分析工作。

因为人们已经详细地描述过溅射过程,并且了解到它是一个简单的一阶过程,有理由相信SIRIS几乎是完全与基体效应无关。仔细地说,二次离子质谱仪(SIMS)的信号是来自初次离子(例如10千电子伏的 Ar^+ 打到固体靶上溅射释出的二次离子。这些离子的产额(即从每个初始存在于被分析样品中的痕量元素中性原子得到的离子数)大体上依赖于基质材料(基体Matrix)。这可能是由于牵涉到离子复杂的化学过程

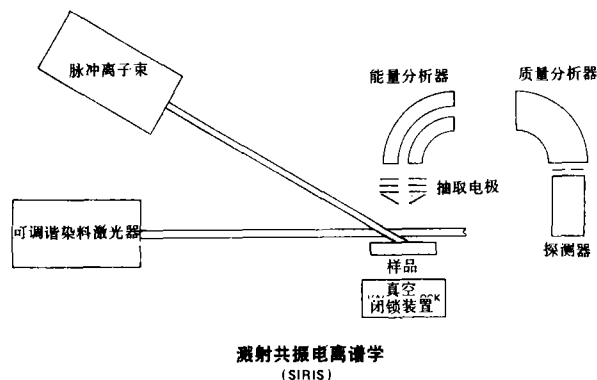


图6. 由原子科学公司发展的用以分析固体掺杂的溅射源RIS (SIRIS) 装置示意图。

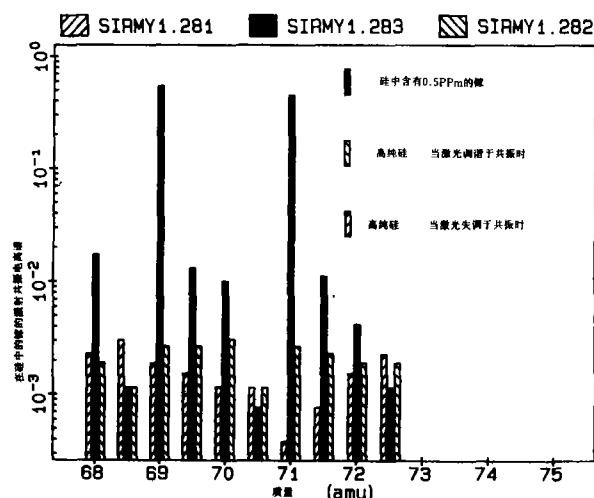


图7. 用SIRIS探测在电子学等级硅中镉掺杂的数据说明。

影响:如果真是这样,则我们从溅射过程中发射的中性原子取信号,基体效应就应小得多了。然而某些最近的实验结果使我们怀疑这种乐观的估计;因此SIRIS分析也将需要用标准样品进行标定。目前尚不知它需要如何频繁地进行这种标定工作。和SIMS比较起来,SIRIS的另一个大优点是它具有非常高的灵敏度。图6是原子科学公司正在发展的SIRIS的原理图,图7是一些有代表性的数据。请注意SIRIS的全部潜力将比图7所示的要高10到100倍。因此,我们期望将来能用它常规地进行十亿分之几的含量分析,并且只有不大的基体效应。

5. 未来的展望

用现代的激光器实现的RIS的原理能以几乎100%的效率选择性地电离任一类型的原子。将此种方法与灵敏的粒子探测器结合,则有可能探测单个原子。在选择性和高灵敏度都是很重要的分析测量的情况下,可以有把握地预言,这种新方法最终一定会成功,并能广泛应用。

通常,可以指望象粒子物理(中微子物理、自由夸克研究、单极子探测器等)那样的科学应用来引导它的发展。但是在基础研究受到现有的经济基础限制的情况下,更有可能的是由RIS的实际应用来支持RIS技术的发展。例如半导体的应用支持着许多固体分析技术的发展。同样,与环境有关的课题现在是推动稀有气体原子计数器发展的动力。

看来,再有三至五年时间,这项技术会从实际的应用中得到充分的支持,保证它成为有效的和常规的方法。在元素分析的领域中,在世界范围内,社会上的一些部门有着一致的需求。如果这些需求之一足以成为促进对RIS技术支持程度的决定性因素,则它将会减少我们等待实用化的计数原子的方法所需的时间。

在中国,也开展了共振电离质谱学的应用研究工作。清华大学现代应用物理系以陈颢延教授为首的一个研

(下转第36页)

会不断地加以改进。最近提出了“先进”模式（即APWR及ABWR），可能代表着进一步的改进。但是比这种先进技术更重要的是，运转的绝大多数时间合于准备使用的核电厂。这意味着，核电厂的建造者要有一个精明强干的班子。由他给出所要求的确证电厂设计已经完整的评价，并证明设计是合适的。这样一个班子必须具有全面的才干，因为，必须指出，严格的核部分只占核电厂的一小部分，而核电厂的大部分是匹配，这就要求班子成员不仅要熟悉核部分，而且也要善于处理土建工程中各种难以预料的问题。

除了设计安全性和基础设施合适性问题外——它们的重要性是显而易见的——，还有另外一个有时会遭到忽视的重要领域，即核电站的建设质量达不到必须的要求。一个明显的原因是由于所建设的主体工程十分浩大，使建筑工人和各级监督人员认识到坚持设计和规范要求的重大意义可能成为重要问题，因为工作中忽略了应有的责任心，会给工厂结构的完善性及公众的健康和安全带来严重的后果。笔者在这里特别强调的质量要求，实际上应是所有建站工作人员——包括各级各层的人员——应具有的一种社会责任感。

再有一点，我想论及的是核工厂的维护和操作问题。维护和操作似乎有点不相干，但实际是有关联的。许多工厂的厂主，住住出于利益的考虑，倾向于雇用缺少全面训练的操作人员。十分明显，之所以会出现这种情况，是因为核工厂在其运转的绝大多数时间里，几乎无需什么专家给予照看。只有当某种远远超一般工人所能胜任处理的，意想不到的事故发生时，才需要有一位对整个工厂系统十分了解，又懂得如何处置非常情况的工程师予以及时处理。此外，用模拟器经常对工人作熟练性培训，也是益多费少的。

作为工厂主，当然必须认识到操作人员应有的责任感和对他们的严格要求，但还必须要有对整个工厂进行定期维护、保养的强烈意识。一台设备，用上四、五十年，一般是不成问题的，但是这并不意味着机器关键部件也不需要定期更换。因此，有计划地进行细致的检查维护和保养对核电厂安全无疑是极其必需的。

作定性论述，本文的最后一点意见是关于核工厂意外中断运转，即反应堆的“急停”事故的。在正常运转中，核电厂内耗功率是靠核电厂自身供应的，这点切不可忽视。当核电厂突然“停机”时，这些内耗功率的能源也就中断了，例如，如果没有备用能源装置，输送冷却介质的冷却泵就要停止工作。因为电工厂是与一个电网联系的，可以由此获得电原。但是这种电网还必须有足够的可靠性以确保供电。然而，这类电网很可能也会因同样原因而中断供电。可见，一个可在紧急状态下对出事核发电机供电的现场电站，例如，由一组柴油发电机供电是十分必要的。由于核电厂“急停”的情况是极其少见的，因此，这些后备电源必须定期地检修，并且要保证迅速供电。

最后，我想为这篇为非专家撰写的有点过于概括的短文作一概括性的小结。我在本文中试图说明的是，对核电厂要作特殊的，周密的考虑，尽管核电厂问题对一些人来说，可能尚不是当前面临的急迫问题。我再三强调核安全要求，其含义十分明确，即达到核安全的过程，是一个贯穿于整个设计，建厂，操作和维护诸环节，并对他们不断进行考虑，评审的过程。这样一种考察和评审，需要专家们随时地，警觉地提出各种可能出现的问题，并逐一予以核查。他们应常常设想，“假如……，怎么办？”如果对所有这些问题都能找到一个满意的答案，那么，我们就有充分的理由使核电厂达到既能长期，安全、经济、可靠地运转，又能使广大公众获益这一预期的目的。

（蔡德诚 译）

（上接第56页）

究组大约在三年前就开始研究将RIS直接应用于地质找矿——特别是应用于勘探某些稀贵金属和有色金属隐伏矿工作的可能性。这是一个很有意义的应用基础研究开发课题，受到中国地质和有关领导部门的重视与支持。著名的科学家孟昭英教授、王大珩教授和谢学锦教授担任了课题的学术顾问，指导研究工作。

从地质界需求的角度以及从RIS具有的特点和潜力来看，这项技术可能的优点是：

- （1）具有超高的探测灵敏度和选择性；
- （2）不要求对样品进行复杂的化学预处理；
- （3）可以解决地质界已有的各种常规方法（如X-射线荧光光谱、ICP光谱仪等）难以测量或不能测量的一些元素的超微量测量问题；
- （4）既可测出样品的统计平均量，也可进行矿物的微区分析（包括同位素比值的微区分析）。

这些特点如能实现，则对于地质科学和直接找矿的工作具有重大的实际意义和科学价值。

当然，应予指出，RIS应用于地质科学技术领域中是遇到了一个条件极其苛刻的“用产”。这是由于地质样品的形态多样，化学成分及性质极其复杂；而其对于探测灵敏度与选择性火要求，对数据精度及获取的速度与数量的要求又很高。它遇到的基体干扰效应极严重。这些因素使课题的研究工作具有可以想象的高难度。但是，如果解决了这些“难点”，则将大大推动RIS在其他一些高科技领域中的应用工作，并增强它的科学的生命力。

显然，从课题具有的科学价值和可能产生的效益来看，我深信为此而付出的重大代价是十分值得的。中美两国有关单位的人士对于开展这方面的合作研究工作也抱有积极和乐观的态度。

（陈颀延 译）