

应用激光激发的原子荧光法在低分辨率检测系统中间接观测氖原子的高分辨率光谱

王松岳 金巨广 王秀兰 孙孝忠

(中国科学院长春应化所)

提要: 应用激光激发的原子荧光法, 在低分辨率检测系统中间接观测到氖原子 $2p_3 \rightarrow 4s_1^2$ 和 $2p_7 \rightarrow 4d_3$ 跃迁的高分辨光谱。进一步证实以前认定的氖原子谱线 5919.037 \AA 为 $2p_7 \rightarrow 4d_3$ 跃迁的结论是正确的。

Indirect observation of high-resolution spectra of neon by means of laser-excited atomic fluorescence spectrometry in a low-resolution detecting system

Wang Songyue, Jin Juguang, Wang Xiulan, Sun Xiaozhong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: In a low-resolution detecting system, the high-resolution spectra of the atomic neon transitions of $2p_3 \rightarrow 4s_1^2$ and $2p_7 \rightarrow 4d_3$ have been observed indirectly by means of laser-excited atomic fluorescence spectrometry for the first time. It further confirms that the neon line at 5919.037 \AA is identified to the transition of $2p_7 \rightarrow 4d_3$.

由于原子荧光法能提供丰富的有关物质内部的信息, 二十世纪初许多物理学家就用这一方法对一些原子体系进行了大量的研究^[1]。随着激光的出现, 激光激发的原子荧光法更引人注目。在元素检测与含量的分析中, 它也是一种富有成效的方法^[2, 3]; 在激光分离同位素的研究中, 可作为一种监控手段^[4]。

经过计算和分析, 我们认为可以应用激光激发的原子荧光法, 在低分辨率检测系统中间接观测到原子的高分辨光谱。

问题的提出和计算

不久前, 我们曾用光电流光谱技术测得氖原子 $2p_3 \rightarrow 4s_1$ 跃迁附近的高分辨光谱^[5], 波长为 5918.914 \AA 和 5919.037 \AA 两条谱线分别属于非精细结构氖原子 $2p_3 \rightarrow 4s_1^2$ 和 $2p_7 \rightarrow 4d_3$ 的跃迁。如果用上述两种波长的激光激发氖原子, 就可产生两系列不同的荧光。根据计算得到可能产生的直跃线荧光

收稿日期: 1984年9月22日。

表 1 激光激发线及氩原子荧光

波 长 (Å)	激 发 线				
	5918.914*	5113.677	5652.572	5868.421	5961.628
发射谱线相对强度	45.6	57.4	27.2	17.3	40.0
波 长 (Å)	激 发 线				
发射谱线相对强度	22.8	100	7.4	6.6	

* 5918.914 Å 和 5919.037 Å 两谱线相对强度之和为 68.4, 根据光电流光谱技术, 测得两者相对强度之比约为 2:1.

表 2 氩原子跃迁有关的详细光谱数据^[6]

跃 迁	波长(Å)	波数(cm ⁻¹)	上 能 级			下 能 级		
			E(cm ⁻¹)	宇称	J 值	E(cm ⁻¹)	宇称	J 值
2p ₁₀ →4s ₁ ¹	5113.677	19549.969	167807.759	奇	1	148257.790	偶	1
2p ₇ →4s ₁ ¹	5652.572	17686.167	167807.759	奇	1	150121.592	偶	1
2p ₅ →4s ₁ ¹	5868.421	17035.647	167807.759	奇	1	150772.112	偶	1
2p ₃ →4s ₁ ¹	5918.914	16890.328	167807.759	奇	1	150917.431	偶	0
2p ₇ →4d ₃	5919.037	16889.971	167011.563	奇	2	150121.592	偶	1
2p ₂ →4s ₁ ¹	5961.628	16769.307	167807.759	奇	1	151038.452	偶	1
2p ₈ →4d ₃	5987.911	16695.702	167011.563	奇	2	150315.561	偶	2
2p ₄ →4d ₃	6189.071	16153.055	167011.563	奇	2	150858.508	偶	2
2p ₂ →4d ₃	6258.794	15973.111	167011.563	奇	2	151038.452	偶	1

列于表 1, 用 GDM-1000 型双光栅单色仪(民主德国 CARL ZEISS 厂)测得相应的发射光谱示于图 1。计算所得的红外和弱可见荧光不能被该单色仪探测到, 故不在表 1 出现。

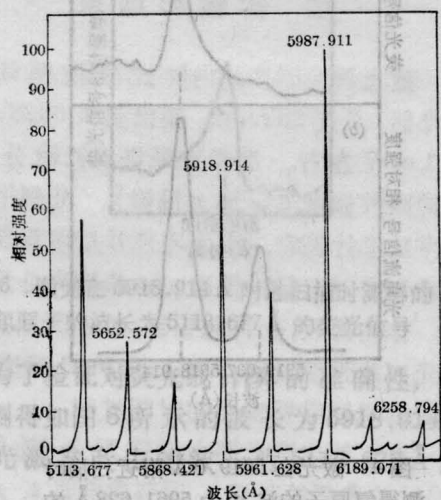


图 1 氩原子的发射光谱

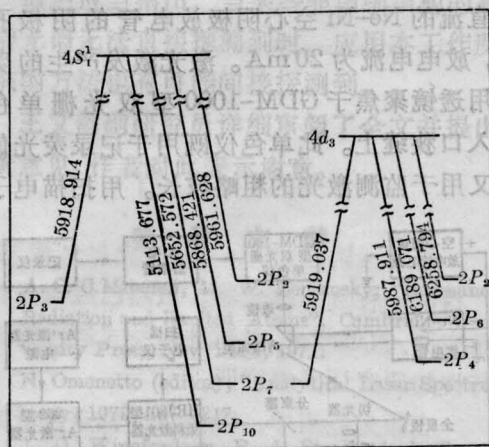


图 2 激光激发氩原子跃迁和有关能级图
波长(Å)

测得的发射谱线的相对强度也列于表 1, 作探测荧光信号时的参考。与表 1 有关的详细光谱数据列于表 2。本文中出现的光谱项均采用 Paschen 表示法。激光激发氩原子跃

和有关能级图示于图2。从表1可看出：两条激光激发线(即氖原子吸收线)的波长间隔仅有 0.123 \AA ，低分辨率检测系统对此无法分辨开，而相应的两条荧光线的最小间隔(波长为 5961.628 \AA 和 5987.911 \AA 谱线的间隔)则约 26 \AA ，低分辨率检测系统对此都很容易就分辨开。

实 验

实验装置示意图示于图3(其中的切光器、电容 C 、锁定放大器和函数记录器这一部分是为后面同步探测光电流信号和荧光信号而准备的，在激光激发的原子荧光法实验中，不需要这一部分)。用362型连续波氩离子激光(南京电子管厂)泵浦的HRJ801型若丹明6G环形染料激光(长春光机所)作光源，染料激光线宽为 0.1 GHz 。 5919 \AA 附近的染料激光单线输出功率为 110 mW 。输出的激光经分束器后，一小部分进入扫描干涉仪，用于测量扫描的光谱范围和监视扫描情况；大部分由镀多层介质膜凹面反射镜聚焦于直流的Ne-Ni空心阴极放电管的阴极孔中，放电电流为 20 mA 。激光激发产生的荧光用透镜聚焦于GDM-1000型双光栅单色仪入口狭缝上。此单色仪既用于记录荧光信号又用于监测激光的粗略波长。用扫描电子

仪产生的三角波驱动染料激光器中的扫描标准具和检流片，在波长为 5919.0 \AA 附近进行精细的波长扫描，扫描的光谱范围为 30 GHz 。

结果与讨论

为了激发氖原子的 $2p_3 \rightarrow 4s_1^1$ 和 $2p_7 \rightarrow 4d_3$ 跃迁，我们先用GDM-1000型双光栅单色仪测得氖原子的发射谱线 5919 \AA ，然后调谐激光到该波长，进行 30 GHz 的精细扫描。这时双光栅单色仪的输出分别固定在波长为 5961.628 \AA 和 5987.911 \AA ，只让记录纸运转，测得如图4(a)和图5(a)所示的荧光信号。从图4(a)和图5(a)可以看出：当激光扫描到氖原子的吸收线中心附近时，就激发产生荧光。应当注意的是：氖原子波长 5918.914 \AA 和 5919.037 \AA 的谱线强度很小，其对应的非共振荧光强度就更小，这就要求探测系统的灵敏度高，噪音低；此外由于直流空心阴极放电管产生的荧光是迭加在发射光上面的，这就要求发射光强度严格稳定。

为了证实波长为 5961.628 \AA 和 5987.911 \AA

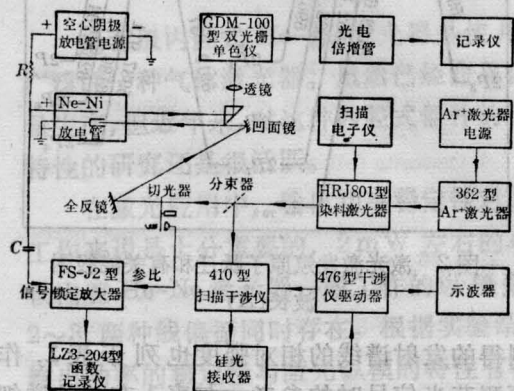


图3 激光激发原子荧光法及同步探测光电流效应示意图

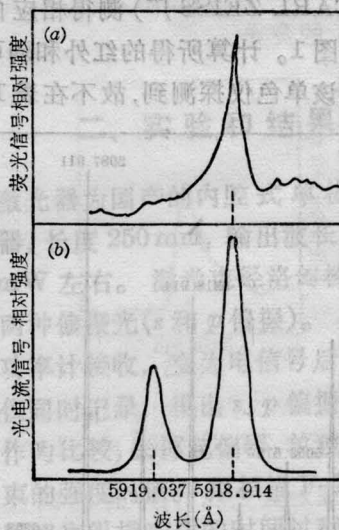


图4 激光在 5919.0 \AA 附近扫描时测得氖原子的波长为 5961.628 \AA 的荧光信号(a)与光电流信号(b)

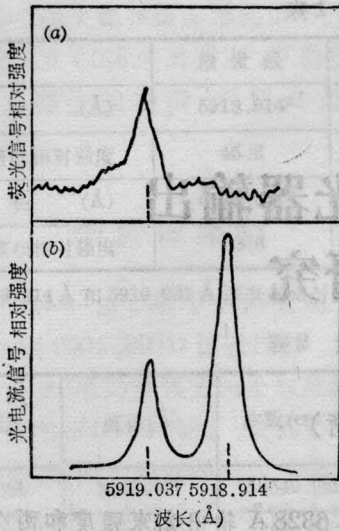


图5 激光在 5919.0 Å 附近扫描时测得氩原子的波长为 5987.911 Å 的荧光信号(a)与光电流信号(b)

Å 的荧光分别是波长为 5918.914 Å 和 5919.037 Å 的激光激发而产生的,我们同步地观测了光电流信号和荧光信号。从图 4 可以看到:只有当激光波长为 5918.914 Å 时才能激发产生波长为 5961.628 Å 的荧光。同样,从图 5 可以看到:只有当激光波长为 5919.037 Å 时才能激发产生波长为 5987.911 Å 的荧光。

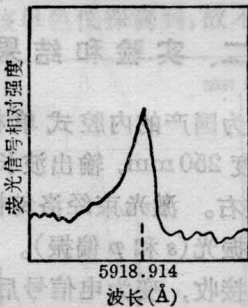


图6 激光在 5918.914 Å 附近扫描时测得的氩原子的波长为 5113.677 Å 的荧光信号

为了验证对荧光信号计算的准确性,我们还测得如图 6 所示的波长为 5918.914 Å 的激光激发产生的波长为 5113.677 Å 的

反斯托克斯直跃线荧光。从表 1 和图 2 可估计:用波长为 5113.677 Å、5652.572 Å、5868.421 Å、5918.914 Å 和 5961.628 Å 这五条谱线中任一条为激发线时,可同时获得其他四条线的荧光,因都具有共同上能级 4s₁。

上述实验结果表明,两条上能级(或下能级)间隔很大而波长间隔很小的原子谱线,被特定波长的激光激发后,可能产生波长间隔很大的荧光。在用低分辨率探测系统不能分辨开这两条波长时,可以通过测量它们相应的荧光,验证这两条高分辨谱线的存在。由于荧光轮廓是激光在吸收线范围内精细扫描形成的,所以荧光宽总是与吸收线宽成正比。因此通过测量荧光宽就可估算出原子的吸收线宽。

本实验进一步证实了以前认定的氩原子谱线 5919.037 Å 为 2p₇→4d₃ 跃迁的结论是正确的^[5]。因为实验测得荧光波长为 5987.911 Å 这个值是根据用 5919.037 Å 谱线激发产生的属于氩原子的 2p₆→4d₃ 跃迁计算得到的。

最后应当指出,当某些非精细结构的高分辨光谱无法直接探测到时,应用本工作所提供的方 法也有可能间接探测到。

王文韵副研究员详细审阅了全文并提出宝贵意见,作者对此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] A. C. C. Mitchell, M. W. Zemansky; "Resonance Radiation and Excited Atoms", Cambridge University Press, New York, 1971.
- [2] N. Omenetto (editor); "Analytical Laser Spectroscopy, 1979, 167~217.
- [3] J. D. Winefordner, R. A. Staab; *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 165.
- [4] Н. В. Каллов и др.; *Кван. электр.*, 1976, **3**, 2486.
- [5] 金巨广等;《中国激光》, 1984, **11**, No. 5, 302.
- [6] S. Bashkin et al.; "Atomic Energy Level and Grotrian Diagrams", **1**, North-Holland Publishing Company, 1975.