

激光基态激发测量 Eu(I) 高激发态跃迁的分支比

殷忆翔 金巨广 王松岳

(中国科学院长春应用化学研究所)

黄本立

(厦门大学化学系)

Measurement of branching ratios in Eu(I) high level transitions by laser excitation in ground state

Duan Yixiang, Jin Juguang, Wang Songyue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Huang Benli

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

提要: 本文提出利用激光激发基态跃迁,通过粒子的碰撞能量转移,测量高激发态跃迁分支比的方法,研究了温度等因素对激光激发碰撞诱导荧光法测量分支比的影响,讨论了一些实验条件的选择问题,提供了部分 Eu(I) 分支比的光谱数据。

关键词: 分支比,碰撞诱导荧光法,铕

通常的激光诱导荧光法测量分支比的最大障碍是激发源的散射光对共振荧光的干扰。虽然采用原子束等大型装置可以在一定程度上降低这种干扰,但难以彻底消除,且需要相当昂贵的设备,给实际工作带来一定的困难。在先前的工作中^[1,2],我们观察到在空心阴极放电条件下,受激能级上的粒子会发生碰撞能量转移,产生较强的热助或阶跃荧光,同时也注意到这种粒子碰撞能量转移可以延续到很高的能级。在钡离子荧光研究中^[2],我们曾在距受激上能级很远的能级观察到明显的热助荧光,说明了粒子碰撞能量转移的强烈程度。本文在空心阴极放电条件下,利用激光激发基态跃迁,通过大范围的粒子碰撞能量转移,在高激发态测量了 Eu(I) 的分支比,研究了温度等因素对碰撞诱导荧

光法测量分支比的影响,用不同的方法对实验结果进行了验证。讨论了实验条件的选择问题,提供了部分 Eu(I) 的光谱数据。

一、实 验

本实验用全谱线 362 型氩离子激光器泵浦的 801 型染料激光器作为激发源,用 Eu-Ne 空心阴极灯作为原子化器。激光束经调制后用透镜聚焦使其落在空心阴极的孔穴中,利用三角棱镜在空心阴极灯的顶端作垂直反射使收集到的荧光经透镜聚焦在单色仪的狭缝上。用扫描干涉仪扫描获取荧光信号,利用光电流效应监测激光波长。整个实验装置参见文献[3]。

收稿日期:1988年9月19日。

除特殊说明外, 本实验中分支比的测量条件为: 光电倍增管高压 910 V, 空心阴极灯电流 12.5 mA, 双光栅单色仪狭缝 200 μm , 激光功率为 220 mW。

原子由上能级 j 向下能级 i 跃迁的分支比定义为

$$R_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} = \frac{I_{ji}}{\sum_i I_{ji}} \quad (1)$$

其中 A_{ji} 为能级 j 向能级 i 的自发跃迁几率, I_{ji} 为具有跃迁几率 A_{ji} 的谱线 λ_{ji} 的相对强度。实验中我们用 576.5 nm 作为激发线 (见图 1), 将 Eu(I) 基态的粒子激发到

二、结果与讨论

2.1 Eu(I) 分支比的测量结果与验证

表 1 Eu(I) 分支比的测量结果

跃 迁		荧光波长 (nm)	测量结果(%)	
上 能 级	下 能 级		荧 光 法	发 射 法
$Z^8F_{6^{1/2}}$	$a^{10}D_{5^{1/2}}^0$	517.869	3.5	3.2
	$a^{10}D_{5^{1/2}}^1$	526.640	36.8	34.0
	$a^8D_{5^{1/2}}^0$	599.283	59.7	62.8
$Z^8F_{5^{3/2}}$	$a^{10}D_{3^{1/2}}^0$	520.788	5.1	4.6
	$a^{10}D_{5^{1/2}}^0$	527.248	27.5	27.6
	$a^{10}D_{5^{1/2}}^1$	536.342	~0	~0
	$a^8D_{3^{1/2}}^0$	597.275	30.0	31.1
	$a^8D_{5^{1/2}}^0$	611.878	37.4	36.7
$Z^8F_{4^{1/2}}$	$a^8S_{3^{1/2}}^0$	310.618	~0	~0
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^0$	522.441	~0	~0
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^1$	527.196	62.8	67.0
	$a^{10}D_{5^{1/2}}^1$	553.830	0.8	0.8
	$a^8D_{3^{1/2}}^0$	596.376	11.4	10.6
	$a^8D_{3^{1/2}}^1$	605.736	20.9	19.0
	$a^8D_{5^{1/2}}^0$	620.760	2.9	2.6
$Z^8F_{3^{1/2}}$	$a^8S_{2^{1/2}}^0$	312.382	~0	~0
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^0$	523.982	0.9	0.6
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^1$	527.439	1.5	1.3
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^2$	532.302	1.2	1.1
	$a^8D_{2^{1/2}}^0$	596.710	44.2	43.1
	$a^8D_{3^{1/2}}^0$	602.900	40.0	42.6
	$a^8D_{3^{1/2}}^1$	612.467	12.2	11.3
$Z^8F_{2^{1/2}}$	$a^8S_{1^{1/2}}^0$	313.625	~0	~0
	$a^{10}D_{2^{1/2}}^0$	527.505	3.6	3.2
	$a^{10}D_{3^{1/2}}^0$	531.001	1.0	0.8
	$a^8D_{1^{1/2}}^0$	597.275	34.7	33.4
	$a^8D_{2^{1/2}}^0$	601.156	41.6	40.3
	$a^8D_{3^{1/2}}^0$	607.558	19.0	22.3
$Z^8F_{1^{1/2}}$	$a^{10}D_{2^{1/2}}^0$	529.963	~0	~0
	$a^8D_{1^{1/2}}^0$	600.436	46.6	46.0
	$a^8D_{2^{1/2}}^0$	604.466	53.4	53.4
$Z^8F_{1^{1/2}}$	$a^8D_{1^{1/2}}^0$	602.315	1.00	1.00

表2 空心阴极灯电流(温度)对碰撞诱导荧光法测量分支比的影响

跃迁		荧光波长 (nm)	灯 电 流 (mA)			
上能级	下能级		5.0	10.0	15.0	17.5
$Z^8F_{13/2}$	$a^{10}D_{21/2}^0$	529.963	~0	~0	~0	~0
	$a^8D_{11/2}^1$	600.436	47.2	46.5	46.3	47.7
	$a^8D_{31/2}^1$	604.466	52.8	53.4	53.7	52.3
$Z^8F_{63/2}$	$a^{10}D_{61/2}^0$	517.869	3.2	3.3	3.7	3.5
	$a^{10}D_{81/2}^0$	526.643	34.4	36.1	36.4	37.2
	$a^8D_{61/2}^1$	599.283	62.2	60.6	59.9	59.2

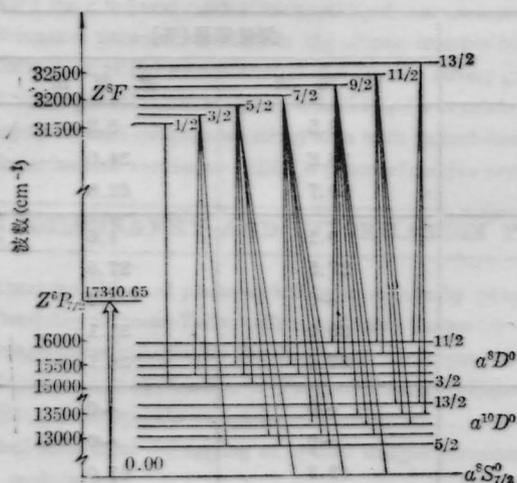


图1 $Eu(I)$ 的部分能级及跃迁

$Z^8P_{31/2}$ 激发态, 在该能级上的粒子能量通过碰撞转移到高激发态, 因而可在 Z^8F 组能级跃迁中测到明显的荧光信号。按照文献 [4~5] 所提供的 $Eu(I)$ 光谱数据, 我们计算了 Z^8F 组能级可能存在的全部允许跃迁, 由此制得 $Eu(I)$ 的部分能级图(图1)。按照图1所示的跃迁途径, 以荧光信号的相对峰高作为相对强度, 测量了 $\sum I_{\lambda}$ 项中所有有意义的跃迁, 经过按文献 [3] 中的方法进行光谱仪光栅效率和光电倍增管响应的校正后, 按公式(1)计算出 $Eu(I) Z^8F$ 能级组跃迁的分支比, 所得的结果列于表1。

为了验证本文用激光激发碰撞诱导荧光法测量 $Eu(I)$ 分支比的结果, 我们在相同的实验装置上测量了各组谱线的发射强度, 按公式(1)计算出用发射法测得的 $Eu(I)$ 分支

比, 所得的结果列于表1。比较两种方法的测量结果可以看出, 在允许的分支比测量误差范围内, 两者基本一致, 表明利用基态激发, 通过受激粒子的碰撞能量转移, 可以在较大的范围内测量高激发态跃迁的分支比。这一结果为分支比的测量开辟了新的途径。

2.2 各种条件因素对荧光法测量分支比的影响

在发射法测量分支比中, 温度对不同能级上的粒子分布有很大的响应, 但温度的改变不影响发射法测量分支比的结果。对此, 我们通过实验进行了验证。在碰撞诱导荧光法中, 由于激光的激发, 受激上能级的粒子产生了较大的增量, 该能级上的粒子通过碰撞能量转移到其它能级上, 使原来的粒子热布居平衡发生了变化。考虑到各能级上的粒子碰撞能量转移是一个可逆过程, 所以, 研究温度对碰撞诱导荧光法测量分支比的影响是必要的。鉴于改变空心阴极灯电流会改变放电温度, 选用了二组跃迁, 在不同的灯电流条件下测量其分支比, 表2给出了所得的结果。可以看出, 在 $5.0 \sim 17.5 \text{ mA}$ 的近乎空心阴极最大的电流变化范围内, 温度对碰撞诱导荧光法测量分支比没有明显的影响。另外, 在不同的激光功率条件下所测得的分支比基本一致。

2.3 部分重叠谱线的处理

由于稀土元素能级结构复杂, 谱线丰富, 因而在分支比测量过程中常常会遇到谱线重叠的干扰。对此, 我们通常利用两种方法。对

于两条谱线波长相差略大,虽有重叠,但通过减小单色仪狭缝可以分辨出两条谱线峰尖位置的情况,我们按其峰高的相对比例确定两条谱线对叠峰的各自贡献;另一种方法就是在染料激光可调谐的范围内,如果二条谱线波长相差较小,单色仪不能分辨,则利用高分辨光电流光谱分辨并确定二条谱线的相对强度,然后计算出各自对叠峰贡献。这种方法对于区别那些波长相差很小的重叠谱线非常有用。实验中,对于 $Z^8F_{3/2} \rightarrow a^8D_{2/2}$ 和 $Z^{10}F_{6/2} \rightarrow a^{10}D_{5/2}$ 跃迁的两条谱线(波数差为 0.48cm^{-1}),即采用上述方法进行处理。

2.4 有关实验方法的讨论

激光激发碰撞诱导荧光测量分支比的方法是粒子碰撞能量转移现象的一种实际应用。在这种方法中,只需要选择一条合适的强激发线,就可以在相当大的范围内测量能级跃迁的分支比。激发线的选择是很重要的,将足够多的粒子泵浦到受激上能级是产生较强碰撞能量转移的先决条件。本实验中采用基态跃迁作为激发线,在远离受激上能级约上万个波数的位置仍可以测得较强的碰撞诱导荧光,表明在空心阴极放电条件下粒子碰撞能量转移可以延续到很高的能级。实验中也曾采用 $a^{10}D_{5/2} \rightarrow Z^{10}F_{6/2}$ 线激发测量 Z^8F 组能级跃迁的分支比,但由于该能级劈裂严重,出现很多超精细结构,加之Eu的同位素位移,使光谱变得相当复杂,难以进行精确的强度测量。用 $a^8S_{3/2} \rightarrow Z^6P_{3/2}$ 跃迁作激发线时,则只出现简单的位移谱(见图2)。

(上接第709页)

便是多个脉冲结构,如图4(b)所示。

在本实验过程中,杨培生、余金中同志提供激光二极管,并与作者进行有益的讨论;宋马诚、马海涛等同志给予质子轰击的大力协助。作者谨在此向他们表示感谢。

参 考 文 献

1 P. -T. Ho, L. A. Glasser *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*,

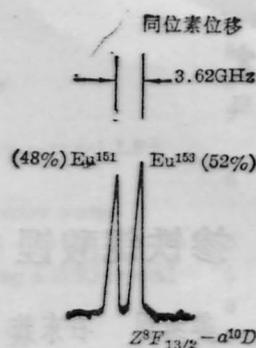


图2 576.5 nm 激发时 Eu(I)的同位素位移光谱。荧光波长为 526.640 nm

本方法实验装置简单,空心阴极放电条件易于控制,具有较大的灵活性。在发射法中,由于空心阴极灯中充有 Ne(或 Ar),因而在谱线测量过程中必须注意防止 Ne(或 Ar)对待测谱线的重叠干扰^[6]。这一问题在碰撞诱导荧光法中是不存在的。与发射法相比,碰撞诱导荧光法也降低了对光谱仪分辨率的苛刻要求。但应该说明的是,在含有很弱荧光谱线的分支比测量中,应该考虑设法提高激发源的强度以及空心阴极的放电电流,以便获得更准确的分支比测量结果。可以预言,如果采用高功率激光器和大电流放电装置,检测灵敏度可望进一步提高。

参 考 文 献

1 段忆翔 *et al.*, 分析化学(待发表)
 2 段忆翔 *et al.*, 应用化学(待发表)
 3 金巨广 *et al.*, 科学通报 **33**, 588 (1988)
 4 冶金工业部科技情报研究所编译,光谱线波长表,中国工业出版社,1971
 5 Henry N. Russell, Arthur S. King, *Astrophysical J.*, **90**, 155 (1939)
 6 W. Whaling *et al.*, *JQSRT*, **22**, 69 (1984)
33 (3), 241 (1978)
 2 J. P. Van der Ziel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (7), 525 (1981)
 3 H. A. Haus, *IEEE J. of Quant. Electr.*, **QE-11** (9), 736 (1975)
 4 J. P. Van der Ziel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (5), 376 (1981)
 5 Mark Kuznetsov, *IEEE J. of Quant. Electr.*, **QE-21** (6), 587 (1985)