单光子分离$^{32}SF_6$在线质谱检测与分离性能研究

龚路迪[1,2] 居鹤晨[1,2] 白进周[3,4] 宛天健[3,4] 韩昌财[2] 费泽杰[2] 刘艳成[2]
郑义军[3,4] 董常武[2] 刘洪涛[2]

1（上海理工大学 上海 200093）
2（中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800）
3（中国科学院空天信息创新研究院 北京 100094）
4（中国科学院大学 北京 100049）

摘要 自20世纪40年代起，同位素分离方法经历了扩散法和离心法两次技术更新，气体离心法因其体积小、能耗低等特点取代扩散法，成为最成熟的工业级同位素分离技术并被广泛使用。但受制于被分离物本身的物性，分离选择性被限制在1~2。本研究以六氟化硫分子（SF_6）中的$^{32}SF_6$作为研究对象，将超声分子束冷却技术与红外单光子选择性共振激发$^{32}SF_6$相结合，实现同位素分离，并采用四极杆质谱仪在线检测分离效果。通过改变激光作用位置，激光功率和进样气压等实验条件，分析其对分离选择性的影响。实验结果表明，通过对实验条件的优化，分离选择性可达5左右。该研究结果验证了单光子分离SF_6同位素的可行性，为激光分离同位素方法在国内的应用提供了重要的基础数据。

关键词 单光子，超声分子束冷却，质谱在线检测，同位素
中图分类号 O561
DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250466
CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250466

Online mass spectrometric detection and separation-performance study of infrared single-photon separation of $^{32}SF_6$

GONG Ludi[1,2] JU Hechen[1,2] BAI Jinzhou[3,4] WAN Tianjian[3,4] HAN Changcai[2] FEI Zejie[2]
LIU Yancheng[2] ZHENG Yijun[3,4] DONG Changwu[2] LIU Hongtao[2]

1(*University of Shanghai for Science and Technology*, *Shanghai 200093*, *China*)
2(*Shanghai Institute of Applied Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai 201800*, *China*)
3(*Aerospace Information Research Institute*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing 100094*, *China*)
4(*University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing 100049*, *China*)

Abstract **[Background]** Isotope separation technology plays a crucial role in basic scientific research, the national economy, and national security strategies. The gas centrifugation method for isotope separation has become

中国科学院2024年度“中央级科学事业单位改善科研条件专项资金”科研装备项目(No.GSZXKYZB2024008)资助
第一作者：龚路迪，男，2000年出生，2022年毕业于南京工程学院，现为硕士研究生，主要研究领域为核技术及应用
通信作者：刘洪涛，E-mail：liuhongtao@sinap.ac.cn；董常武，E-mail：dongchangwu@sinap.ac.cn
收稿日期：2025-12-18，修回日期：2026-02-11
Supported by the Research Equipment Project under the 2024 Special Fund for Improving Research Conditions of Central-Level Scientific Research Institutions, Chinese Academy of Sciences (No.GSZXKYZB2024008)
First author: GONG Ludi, male, born in 2000, graduated from Nanjing Institute of Technology in 2022, master student, focusing on nuclear technology and applications
Corresponding authors: LIU Hongtao, E-mail: liuhongtao@sinap.ac.cn; DONG Changwu, E-mail: dongchangwu@sinap.ac.cn
Received date: 2025-12-18, revised date: 2026-02-11

the most mature industrial grade isotope separation technology and is widely used. However, due to the physical properties of the separated material, the separation selectivity is limited to 1~2, and existing separation technologies face challenges such as high energy consumption, low efficiency or limited applicability. **[Purpose]** This study aims to verify the feasibility of single-photon online separation of SF_6 isotopes and to explore the effects of key parameters on separation performance. **[Methods]** Supersonic molecular beam cooling technology was combined with selective single-photon infrared laser excitation to achieve online isotope separation in this study, and a quadrupole mass spectrometer was used for online monitoring of separation effect. Subsequently, experimental parameters were adjusted and optimized by changing the experimental conditions such as laser action position, laser power and injection pressure. Thereafter, experiments of single-photon online separation of SF_6 isotopes were carried out and the impact of experimental conditions on the separation factor was calculated. **[Results]** The experimental results show that under the optimal conditions (laser close to the nozzle, sample gas pressure at 0.4 MPa, and laser power at 18 W), the separation selectivity exceeds 5. **[Conclusions]** The results of this study confirm the feasibility of single-photon separation of SF_6 isotopes, providing important foundational data for the application of laser isotope separation methods domestically.

Key words Single-photon, Supersonic molecular beam cooling, Mass spectrometer online monitoring, Isotope

基础科学方面，同位素是理解宇宙和物质起源的关键工具，比如恒星演化和地球化学过程[1]。前沿科学也离不开特定同位素的研究，比如^{3}He对凝聚态物理[2]、^{14}C对考古学的重要性[3]。国民经济层面，核能、医疗和工业的进步都依赖同位素分离技术。因此同位素分离作为一项贯穿基础科学前沿、国民经济和国家安全战略的关键使能技术，一直以来都备受关注。

目前科学家已发展出多种同位素分离技术。包括气体扩散法、气体离心法、激光分离法、化学交换法等[4]。其中气体扩散法是20世纪40年代最主流的^{235}U浓缩方法[5-6]，但因其低效和高能耗，现已基本被气体离心法取代。气体离心法在气体扩散法的基础上单次分离效率有所提升，提高了分离系数[4]。相对于气体扩散法，浓缩到同样程度所需要的级数大大减少，是目前世界上最主流的工业级铀浓缩技术。但是气体离心法主要用来分离中等或重同位素，对于碳、氮、氧等轻同位素的分离，受制于被分离物本身的物性，分离系数被限制在1~2之间。

为了进一步提升同位素分离效率，20世纪70年代新一代激光同位素分离法（Laser Isotope Separation，LIS）应运而生[7-8]。其主要分为原子蒸气激光同位素分离法（Atomic Vapor Laser Isotope Separation，AVLIS）和分子激光同位素分离法（Molecular Laser Isotope Separation，MLIS）。

原子蒸气激光同位素分离原理基于同位素原子在吸收光谱上的细微差异，该方法虽然选择性较高，但依然存在着成本昂贵、工艺复杂等显著缺陷[7-8]。

MLIS在20世纪70年代开始被广泛研究，其理论依据为不同同位素分子在光子能量吸收特性上的差异，这为同位素的选择性分离提供了核心基础[9-10]。

20世纪70年代初，研究者初次完成多光子解离法分离同位素[11]，随后研究者们逐步建立了评估量子产率和光产物产率的模型，为多光子解离法分离同位素的研究提供了重要的理论支持，该模型有助于优化实验参数，提高分离效果[12]。1995年，研究者们开始对于多光子解离法分离氧[13]、碳[14]、硼[15]等同位素开始研究。虽已取得诸多进展，但仍存在明显局限性：多光子解离属于多步非线性过程，分子需吸收多个光子才能达到解离能，而实际操作中光子吸收与能量传递效率有限，且受分子振动弛豫等因素影响，导致解离效率偏低，需通过延长激光作用时间或提高激光强度以实现有效解离。

通过对分子光谱学及同位素效应的深入探究，发现不同同位素分子在吸收光谱与振动能级方面存在固有差异[16]，为激光选择性激发提供了可行性。国内外研究者继而对该领域展开了研究，为低能分子激光法的发展奠定了坚实的理论基础[17-20]。在此背景下，20世纪80年代，研究者开始在分子激光同位素分离法的框架下开展低能分子激光法相关研究并完成了首次验证工作[21]。该方法通过单光子共振激发目标同位素分子的特定振动态，抑制其在超声分子束中通过范德华弱相互作用成簇的过程，进而实现空间分离。因此与其他分子激光法（如多光子解离法）相比，其能耗具有明显优势，如UF_6振动激发能≤0.3~0.5 eV。而多光子解离法解离UF_6需吸收40~45个16 μm红外光子（能量3.1~3.5 eV/分子），能耗较高[22]。在同位素分离实验中，质谱仪是不可或缺的核心检测设备，其功能贯穿实验全流程，为条件

优化、实验展开与结果评估提供关键支撑。包括开展机理验证，借助质谱仪输出的高精度数据，可对同位素分离相关的理论模型与作用机制进行验证，通过对比实验数据与理论预期的一致性，判断理论假设的合理性。实时检测分离过程，实验过程中，质谱仪能够对不同阶段的样品进行动态检测，实时捕捉同位素丰度的动态变化规律。精准评估分离效果，质谱仪可精确测定样品中不同同位素的相对含量，通过对比分离前后同位素丰度变化，为分离效果的量化评估提供直接数据依据。

1984年开始，国外就有大量的研究团队使用质谱仪实时观测红外激光分离同位素的分离效果，并计算出富集因子和分离选择性[21-24]。通过研究分子团聚过程以及激光辐射对分离效果的影响，辅助理解团簇分子在不同条件下的行为和变化规律[25-28]。

国内也有课题组开展了相关理论研究工作[24-25]，但实验研究却鲜有报道。本研究对红外激光单光子分离同位素的技术路径进行了实验验证，通过质谱技术实时检测分离过程的动态变化，验证了同位素分离理论与机制，并在脉冲进样模式下实现了四极杆质谱仪的分析应用。实验选用 SF_6 为样本，超声分子束技术需要实验样本在真空条件下作绝热膨胀，为后续的单光子分离做准备。SF_6 契合了该实验要求。并且该分子作为典型氟化物，具有性质稳定、无毒且成本低廉的优势，从结构和光谱特性而言近似于很多氟化物同位素分子。同时 SF_6 振动的同位素效应较明显，已有大量光谱研究基础[29-32]。不仅可以作为验证激光冷凝抑制法的理想实验样本，还可以作为分离其他同位素的前驱研究。

1 实验方法

1.1 单光子分离同位素原理

该分离法原理如图1所示。将 SF_6 以较低浓度与惰性载气Ar混合，这种混合气体在常温高压状态下，具备较高的内能和碰撞截面，然后使混合气体通过喷嘴或小孔进入低压腔室，此时发生超声绝热膨胀效应。根据绝热膨胀原理，气体在膨胀过程中对外做功，自身内能减少，温度急剧下降，分子流得以冷却至几十开尔文（K）的低温状态，混合气体可能从常温（约300 K）迅速降至30 K左右[33]。

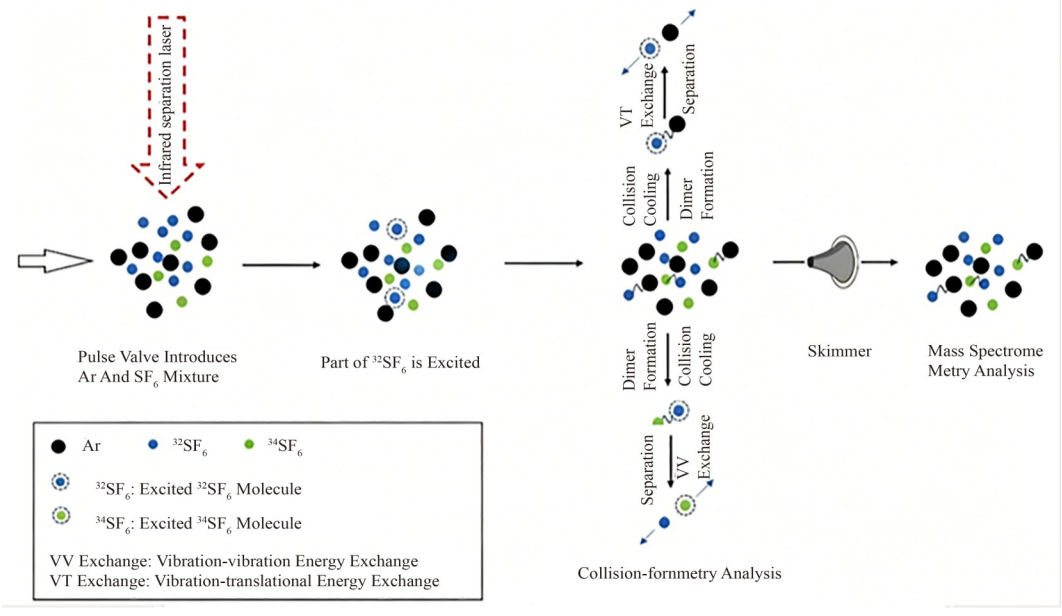


图1 单光子分离同位素物理过程示意图（彩图见网络版）
Fig.1 Schematic diagram of the physical process of single-photon isotope separation (color online)

当特定波长的激光作用到分子射流时，利用激光光子能量与同位素分子振动能级的精确匹配实现对某种同位素分子振动态的共振激发。基于此本实验中采用了波长为10.59 μm（波数为944.2 cm^{-1}）的连续 CO_2 激光，实现 $^{32}SF_6$ 的 ν_3 振动的共振激发。SF_6 的 ν_3 振动是其强红外活性的伸缩振动模式，对应分子中硫-氟（S-F）键的伸缩运动，吸收波段集中在880~1 125 cm^{-1}区域[34]。

在低温环境中，分子间的相互作用以范德华力为主，在喷嘴形成的射流中，分子碰撞频繁发生。目标同位素分子和载气分子、非目标同位素分子和载气分子、目标同位素分子和非目标同位素分子之间都有可能发生碰撞。如图1所示，尽管 $^{32}SF_6$ 和 $^{34}SF_6$ 会以相同速度与载气Ar原子形成二聚体（Dimer）团

簇，但当包含被激光激发的$^{32}SF_6$（$^{32}SF_6^*$）时，团簇的寿命会显著缩短。其原因在于由范德华力形成的团簇的键能（约0.01 eV）远低于$^{32}SF_6$中ν_3振动模的激发能（约0.117 eV），由于被激发的$^{32}SF_6^*$具有更浅的势阱，与Ar形成二聚体后更容易解离；解离过程中，$^{32}SF_6^*$的振动激发能量会快速转化为平动反冲能，使$^{32}SF_6$以更高速度脱离喷射核心区域，而未被共振激发的非目标同位素分子与载气分子相遇后更倾向于保持二聚体状态，保留在射流中心。利用喷嘴后方的撇取锥（Skimmer），将射流的中心气体（富含未被激发的$^{34}SF_6$）与扩散出射流中心的边缘气体（富含被激发的$^{32}SF_6^*$）分开，从而实现同位素分子的分离。当然除了结合生成二聚物，目标同位素分子和载气分子之间也有可能直接发生弹性碰撞后分开，不产生分离效果，由于范德华力较弱，分子间通过碰撞难以形成二聚体或团簇，这种情况发生的概率最大。也有可能二者跳过形成二聚体再解离的阶段直接发生振动-平动能量交换（VT Conversion），产生分离效果，但是通过理论计算，该概率极低[33]；另外，受激的$^{32}SF_6^*$与未受激的$^{34}SF_6$也有可能产生碰撞，由于二者振动能级非常相近，此时分子间发生振动-振动能量交换（VV Conversion）的概率远大于振动-平动能量交换。反应表达式为$^{32}SF_6^* + {}^{34}SF_6 \rightarrow {}^{32}SF_6 + {}^{34}SF_6^*$。该现象会导致非目标同位素分子获得振动能量，削弱激光选择性和分离效果。受激同位素分子与未受激同位素分子产生碰撞的概率与混合气分子浓度密切相关，降低含同位素分子浓度可减少其概率。所以在试验中需要对实验气体高度稀释以降低其概率[22]。

1.2　同位素分离效果实时在线检测方法

在实验研究中，实时在线检测装置主要由进样系统、电子碰撞（Electron Impact，EI）电离源、四极杆质量分析器、检测系统和数据处理系统构成，各部分相互协作实现对样品的分析检测。

质谱仪检测气体是由激光分离后的超声束流通过撇取锥直接进入质谱仪EI电离源。并产生带正电荷的母离子及其碎片离子，其中SF_6母分子主要产物为SF_5^+碎片离子，再经过四极杆质量分析器进行离子过滤，对目标离子进行质量选择：四极杆质量分析器由四根平行的圆柱形电极组成，每对相对电极上施加由直流（Direct Current，DC）电压与射频（Radio Frequency，RF）电压叠加形成的驱动电压；两对电极所加叠加电压在任意时刻极性相反（即，一对为+（DC+RF），另一对为−（DC+RF）），以此构建四极电场并对目标离子进行质量选择。基于马修方程[35]，在电场作用下，离子进入四极杆区域后，会受到电场力的作用，对于特定质荷比（m/z）的离子，只有在对应合适的直流和射频电压组合下，才能稳定地通过四极杆，抵达检测器，而其他质荷比的离子在四极场中呈不稳定运动，其径向振幅会逐渐增大：部分离子会偏离中心轨道并与电极表面发生碰撞而损失；其余离子即使未直接碰撞电极，也会因轨道发散超出四极杆的有效传输半径（有效电场区域），从而无法通过四极杆出口并被排除。通过对直流和射频电压的扫描，可实现对不同质荷比离子的检测；检测系统采用的是电子倍增器，当离子撞击到检测器时，会产生电子信号，电子倍增器将这些微弱的信号放大，转化为可被记录和处理的电信号。在线检测系统主要是依靠信号强度与离子的数量成正比，即离子数量越多，对应的信号越强。本实验可通过检测激光前后离子信号强度的差异观察激光分离效果。

1.3　分离效果表征方法

在该技术体系中，为了对实验过程进行实时检测并对分离效果进行定量验证，需要引入能够表征同位素选择性的评价指标。其中，分离选择性α是红外激光单光子同位素分离实验中用于实时评估激光分离效果的核心参数，其作用在于量化不同SF_6同位素分子（$^{32}SF_6$和$^{34}SF_6$）在成簇抑制效果上的差异，从而直接反映同位素分离效率的高低。α的计算方式如式（1）所示[36]：

$$\alpha(i/j) = \frac{1 - q^i}{1 - q^j} \tag{1}$$

式中：q^i为分离激光作用后第i种同位素质谱信号强度与作用前该同位素质谱信号强度的比值，且$q^i \leqslant 1$。分离选择性数值越大，说明i类同位素分子的成簇被抑制的程度远高于j类，同位素分离的选择性越强，分离效果越明显。

2　实验装置

实验装置系统如图2所示，仪器主要分为三个部分，分别为超声分子束冷却装置，红外分离激光和实时质谱检测装置（ANYEEP 7700B，单四极杆质谱仪）。

超声分子束冷却装置，主要由分离腔体、脉冲阀、撇取锥和真空系统组成。脉冲阀关闭状态下分离腔真空度为1.43×10^{-5} Pa，足够高的真空度有利于分子束作绝热膨胀运动。脉冲阀开启后真空腔室真空度一般维持在4.53×10^{-3} Pa。采用的样品气体为SF_6/Ar混合气（SF_6∶Ar摩尔比=0.5∶99.5），脉冲阀内进样气压控制在0.2~1.0 MPa。脉冲阀（Parker，General Valve，Series 9）采用外触发模式，其工作频

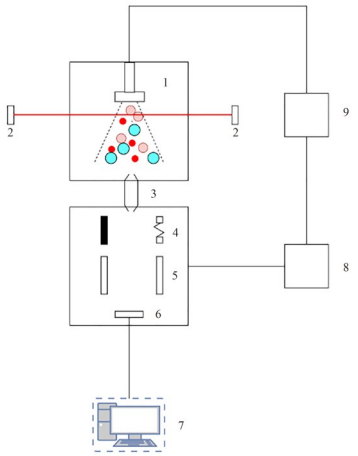


图2 实验装置示意图 1脉冲阀，2红外分离激光，3锥形撇取器，4电离源，5四极杆质量分析器，6检测器，7软件处理端，8脉冲发生器，9脉冲阀电源

Fig.2 Schematic diagram of the experimental device 1.Pulse valve, 2.Laser light source, 3.Cone skimmer, 4.Ionization source, 5.Quadrupole mass analyzer, 6.Detector, 7.Software processing end, 8.Pulse generator, 9.Pulse valve power supply

率、脉冲宽度和时间延迟均由时序控制器（Quantum Composers 9528）控制。本次实验中，脉冲阀的工作频率为10 Hz，脉冲阀的喷嘴（Nozzle）直径约0.8 mm。为保证分离效率，使分离后位于束流外侧、易发散的目标同位素分子与残留在束流中心的非目标同位素分子实现空间分离并被有效截取，需要对脉冲阀喷射方向及撇取锥位置进行准直与对准。

激光装置方面使用二氧化碳连续激光器，该激光器产生的谱线为10P（20）谱线，波数为944.2 cm^{-1}，对应于$^{32}SF_6$的ν_3振动频率[30]，激光器功率在6~21 W调节，光斑直径为2 mm，采用焦距为1 m的聚焦透镜进行聚焦。光路根据实验探究目的进行调整。由于红外光不可见，所以添加He-Ne激光器显示光路，方便实时调节光路。

实时质谱检测装置由四极杆质谱仪和计算机终端组成，计算机端通过控制程序实现对四极杆质谱仪的扫描与数据采集。整个实验流程的时序同步由脉冲发生器控制，以确保信号触发与采集过程的精确对应。在本实验中，四极杆质谱仪工作于单离子检测模式（Selected Ion Monitoring，SIM），驻留时间设为最大值999 ms，对应约1 Hz的采样频率。离子源温度为240 ℃。

在真空环境下，尽管不存在外界气体的干扰，但分子仍具有热运动特性，其相互作用与能量分布使得分子速度服从麦克斯韦－玻尔兹曼分布，呈近似高斯形态；由于机械响应存在一定滞后，实际开启时间通常略长于设定值。受此影响，脉冲阀喷出的分子束在进入四极杆后形成具有较大时间展宽的分布包络，其整体通过四极杆质量分析器的时间长于设定的开启时间（脉冲宽度设定值）。

在脉冲阀进样条件下，进入四极杆的离子束在时间尺度上为脉冲分布：单个分子束脉冲宽度为几百微秒，重复频率约10 Hz，占空比较低。另一方面，四极杆质谱在改变工作点（RF/DC组合）时存在不可忽略的电压建立与稳定时间，即扫描电压从初始值变化到设定值并达到稳定传输状态所需的时间，本文将其定义为“电压稳定时间”t_s，通常为1~2 ms。在质量范围扫描模式下，四极杆需要沿扫描线对不同m/z依次改变RF/DC参数（通常每个质量点均经历从起始状态到目标工作点的建立过程），从而在每个质量点都会引入t_s。由于离子束脉冲到达四极杆的有效时间窗极窄，且其到达时刻与全扫描过程中某一m/z的稳定传输窗口难以保持固定相位关系，导致同一m/z的透过离子数对扫描相位高度敏感，表现为离子流信号幅度波动明显且重复性较差，因此不利于开展可靠的定量分析。

为适配脉冲阀进样的时间特性，本工作采用SIM模式。在该模式下，四极杆的RF/DC电压被设定为对应目标m/z的固定工作点并保持不变，仅目标离子满足稳定轨道条件并实现连续传输与检测。进一步将驻留时间设置为接近1 s（即999 ms，为仪器允许的最大值），可使t_s在一个采样周期内的占比显著降低，并在时间上覆盖多个分子束脉冲，从而对脉冲到达相位的敏感性大幅减弱，检测信号趋于其时间平均值并保持稳定。该设置能够保证目标离子信号的充分采集，提高信噪比，从而提升在线检测的准确性与灵敏度。

3 实验结果

在本实验中，首先将超声分子束冷却装置与在线质谱检测装置联用，测定三组硫同位素的相对丰度，以验证装置的测试准确性与运行稳定性。自然界中硫元素主要存在4种稳定同位素：^{32}S（94.85%）、^{33}S（0.76%）、^{34}S（4.37%）和^{36}S（0.02%），其中^{36}S丰度极低，通常可忽略。由于^{33}S的丰度较低且信号较弱，因此在本研究中，分离选择性的计算与分离效果的分析主要针对^{32}S和^{34}S两种同位素进行。测试获得S同位素相对丰度比，以$^{32}SF_5^+$（m/z=127）计为100%归一化因子，通过三次实验数据采集得到相对$^{32}SF_5^+$（m/z=127）的强度分别为$^{33}SF_5^+$（m/z=128），0.85%，0.83%，0.82%；$^{34}SF_5^+$（m/z=129），4.84%，4.53%，4.54%；而在S同位素天然丰度中，相对于^{32}S，^{33}S的相对丰度为0.80%；^{34}S的相对丰度为

4.52%[37]。

由此可见，本实验测得的同位素丰度与天然丰度值基本一致，且三组测量结果的重复性良好，表明测试装置具有较高的测量准确性与运行稳定性。

分离激光开启前后$^{32}SF_5^+$和$^{34}SF_5^+$离子信号强度的变化可作为分离效应的直接表征。然而，多种实验因素都会对分离效果产生显著影响。本研究进一步从激光作用位置、气压以及激光功率等方面，系统分析这些因素对分离效果的影响规律。

3.1　分离激光作用位置的影响

q^{32}和q^{34}分别表示分离激光作用后与作用前$^{32}SF_5^+$和$^{34}SF_5^+$信号强度比值，直接反映了激光前后分子束中同位素含量的变化。激光作用位置（激光与脉冲阀喷嘴的距离，记为Laser Distance，L_D）对q^{32}和q^{34}的影响如图3所示，具体数据如表1所示。实验参数设定为：脉冲阀脉冲宽度（Pulse Width，P_W）为300 μs、进样气压（Gas Pressure，G_P）为0.36 MPa、激光功率（Power，P）为18 W。不同距离时的α通过式（1）计算得出。

由实验测量结果可知，q^{32}的值随激光与喷嘴距离的增加呈现显著上升趋势：当激光贴近喷嘴口（L_D=0 cm）时，q^{32}值最低，为61.5%，信号受到大幅抑制；随着L_D逐渐增大，该比值逐步升高，直至L_D≥1 cm（冷凝充分发展且稳定的区域）时趋近于1。其作用机制如下：本实验采用的10P（20）激光线（波长944.2 cm^{-1}）可共振激发$^{32}SF_6$分子的ν_3振动，当激光靠近喷嘴口时，$^{32}SF_6$分子被选择性激发，其成簇过程受到抑制；在与载气Ar的碰撞解离过程中，被激发的$^{32}SF_6$会由分子束的中心区向分子束外沿运动，导致经过撇取锥后留存于中心区的$^{32}SF_6$分子数量减少，最终表现为q^{32}值下降。随着激光远离喷嘴口，气体冷凝过程启动，形成的粒子吸收光谱偏离激光共振范围，激光对$^{32}SF_6$分子的作用由“抑制成核”转变为“团簇解离”；此时$(^{32}SF_6)_2$二聚体几乎不吸收10P（20）激光线的红外辐射，$^{32}SF_6$的簇化不再被强烈抑制，激光作用从激发单体、阻止团簇形成转变为共振加热解离已形成的团簇，因此q^{32}的值趋近于1。

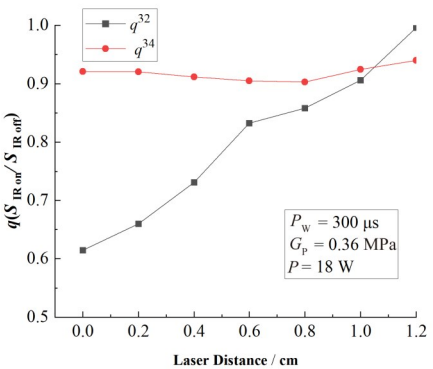


图3　激光作用距离对q^{32}和q^{34}影响趋势图（彩图见网络版）

Fig.3　Influence trend chart of laser distance on q^{32} and q^{34} (color online)

由图3和表1可见，q^{34}值变化相对较小。因为分离激光的频率无法共振激发$^{34}SF_6$分子，所以$^{34}SF_6$分子的激发和成簇过程受激光影响较小。在整个激光远离喷嘴口的过程中，$^{34}SF_6$分子的簇化能正常进行，因此质谱仪检测到$^{34}SF_5^+$的离子强度相对稳定，q^{34}值在90.3%~94.0%。但$^{34}SF_5^+$的离子强度在激光距离喷嘴较近的条件下有所下降，其原因在于受激$^{32}SF_6$与未受激$^{34}SF_6$发生碰撞并产生振动-振动能量交换（反应式：$^{32}SF_6^*+{}^{34}SF_6 \rightarrow {}^{32}SF_6+{}^{34}SF_6^*$），导致$^{34}SF_6$获得振动能量；而当激光与喷嘴距离足够大（$L_D$≥1 cm，进入冷凝稳定区域）时，$^{34}SF_5^+$的离子强度有所恢复，这是因为该区域内分子团簇结构稳定，激光对团簇的影响显著降低。

综上，激光作用位置对同位素分离效果具有显著影响：当激光贴近喷嘴口（L_D=0 cm）时，分离效果最优（α=4.86）；随着激光与喷嘴距离的增加，α持续降低，部分工况下（如L_D1.2 cm）α降至0.06，甚至低于1，表明已不具备分离效果。

3.2　脉冲阀进样气压的影响

脉冲阀进样气压（G_P）对q^{32}和q^{34}的影响如图4

表1　不同距离激光作用前后信号值变化比例

Table 1　Changes in signal values before and after the laser at different distances

激光与脉冲阀喷嘴距离 Laser Distance (L_D) / cm	q^{32} / %	q^{34} / %	α
0.0	61.5	92.1	4.86
0.2	66.0	92.0	4.28
0.4	73.1	91.2	3.05
0.6	83.3	90.5	1.77
0.8	85.8	90.3	1.46
1.0	90.6	92.4	1.24
1.2	99.6	94.0	0.06

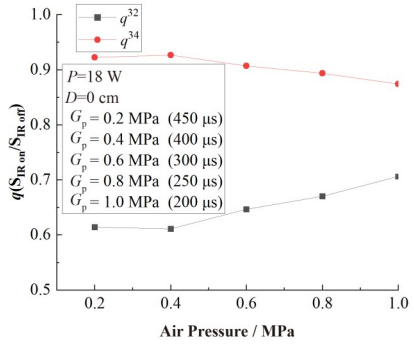


图4 气压变化对于q^{32}和q^{34}影响趋势图（彩图见网络版）
Fig.4 Influence trend chart of gas pressure changes on q^{32} and q^{34}(color online)

所示，具体数据如表2所示。实验参数设定为：P=18 W、L_D=0 cm；需明确的是，实验中不同进样气压对应不同P_W（0.2 MPa对应P_W=450 μs、0.4 MPa对应P_W=400 μs、0.6 MPa对应P_W=300 μs、0.8 MPa对应P_W=250 μs、1.0 MPa对应P_W=200 μs），此处P_W为适配不同气压的匹配参数，并非独立影响变量，实验中当气压保持一致，脉冲阀开启时间改变时，q^{32}和q^{34}无明显区别，离子信号及分离效果的核心影响因素为进样气压。

表2 不同气压激光前后信号值变化比例
Table 2 Ratio of signal value changes before and after the laser at different air pressures

进样气压 Gas Pressure (G_p) / MPa	q^{32} / %	q^{34} / %	α
0.2	61.4	92.2	4.96
0.4	61.1	92.7	5.31
0.6	64.6	90.7	3.81
0.8	67.0	89.4	3.11
1	70.6	87.4	2.33

由实验结果可知，q^{32}值随进样气压的升高呈整体上升趋势：气压从0.2 MPa增至1.0 MPa时，该比值从61.4%逐步升至70.6%，表明$^{32}SF_6$的抑制效率随气压升高而降低。其作用机制为：气压升高使气体分子碰撞频率显著增加，喷出后受激$^{32}SF_6$与未受激$^{34}SF_6$振动-振动能量交换发生概率提升，激光选择性被削弱；同时，气压过高使气流在离开内部狭窄通道进入倒锥型喷口时完成加速膨胀并经焦耳-汤姆逊效应提前冷却至过饱和状态，让团簇在流出喷口前就完成初始生长[38]。使得激光无法在最佳时机对$^{32}SF_6$分子进行选择性激发，从而导致q^{32}值上升。

与q^{32}相反，q^{34}的值随进样气压的升高呈整体下降趋势，变化范围为87.4%~92.7%。这是因为团簇成核与生长区域前移后，激光对已形成团簇的加热解离概率增加，该过程会直接导致q^{34}值下降；同时，分子碰撞频率的增加提升了受激$^{32}SF_6$与未受激$^{34}SF_6$发生振动-振动能量交换的发生概率，$^{34}SF_6$间接获得振动能量，选择性降低。

综上，进样气压对同位素分离效果具有显著影响：α随气压升高呈先升后降的趋势，当气压为0.4 MPa时，分离效果最优（α=5.31）；此后随气压继续升高，α持续下降，1.0 MPa时降至2.33，表明分离效果逐渐弱化。

3.3 激光功率的影响

激光功率（P）对q^{32}和q^{34}的影响如图5所示，具体数据如表3所示。实验参数设定为：P_W=300 μs、G_P=0.4 MPa、L_D=0 cm；不同激光功率下的α通过式（1）计算得出。

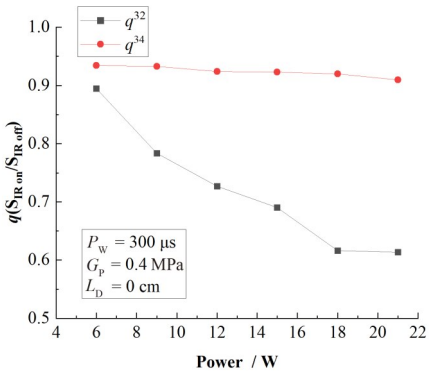


图5 激光功率变化对于q^{32}和q^{34}影响趋势图（彩图见网络版）
Fig.5 Influence trend chart of laser power change on q^{32} and q^{34} (color online)

表3 不同激光功率前后信号值变化比例
Table 3 Ratio of signal value changes before and after different laser powers

激光功率 Power (P) / W	q^{32} / %	q^{34} / %	α
6	89.4	93.4	1.61
9	78.4	93.3	3.21
12	72.7	92.4	3.59
15	69.0	92.3	4.03
18	61.6	92.0	4.80
21	61.4	91.0	4.26

实验结果显示，q^{32}的值随激光功率的提升呈显著下降趋势：功率从6 W增至21 W时，该值从89.4%降至61.4%，信号抑制效果逐步增强。其作用机制为：激光功率的提升直接增加了光子密度，显著提高了靠近喷嘴处$^{32}SF_6$分子被激光选择性振动激发的概率；受激后的$^{32}SF_6$与氩原子的簇化过程被有效抑制，q^{32}值随功率增加持续下降。

相较于q^{32},q^{34}的值随激光功率提升仅呈现小幅下降,变化范围为91.0%~93.4%。这是因为高功率下激发态$^{32}SF_6$的浓度升高,与未受激$^{34}SF_6$分子的碰撞概率增加,导致受激$^{32}SF_6$与未受激^{34}SF的振动-振动能量交换发生概率增大;该能量交换使$^{34}SF_6$间接获得振动能量,其簇化过程受到一定抑制,进而导致q^{34}的值小幅下降。而低功率时,激发态$^{32}SF_6$浓度较低,振动-振动能量交换概率小,$^{34}SF_6$的簇化抑制程度弱,因此q^{34}的下降幅度不明显。

综上,激光功率对同位素分离效果具有显著影响:α随功率升高呈先增后减的趋势,当功率为18 W时,分离效果最优(α=4.80);功率低于18 W时,α随功率提升而增大,信号抑制与分离效果逐步优化;功率超过18 W后,$^{32}SF_6$抑制效果饱和,而过高功率会因振动-振动能量交换概率增加导致选择性降低,分离效果弱化。

4 结语

本文开展了单光子红外激光法同位素分离与质谱在线检测实验,验证了激光分离同位素方法的可行性。通过超声分子束冷却装置与实时质谱检测装置对硫同位素丰度进行测定,验证了本实验装置的可靠性和稳定性,并结合二氧化碳连续激光器产生对应于$^{32}SF_6$的ν_3振动频率的波数为944.2 cm^{-1}的激光,实现基于激光分离方法的硫同位素分离;实验表明,在实验条件的不断优化下,$^{32}SF_6$的α值可达5左右。

除了验证激光分离方法和实验装置的可靠性之外,本文进一步探究了激光作用位置、进样气压,以及激光功率对同位素分离效果的影响。实验结果表明,首先是激光作用位置对分离效果影响显著,贴近喷嘴时效果最优,随作用位置与喷嘴距离增加,激光作用机制从“抑制成核”逐步转变为“团簇解离”,α持续降低,部分工况下低于1;其次,进样气压也会影响分离效果,气压过高,分离效果逐渐变差,较低气压条件则可有效提升分离效率;最后,激光功率的降低也会导致团簇抑制效果明显下降,但受振动-振动能量交换概率降低的影响,α呈现一定程度提升。

作者贡献声明 龚路迪负责酝酿和设计实验,开展实施研究、采集、分析数据;居鹤晨、白进周、宛天健、韩昌财负责实施研究,采集数据;费泽杰、刘艳成、董常武负责酝酿和设计实验,起草文章,并对文章的知识性内容作批判性审阅;郑义军、刘洪涛负责获取研究经费,提供指导和支持性贡献等。

参考文献

1 Diehl R, Korn A J, Leibundgut B, *et al*. Cosmic nucleosynthesis: a multi-messenger challenge[J]. Progress in Particle and Nuclear Physics, 2022, **127**: 103983. DOI: 10.1016/j.ppnp.2022.103983.

2 Cheng W J, Zu H Y, Li Z H, *et al*. Thermodynamic analysis and optimization of a condensation-driven dilution refrigerator[J]. Journal of Applied Physics, 2024, **135**(23): 235901. DOI: 10.1063/5.0203218.

3 Casanova E, Knowles T D J, Bayliss A, *et al*. Accurate compound-specific ^{14}C dating of archaeological pottery vessels[J]. Nature, 2020, **580**(7804): 506 – 510. DOI: 10.1038/s41586-020-2178-z.

4 谢全新, 王黎明. 离心法制备稳定同位素综述[J]. 同位素, 2019, **32**(3): 186 – 194.
XIE Quanxin, WANG Liming. Review on production of stable isotope by centrifugal method[J]. Journal of Isotopes, 2019, **32**(3): 186 – 194.

5 杨茜. 基于放射性U同位素的分离方法及应用研究[J]. 江西化工, 2016, **32**(5): 47 – 50. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2016.05.015.
YANG Xi. Rasearch of U isotope’s application based on the radioactive U isotopes separation methods[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2016, **32**(5): 47 – 50. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2016.05.015.

6 罗岚月, 张梦龙, 汪耀庭, 等. 离子回旋共振法同位素分离研究进展[J]. 核技术, 2025, **48**(1): 010002. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240250.
LUO Lanyue, ZHANG Menglong, WANG Yaoting, *et al*. State-of-the-art of the study on ion cyclotron resonance isotope separation[J]. Nuclear Techniques, 2025, **48**(1): 010002. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240250.

7 Brinkmann U, Hartig W, Telle H, *et al*. Isotope selective photoionization of calcium using two-step laser excitation [J]. Applied Physics A, 1974, **5**(2): 109 – 115. DOI: 10.1007/BF00928221.

8 秦华, 郑荣儿, 杨爱玲, 等. 钙原子二步三光子与三步三光子共振电离研究[J]. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 2003, **33**(1): 129 – 135. DOI: 10.16441/j.cnki.hdxb.2003.01.022.
QIN Hua, ZHENG Ronger, YANG Ailing, *et al*. 2+1 and 1+1+1 three-photon resonant ionization of Ca atom[J]. Periodical of Ocean University of China, 2003, **33**(1): 129 – 135. DOI: 10.16441/j.cnki.hdxb.2003.01.022.

9 Laptev V B, Ryabov E A, Tumanova L M. Results and

prospects of laser separation of oxygen isotopes by IR multiphoton dissociation of molecules[J]. Quantum Electronics, 1995, **25**(6): 607 – 614. DOI: 10.1070/qe1995v025n06abeh000425.

10 Kumar M, Deshpande A, Gupta C, *et al*. Yield and enrichment studies of C-13 isotope by multi-photon dissociation of Freon-22 at low temperatures[J]. Journal of Chemical Sciences, 2003, **115**(3): 219 – 224. DOI: 10.1007/BF02704260.

11 Lyman J L, Rockwood S D. Enrichment of boron, carbon, and silicon isotopes by multiple-photon absorption of 10.6- μm laser radiation[J]. Journal of Applied Physics, 1976, **47**(2): 595 – 601. DOI: 10.1063/1.322619.

12 Yokoyama A, Ohba H, Hashimoto M, *et al*. Silicon isotope separation utilizing infrared multiphoton dissociation of Si2F6 irradiated with two-frequency CO_2 laser lights[J]. Applied Physics B, 2004, **79**(7): 883 – 889. DOI: 10.1007/s00340-004-1642-z.

13 Hashida M, Izawa Y, Nagaya Y. Multiphoton dissociation and isotope separation of boron by FEL[C]//High-Power Lasers in Energy Engineering. Osaka, Japan. SPIE, 2000: 713. DOI: 10.1117/12.375092.

14 Lokhman V N, Makarov G N, Ryabov E A, *et al*. Carbon isotope separation by infrared multiphoton dissociation of CF_2HCl molecules with a separation reactor in a laser cavity[J]. Quantum Electronics, 1996, **26**(1): 79 – 86. DOI: 10.1070/qe1996v026n01abeh000594.

15 Makarov G N, Lokhman V N, Malinovskii D E, *et al*. Isotopically selective IR multiphoton dissociation of CF_3I molecules in a pulsed gasdynamic flow[J]. Quantum Electronics, 1998, **28**(6): 530 – 534. DOI: 10.1070/qe1998v028n06abeh001265.

16 刘苗苗, 刘翔, 秦懿琦, 等. 用于水分子同位素(H_2O/HDO/D_2O)定量分析的理论浓度与ATR-FTIR光谱数据集[J]. 核技术, 2026, **49**(1): 250345. DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026. hjs. 49.250345. CSTR: 32193.14. hjs. CN31-1342/TL.2026.49.250345.

LIU Miaomiao, LIU Xiang, QIN Yiqi, *et al*. A dataset of theoretical concentrations and ATR-FTIR spectra for quantitative analysis of water isotopologues (H_2O, HDO, D_2O)[J]. Nuclear Techniques, 2026, **49**(1): 250345. DOI: 10.3724/j. 0253-3219.2026. hjs. 49.250345. CSTR: 32193. 14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250345.

17 Eerkens J W. Isotope separation by condensation reduction of laser-excited molecules in wall-cooled subsonic gas streams[J]. Nuclear Science and Engineering, 2005, **150**(1): 1 – 26. DOI: 10.13182/NSE05-A2498.

18 Li Y J, Guo J, Ma J P, *et al*. Exploration of laser-induced isotope separation of BCl_3[J]. Chemical Physics Letters, 2021, **781**: 138948. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138948.

19 李业军, 郭静, 马俊平, 等. BCl_3同位素分离中二聚体的浓度[J]. 物理学报, 2022, **71**(24): 164 – 170. DOI: 10.7498/aps.71.20221517.

LI Yejun, GUO Jing, MA Junping, *et al*. Concentration of dimers for BCl_3 and rare gas atoms in BCl_3 isotope separation[J]. Acta Physica Sinica, 2022, **71**(24): 164 – 170. DOI: 10.7498/aps.71.20221517.

20 马佳, 马俊平, 李业军. 数值模拟激光辅助凝聚抑制同位素分离中喷嘴构型对超声速射流的影响[J]. 同位素, 2023, **36**(6): 605 – 611. DOI: 10.7538/tws. 2023. youxian.016.

MA Jia, MA Junping, LI Yejun. Numerical simulation of the effect of nozzle structure on the supersonic jet flow of condensation repression by isotope selective laser activation[J]. Journal of Isotopes, 2023, **36**(6): 605 – 611. DOI: 10.7538/tws.2023.youxian.016.

21 Zellweger J M, Philippoz J M, Melinon P, *et al*. Isotopically selective condensation and infrared-laser-assisted gas-dynamic isotope separation[J]. Physical Review Letters, 1984, **52**(7): 522 – 525. DOI: 10.1103/physrevlett.52.522.

22 Lokhman V N, Makarov G N, Malinovskii A L, *et al*. Isotope-selective control of the clusterization of SF_6 molecules by an IR laser during gasdynamic expansion of an SF_6/Ar mixture[J]. Laser Physics, 2018, **28**(10): 105703. DOI: 10.1088/1555-6611/aad289.

23 Philippoz J M, Zellweger J M, Van Den Bergh H, *et al*. Infrared vibrational predissociation spectroscopy of (SF_6) mArn clusters: Implications for effective laser isotope separation[J]. Surface Science, 1985, **156**: 701 – 711. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90240-7.

24 Sai Prasad M B, Nilaya J P, Ghosh A, *et al*. Advantage of multi-step vibrational excitation in laser assisted aerodynamic separation of sulfur isotopes and a novel method of estimating the separation efficiency of the process[J]. Chemical Physics, 2020, **538**: 110831. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110831.

25 Apatin V M, Lokhman V N, Makarov G N, *et al*. Brome isotope selective control of CF_3Br molecule clustering by IR laser radiation in gas-dynamic expansion of CF_3Br – Ar mixture[J]. Quantum Electronics, 2018, **48**(2): 157 –

164. DOI: 10.1070/qel16564.

26 Apatin V M, Makarov G N, Ogurok N D D, *et al*. IR laser control of the clustering of CF_3Br molecules during the gas-dynamic expansion of a CF_3Br/Ar mixture: bromine isotope selectivity[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2018, **127**(2): 244 – 254. DOI: 10.1134/S1063776118070154.

27 Makarov G N, Ogurok N D, Petin A N. Suppression of clustering of CF_3Br molecules with argon atoms by CO_2-laser radiation in gas-dynamic expansion of a CF_3Br – Ar mixture: bromine isotope selectivity[J]. Quantum Electronics, 2018, **48**(7): 667 – 674. DOI: 10.1070/qel16690.

28 Petin A N, Makarov G N. Infrared laser-induced isotope-selective dissociation of mixed $(CF_3Br)_mAr_n$van der Waals clusters[J]. Quantum Electronics, 2019, **49**(6): 593 – 599. DOI: 10.1070/qel16912.

29 Pine A S, Robiette A G. Doppler-limited spectroscopy of the 3v3 band of SF_6[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1980, **80**(2): 388 – 402. DOI: 10.1016/0022-2852(80)90150-2.

30 McDowell R S, Krohn B J, Flicker H, *et al*. Vibrational levels and anharmonicity in SF_6: I. Vibrational band analysis[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1986, **42**(2 – 3): 351 – 369. DOI: 10.1016/0584-8539(86)80199-4.

31 Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V. Diode laser spectrum of the v_3 band of $^{34}SF_6$[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1982, **91**(1): 80 – 86. DOI: 10.1016/0022-2852(82)90032-7.

32 Patterson C W, Krohn B J, Pine A S. Interacting band analysis of the high-resolution spectrum of the $3v_3$ manifold of SF_6[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1981, **88**(1): 133 – 166. DOI: 10.1016/0022-2852(81)90360-X.

33 Eerkens J W. Laser-induced migration and isotope separation of epi-thermal monomers and dimers in supercooled free jets[J]. Laser and Particle Beams, 2005, **23**(2): 225 – 253. DOI: 10.1017/s026303460522325x.

34 Dridi N, Boudon V, Faye M, *et al*. Nitrogen-broadening parameters for atmospheric spectra modelling of the v_3 band of SF_6[J]. Molecules, 2022, **27**(3): 646. DOI: 10.3390/molecules27030646.

35 He W, Miao Y G. Mathieu equation and elliptic curve[J]. Communications in Theoretical Physics, 2012, **58**(6): 827 – 834. DOI: 10.1088/0253-6102/58/6/08.

36 Apatin V M, Lokhman V N, Makarov G N, *et al*. Isotope selective control over clustering of SF_6 molecules and dissociation of $(SF_6)_mAr_n$ van der Waals clusters using an IR laser[J]. Optics and Spectroscopy, 2019, **127**(1): 61 – 68. DOI: 10.1134/S0030400X19070026.

37 Rosman K J R, Taylor P D P. Isotopic compositions of the elements 1997 (technical report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1998, **70**(1): 217 – 235. DOI: 10.1351/pac199870010217.

38 Apatin V M, Lokhman V N, Makarov G N, *et al*. Control of the clustering process in molecular beams using IR lasers[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2017, **125**(4): 531 – 542. DOI: 10.1134/s1063776117080143.