

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

17023684

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

CEA-CONF - -101.7

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

.11

IONISATION RESONNANTE ATOMIQUE ET MOLECULAIRE

BOTTER R.- PETIT A.

CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (FR).
Dept. de Physico-Chimie

Communication présentée à : Meeting on Laser Ionization

Metz (FR)
31 Jun - 1 Feb 1990

IONISATION RESONNANTE ATOMIQUE ET MOLECULAIRE

R. BOTTER et A. PETIT
SPP, DLPC, DESICP, IRDI, CEA
C.E.N. Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex

A) INTRODUCTION

B) IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONNANTE

I) Principes

- Probabilités de transition
- Sélectivité

II) Choix du schéma d'irradiation (paramètres critiques)

- Paramètres spectroscopiques
- Fluence laser

C) APPLICATIONS

I) Analyse de traces

- Méthode RIMS
- Détection de Fe and ZrF₄

II) Séparation isotopique par Laser

- Principes et application au cas de l'Y
- Cas particulier de faibles déplacements isotopiques : Gd

D) CONCLUSIONS

RESUME

L'ionisation multiphotonique résonnante permet, à l'aide de 2 ou 3 photons visibles ou UV, d'ioniser des espèces atomiques ou moléculaires. Le premier (et deuxième) photon porte l'espèce dans un état excité, le deuxième (éventuellement troisième) ionise l'atome ou la molécule.

Les principales caractéristiques de cette méthode : sensibilité, sélectivité, sont obtenues grâce à la puissance lumineuse élevée des lasers et à leur finesse spectrale.

Par suite de la fluence élevée des lasers, il est possible d'obtenir des rendements d'ionisation voisins de 1 dans le volume irradié, comme on peut le montrer à l'aide des équations cinétiques.

D'autre part, les états excités intermédiaires sont caractéristiques d'une espèce, et seule cette espèce est excitée par un laser dont la longueur d'onde est accordée sur la transition. Seule cette espèce excitée pourra être ionisée par un second laser. Cette sélectivité ne peut pas être obtenue par une ionisation à un seul photon.

Le choix d'un schéma d'irradiation va être fixé par le potentiel d'ionisation de l'espèce, l'énergie des niveaux intermédiaires, leur largeur et les sections efficaces de transition.

Les fluences élevées nécessaires pour des rendements d'ionisation élevés peuvent entraîner un élargissement des niveaux par effet de saturation ou par effet Rabi et venir détériorer la sélectivité.

1. APPLICATION A LA DETECTION DE TRACE : METHODE RIMS

Le développement des lasers à colorants pulsés conduit à envisager le développement de nouvelles méthodes très sensibles qui permettraient le dosage d'éléments en micro-quantité et en très faible concentration grâce à la spectroscopie d'ionisation résonnante à deux ou trois photons.

Cette technique s'applique directement aux phases gazeuses aux très faibles pressions. Indirectement, elle s'applique aux surfaces de corps solides, sur lesquelles un impact quelconque (laser, particule) vient provoquer une vaporisation locale. Les perspectives de sensibilité sont considérables, pouvant atteindre quelques atomes par cm^3 dans des cas favorables.

Pour obtenir une sélectivité suffisante, l'ionisation résonnante est généralement couplée à la spectrométrie de masse. La combinaison de ces deux techniques constitue la méthode "RIMS" (Resonance Ionization Mass Spectrometry).

Pour illustrer l'intérêt de cette méthode, nous présentons un exemple d'application de la méthode "RIMS" à la détection de trace de Fer dans une matrice solide de ZrF_4 (matériau de base pour la fabrication de fibres optiques en verres fluorés). De nombreux obstacles limitent les performances des fibres actuelles. Cette limitation est principalement due au degré de pureté du matériau choisi ZrF_4 , en particulier à la présence des métaux de transitions Cu, Co, Fe, Ni qui absorbent entre 1 et 3 μ .

Les impuretés contenant Fe (FeF_3 , FeF_2) sont les plus gênantes car les plus importantes. Les techniques classiques de dosage de traces ne permettent pas dans ce cas particulier de descendre en dessous de 1 à 2 ppm de fer. Nous avons donc essayé d'appliquer, à Saclay, la technique "RIMS" à ce cas particulier.

Les premiers résultats ont montré que l'on pouvait atteindre facilement le niveau de concentration détecté par les autres méthodes.

2. APPLICATION A LA SEPARATION ISOTOPIQUE PAR LASERS

a) Enrichissement d'uranium

L'enrichissement est l'opération de séparation isotopique qui consiste à augmenter la teneur en isotope 235 de l'Uranium naturel. L'Uranium ainsi enrichi constitue, notamment, la matière de base entrant dans la fabrication du combustible des réacteurs à eau PWR et BWR. Les principaux demandeurs en services d'enrichissement sont les Etats Unis, la France et le Japon.

La technique d'enrichissement actuellement utilisée en France (diffusion gazeuse, EURODIF) est assez lourde et ne permet pas une souplesse suffisante dans la production pour répondre aux besoins du marché.

La Séparation Isotopique par Lasers de la Vapeur Atomique d'Uranium (Procédé SILVA) est basée sur la photo-ionisation sélective des atomes d'Uranium 235 à l'aide de lasers. Malgré le faible écart isotopique entre les niveaux des atomes d'Uranium 235 et 238 (3 à 12 GHz), la finesse des largeurs de raies des lasers à colorants pulsés actuels (100 MHz à 2 GHz) permet d'exciter sélectivement l'un des isotopes.

Ce procédé (moins coûteux et plus souple) devrait concurrencer la Diffusion Gazeuse vers les années 2000. Ce procédé constituerait, s'il était développé jusqu'à sa phase de production, la première application industrielle des lasers à une aussi large échelle.

Nous présentons le principe général de ce procédé, et de manière plus approfondie, les paramètres spectroscopiques nécessaires au choix d'une séquence de photo-ionisation.

b) Enrichissement de Gadolinium

Le principe de l'enrichissement par laser du Gadolinium est le même que pour l'Uranium. Mais nous avons choisi cet exemple pour illustrer le type de difficultés qui peut se poser lorsque l'on a un mélange multi-isotopique de composition voisine et des déplacements isotopiques inférieurs à la largeur des lasers utilisés.

L'intérêt du ^{157}Gd [3] réside dans ses propriétés neutroniques. En effet, l'oxyde de Gadolinium (Gd_2O_3) est utilisé, depuis de nombreuses années, comme poison consommable dans les réacteurs nucléaires à eau sous pression ou les réacteurs à eau bouillante pour contrôler l'excès de réactivité et la distribution de puissance dans le coeur du réacteur. Cependant, l'oxyde de Gadolinium naturel présente une absorption résiduelle en fin de cycle qui se traduit par un surcoût économique.

En fait, seulement deux des isotopes (155 et 157) sont utiles pour contrôler la réactivité du coeur. Les autres isotopes ont une section efficace trop faible. Cependant, ils interviennent dans l'absorption résiduelle en fin de cycle soit directement, soit parce qu'ils ont subi, durant le cycle, une transmutation qui les a transformés en ^{155}Gd ou ^{157}Gd .

L'utilisation de Gadolinium enrichi en isotope 157 permet de réduire cette absorption résiduelle en fin de cycle qui, dans le cas idéal où l'on n'utiliserait que du ^{157}Gd , ne serait due qu'à l'absorption neutronique de l'isotope 158, produit par transmutation. Cette absorption résiduelle est environ 6 fois plus faible que l'absorption résiduelle obtenue par l'utilisation de Gadolinium naturel.

Nous présentons les résultats obtenus en utilisant les règles de sélection utilisant la polarisation des lasers pour assurer une sélectivité isotopique suffisante.

Bibliographie

- [1] Laser Photo-ionisation Spectroscopy,
V.S. Letokhov (1987), Academic Press, New York
- [2] Laser Physics,
M. Sargent, M.O. Scully, W.E. Lamb, Addison Wesley Pub. Co., Reading (Mass)
- [3] Laser Applications in Physical Chemistry,
D.K. Evans Ed, Marcel Deller Inc., New York