

原子阱同位素分析法

— 新的超靈敏同位素分析法

陳春燕
中央研究院地球科學所

引言

同位素分析在很多的學術領域內，如環境科學，地球科學，海洋科學等等，有其重要的應用。比如說經由樣品裡所含的追蹤同位素(isotope tracer)它的含量變化，我們可以探知大氣，海洋的對流情形^[1]，海底沉積物的沉積速率^[2]，或者推算樣品的年齡^[3]。然而自然界中有些重要的追蹤同位素，像^{81,85}Kr、^{135,137}Cs 或者 ³⁹Ar 等，它們的同位素含量比(isotope abundance)卻是非常的稀微(在 10^{-11} - 10^{-15} 的範圍)。因此對實驗技術來講，要如何精確的分析它們，避免其它穩定同位素原子或者是同質量數粒子(isobars)的干擾，是個高難度的挑戰。

本文僅將介紹如何應用原子阱來達成超高靈敏度的同位素偵測分析(Atom Trap Trace Analysis — ATTA)。ATTA 是筆者在美國的阿岡國家實驗室(Argonne National Laboratory)所參與研發的一種新的超靈敏同位素分析法^[4]。它主要是架構在雷射光與原子的作用原理上，利用原子阱來捕獲我們所欲偵測的同位素原子，然後由光感測器(photo-diode detector)來偵測、計量實驗所捕獲的原子數。為了試驗這個新方法，我們選擇了用它來分析大氣中的

⁸⁵Kr 和 ⁸¹Kr。

⁸⁵Kr 和 ⁸¹Kr

對於鈍氣元素氙來講，它有六種穩定的同位素，即 ⁷⁸Kr (0.35%)，⁸⁰Kr (2.25%)，⁸²Kr (11.6%)，⁸³Kr (11.5%)，⁸⁴Kr (57%) 和 ⁸⁶Kr (17.3%)，以及兩種半衰期比較長的放射性同位素：⁸⁵Kr 和 ⁸¹Kr。有關這兩種放射性同位素的特性以及應用則簡列於表一。

⁸⁵Kr 是 ²³⁵U 以及 ²³⁹Pu 核分裂的產物。今天分佈在大氣裡頭的 ⁸⁵Kr 主要是由核燃料再處理廠(nuclear fuel reprocessing plants)所排放出來。自 1950 年代以來，大氣裡 ⁸⁵Kr 的含量已增加了數百萬倍。它曾被用來當作核燃料再製活動情形的指標^[1,7]。

表一：⁸⁵Kr 和 ⁸¹Kr 的特性以及應用

同位素	半衰期(年)	同位素含量比	應用
⁸⁵ Kr	10.8	$\sim 10^{-11}$ [1]	偵測核燃料再處理的活躍情形。
⁸¹ Kr	2.3×10^5	$(5.9 \pm 0.6) \times 10^{-13}$ [5] $(5.3 \pm 1.2) \times 10^{-13}$ [6]	測定極圈古老冰層的年齡。

^{81}Kr 則是由宇宙射線與地球上層大氣層裡穩定的氬原子同位素發生核反應所產生的放射性核種。由於它是鈍氣元素，再加上它的半衰期很長，所以它在大氣裡能達成均勻的混合分佈。而且它在大氣中的濃度幾乎不被人為的核子反應所影響^[6]。在標準狀況下一公升的氣體含有近 20,000 個 ^{81}Kr 原子；在一公斤的現代冰裡頭含有近 1000 個 ^{81}Kr 原子。在 1969 年，Loosli 和 Oeschger^[5] 曾撰文提議說 ^{81}Kr 將是個很理想的追蹤元素，可以用它來測量地球古老冰層和地下水層的年齡。極圈裡古老未溶化的冰層是一部豐富詳實的紀錄本，記載著地球從古自今氣候的變化情形。今天 ^{14}C 是個廣被使用的計齡追蹤元素，由於它的半衰期只有 5.7 kyr，因此它的應用範圍最多只能到達 50k 年前，但是用 ^{81}Kr 則可以延伸到 10^5 到 10^6 年前。

實驗技術和方法

雖然 ^{81}Kr 的應用性很早就已被注意到，然而實驗分析它卻有技術上的困難。主要的障礙存在兩方面：首先， ^{81}Kr 的同位素含量比非常低，所以系統必須擁有非常高的選擇度 (selectivity) 才能將 ^{81}Kr 從其它氬原子的同位素中鑑別出來。其次， ^{81}Kr 在樣品內的濃度相當的低，因此系統的效率就變的很重要。

就筆者所知，曾成功地用來量測 ^{81}Kr 的超靈敏同位素分析系統包括有下列幾種：Loosli 和 Oeschger 用的輻射計數法 (Low-level decay counting)^[5]；P.Collon 等用的加速器質譜儀分析法 (Accelerator Mass Spectrometry)^[6]；N. Thonnard 等的共振游離質譜分析法 (Resonance Ionization Mass Spectrometry)^[8] 和筆者所參與發展的 ATTA 等。在

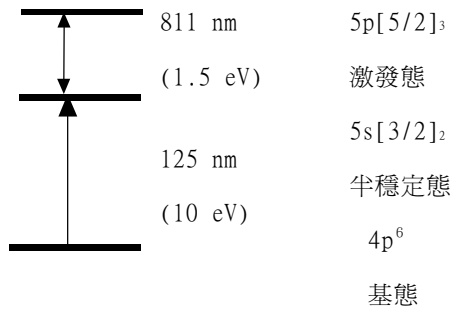
今天，由於 ^{85}Kr 背景輻射的大量存在， 10^5 倍大於 ^{81}Kr ，因此輻射計數法已無法再適用於 ^{81}Kr 的量測。相對於輻射計數法，加速器質譜儀分析法是一種非常有效率且不怕背景輻射干擾的方法。但是由於傳統的加速器 (Tandem) 沒有辦法產生穩定的氬負離子束，以及為了減少同質量數粒子 (^{81}Br) 的干擾，因此 P.Collon 等採用了 ECR 離子源來產生正的氬離子束，配上密西根州立大學的大型迴旋加速器 (K1200) 來分別 $^{81}\text{Kr}^{36+}$ 和 $^{81}\text{Br}^{35+}$ ($Z=35$)，才成功的分析了大氣裡頭的 ^{81}Kr 。為了避免加速器質譜儀分析法所常面臨的同質量數粒子的干擾，N. Thonnard 等採用了以雷射為基礎的共振游離質譜分析法，利用雷射共振游離來減少同質量數粒子的干擾，再來以質譜儀來區分不同的同位素。在他們的實驗過程，樣品必須先經過濃縮處理 (pre-enriched) 三次才能有效偵測到 ^{81}Kr 。相較於以上這幾種方法，ATTA 從實驗結果來看是不受同質量數粒子以及鄰近穩定同位素原子的干擾。而且樣品不須先經過濃縮處理。

ATTA 實驗方法

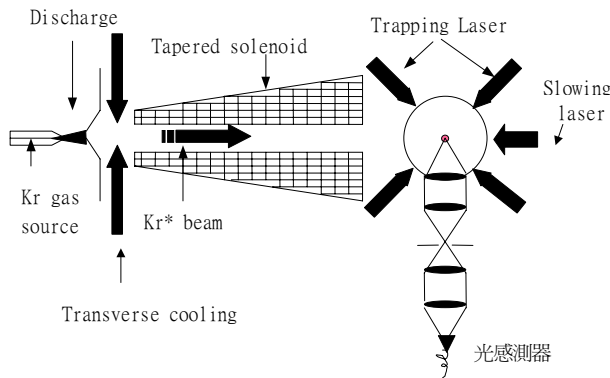
ATTA 的基本原理是利用一種所謂的磁光阱 (magneto-optical trap)^[9-11] 來捕獲我們所要尋找的同位素。然後用光感測器來偵測磁光阱裡散射的光子數。由光子數可以得知捕獲的原子數，進而從事同位素原子的計數。

如果我們要用雷射光直接捕獲基態的氬原子，由於從基態到激發態所需的雷射波長短於 124nm (VUV 範圍)。目前我們實驗室或市面上還沒有適當的雷射 (波長和功率) 能被用來做這方面的使用，所以在這個實驗設計裡，我們採用了直流高壓放電法 (DC discharge) 先來產生半穩定態的氬原子

($5s[3/2]_2$, lifetime = 40 sec)，然後用 811 nm 的雷射光來捕獲或冷卻半穩定態的氬原子。如圖一。



圖一： 原子能階圖



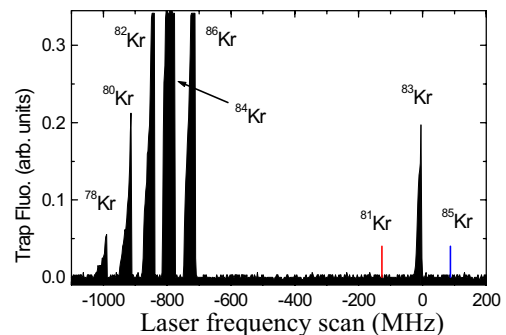
圖二：ATTA 實驗設置圖

圖二是 ATTA 實驗設置簡圖。氣體氬原子首先會流經直流高壓放電區。在這裡大約萬分之一的氬原子會被激發到半穩定態。接下來這群半穩定態的氬原子會通過橫向冷卻 (transverse cooling) 帶，在這裡有四道雷射光從上下左右照向半穩定態的氬原子束。當半穩定態的氬原子吸收了橫向而來的光子，它在橫向上的速度即被減慢，如此可以降低原子束的發散性。由實驗結果來看，在下游的原子束

強度可因此而增加了 20 倍。然後這群 ($300^\circ C$) 的原子繼續進入一段外加不均勻的磁場區域，根據基曼減速方法 (Zeeman slowing technique) [12,13]，原子束在這段區域會被減速到零。在最後被磁光阱給捕獲。對於原子的偵測，我們設計運用了透鏡成像原理，將原子阱裡所散射出來的光子經過空間成像聚焦到光感測器上。在原子阱裡的氬原子平均每秒可共振散射 $\sim 10^7$ 個光子，由於實驗立體角 (solid angle) 的設計，我們只能偵測到其中的 1%。為了加強單一原子訊號的偵測，我們使用了 avalanche photo-diode 光子計數器，它對 811nm 光子的偵測效率可高達 25%。但是在測量一般的穩定同位素時，由於被捕獲的原子數非常多，共振散射出來的光非常強，這時我們用的是一般低倍 (low gain) 的感測器。

ATTA 實驗結果和分析

圖三所示是當雷射光做頻率掃描時，光感測器所偵測到的原子阱螢光強度圖。這些峰代表著被捕獲的各別氬穩定同位素。 ^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr 和 ^{83}Kr 。 ^{83}Kr 訊號的高度相當於大約 10^7 個被捕獲的 ^{83}Kr 原子。圖上也標示著 ^{85}Kr 和 ^{81}Kr 的相對應頻率位置。



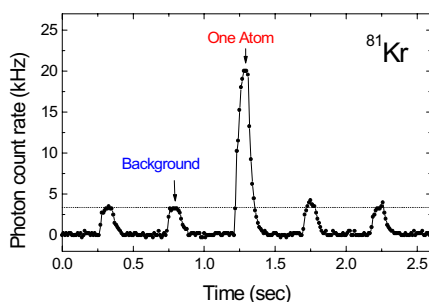
圖三：相對應於雷射光頻率掃描時原子阱的螢光強度。

從實驗上我們可以量測原子阱的填載時間 (loading time) 以及被捕獲的原子數，由此我們可以估計原子阱的捕獲率每秒鐘大約是 2×10^8 個 ^{83}Kr 原子。由系統每秒鐘所消耗的氬原子數 (consumption rate: sec^{-1}) 及 ^{83}Kr 的捕獲率，我們估算系統的效率大約是 10^{-7} 左右。另一方面，從 ^{83}Kr 的捕獲率以及 ^{85}Kr ， ^{81}Kr 它們的同位素含量比 ($^{85}\text{Kr}/\text{Kr} \approx 10^{-11}$ ； $^{81}\text{Kr}/\text{Kr} \approx 10^{-12}$)，可以推算系統對 ^{85}Kr 和 ^{81}Kr 的捕獲率每秒鐘大約只有 10^{-2} 到 10^{-3} 個之間。所以系統必須要有足夠的靈敏度能夠做單一原子的偵測。因此，在系統的設計上，有兩個目標是我們希望達到的：一個是系統的高捕獲率，另一個是單一原子的偵測能力。一般的實驗方法通常都只能滿足一項要求。誠如 ATTA 實驗所顯示的，在針對高捕獲率或偵測單一原子的不同要求下，實驗參數的設定是不同的，有時甚至是互相抵觸的。請看表二。

表二：在不同狀況下實驗參數的設定。

	高捕獲率	單一原子偵測
雷射光	強且大	弱且小
磁場梯度	低	高
原子束	流通	擋住
光感測器	遮住	打開

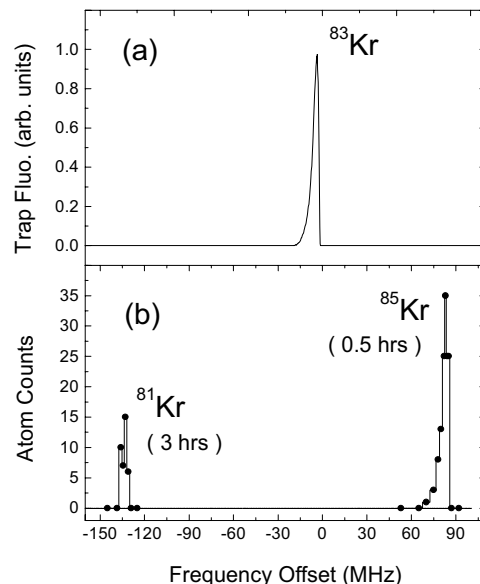
然而，在 ATTA 的設計上，我們可以將實驗短暫的切分成兩個階段：捕獲階段和觀測階段。如此便可同時滿足這兩種情況的各別要求。



圖四：被捕獲的單一原子訊號。原子的訊號強度約 1600 個光子，背景散射約 340 個光子。

圖四所示是實驗觀測到的單一 ^{81}Kr 原子訊號。由 0 秒到 0.25 秒之間是所謂的捕獲階段。這時光子偵測器是遮住的，所以訊號為零。再接下來的 0.25 秒是所謂的單一原子偵測階段。實驗如此反覆的進行著。

圖五 (a) 是圖三部份範圍的放大。圖五 (b) 是在不同的雷射光頻率設定下，實驗所量得的 ^{85}Kr 或 ^{81}Kr 的數目。當雷射光的頻率調高到超過了原子的共振頻率 (blue-detuned) 時，理論上磁光阱是無法捕獲任何 ^{81}Kr 或 ^{85}Kr 原子的。實驗結果上也的確沒有任何類似單一原子訊號的出現 (在高峰的右手邊的兩個數據點皆為零)。這對 ^{81}Kr 的量測尤其重要。因為這表示我們所測得的原子確實是被捕獲的 ^{81}Kr 原子，而不是來自穩定的 ^{83}Kr 同位素的干擾。



圖五 (a)：原子阱中 ^{83}Kr 的螢光強度對雷射頻率的關係。圖五 (b)：實驗所量得的 ^{85}Kr 或 ^{81}Kr

的數目與雷射光頻率的關係。圖中的數據點代表著每半小時(三小時)實驗所量得的 ^{85}Kr (^{81}Kr)原子數目。

系統對原子的捕獲率跟直流電壓放電源的電流強度，雷射光的強度等因素有關。在固定一組參數的設定下，我們量得了 ^{83}Kr ， ^{81}Kr ，和 ^{85}Kr 的捕獲率各為 $(1.5+0.3)\times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ， $(1.3+0.4)\times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 和 $(1.9+0.3)\times 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 。假設系統對不同的同位素都有相同的偵測效率，則從 ^{81}Kr ， ^{85}Kr ，和 ^{83}Kr 捕獲率之間的比，我們可得到 ^{81}Kr 和 ^{85}Kr 的同位素含量比。 $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ 是 $(1.0+0.4)\times 10^{-12}$ ； $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ 是 $(1.5+0.4)\times 10^{-11}$ 。這結果(在誤差範圍內)和先前用別的實驗方法所量得的數據相當吻合。

結 論

由實驗的結果來看，ATTA是一個對同位素具有超高選擇度($\text{Kr}^{81}\text{Kr}\approx 1\times 10^{13}$)的方法。實驗分析的過程不會受其它同位素或同質量數粒子存在所影響。目前，因為系統的效率只有 10^{-7} 左右，所以它的實際應用只能在樣品可大量取得的情況。為了改善系統的效率，我們發展了一種新的半穩定態原子源(RF discharge source，準備發表中)來取代既有的直流電壓放電源。並且實驗了將氣體收集再送回(gas recycling)到原子源的方法。從測試的結果來看，系統的效率將可提高一百倍。除此之外，如果我們對原子源做冷卻處理，則系統的效率還可以更進一步的提升。如此，ATTA將是個可被廣泛應用的超靈敏同位素分析法。

1. *Isotope of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*. International Atomic

Energy Agency (IAEA, Vienna, 1992).

2. T. Lee *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3493(1993).
3. J.R. Arnold and W.F. Libby, *Science* **110**, 678(1949).
4. C.Y. Chen, Y.M. Li, K. Bailey, T.P. O'Connor, L. Young, and Z.-T. Lu, *Science* **286**, 1139(1999).
5. H.H. Loosli and H. Oeschger. *Earth Planet. Sci. Lett.* **7**, 67(1969).
6. P. Collen *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. B* **123**, 122(1997).
7. F. von Hippel *et al.*, *Sci. Am.* **253**, 40(1985).
8. N. Thonnard *et al.*, *Nucl. Instr. And Meth. B* **29**, 398(1987).
9. E.L. Raab, M. Prentiss, A.E. Cable, S. Chu, and D.E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631(1987).
10. F. Shimizu, K. Shimizu, and H. Takuma, *Chem. Phys.* **145**, 327(1990).
11. M. Walhout, H.J.L. Megens, A. Witte, and S.L. Rolston, *Phys. Rev. A* **48**, R879(1993).
12. W. Phillips and H. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 596(1982).
13. T.E. Thomas, S.W. Dapore-Schwartz, M.D. Ray, G.P. Lafayatis, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3483(1991).
14. 作者要感謝在美國阿崗國家實驗室：Z.-T. Lu, K. Bailey, T.P. O'Connor, Y.M. Li, and L. Young 以及中研院地科所：T. Lee 的支持。