

用稀土铈离子的激发光谱测量温度*

李润华 周建英 孟建新 罗琦 周达君

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要 从理论上探讨了利用稀土离子的激发光谱来测量温度的可能性, 并从实验上给予了验证。以 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末作为样品, 选择 Eu^{3+} 离子 $F_1 \rightarrow D_0$ 的磁偶极跃迁, 由其激发光谱测量了样品的温度。在低于 290 K 时, 测量误差小于 0.6%。用现有的实验系统和样品, 可以准确地测量 40 K 至 330 K 的温度。文中对进一步提高测量精度和扩大可测温度范围的途径作了讨论。

关键词 温度测量, 激发光谱, 光谱学测温技术。

1 引 言

在许多特殊的应用场合, 要求实现无接触甚至是远距离的、瞬态的或是空间分布的温度测量, 这时光谱学温度测量技术通常是行之有效的方法。因此在过去的几十年里, 发展了许多有用的光谱学温度测量技术。例如, 简并四波混频(DFWF)^[1]和相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)^[2, 3]被广泛地用于测量火焰的温度; 稀土掺杂的陶瓷磷光体的荧光寿命和碘分子的激光诱导荧光被分别用来测量高温和压缩流体的低温^[4, 5]。但是这些方法也存在各自的缺点, 例如它们或者测量误差大, 或者所能测量的温度范围有限, 或者测量过程及操作十分烦琐。

本文报道了一种新的光谱学温度测量方法, 即利用稀土离子的激发光谱来测量温度。这一方法不仅原理简单, 所涉及的物理参数少, 因而测量误差较小, 而且测量过程简单, 并有可能扩展到比较宽的温度范围。

2 理 论

由热力学的原理可知, 在一个热平衡的体系中, 分立能级上的粒子数的分布应该遵循麦克斯韦-玻耳兹曼定律。由于激发光谱能够反映出处于下能级的粒子数, 因此在理论上有可能通过激发光谱来确定样品的温度。

三价的稀土离子的 $f-f$ 跃迁具有分立的简单的能级结构^[6], 因此其配合物的激发光谱可以被考虑用来作为温度的探针。但是, 由于在稀土配合物中存在着电子振动跃迁对电子跃迁振子强度的贡献, 而电子振动跃迁的贡献对温度的变化是十分敏感的, 因此导致跃迁的振子强度会随温度的变化而变化, 给测量温度带来了很大的困难; 另外, 能级的简并也增加了计

* 国家科委攀登计划, 国家教委博士点基金和国家教委跨世纪优秀人才基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 7 月 20 日

算各能级粒子数的复杂性。因此,要想用稀土离子配合物的激发光谱来测量温度,关键在于必须选择合适的样品和合适的跃迁来避免这两个困难。

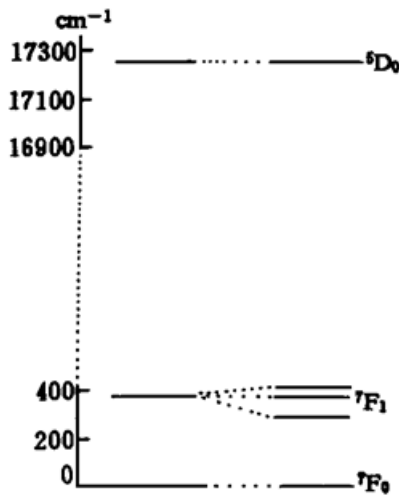


Fig. 1 Electronic level diagram of Eu^{3+} in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

作者选择 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末作为样品,用 Eu^{3+} 离子的 $\bar{F}_1 \rightarrow \bar{D}_0$ 跃迁的激发光谱来测量环境的温度,其原因包括:首先, \bar{F}_1 能级高于基态约 350 cm^{-1} , 因此在低温下也有较大的粒子数布居;其次,上能级 \bar{D}_0 的展宽极小,而且在任何情况下都不会分裂,同时 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体属于单斜晶系, \bar{F}_1 能级能够完全分裂成三个子能级,因而能级简并被完全解除,在计算粒子数布居时无需考虑各能级的权重因子;最后也是最重要的是,已经证明 Eu^{3+} 离子的 $\bar{F}_1 \rightarrow \bar{D}_0$ 跃迁主要是磁偶极跃迁,电偶极跃迁和电子振动跃迁对其跃迁截面的贡献是很小的^[7],因此这一跃迁的振子强度对温度是不敏感的^[8]。图 1 为 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 离子 $f-f$ 跃迁的电子能级图。

根据麦克斯韦-玻耳兹曼定律,在 \bar{F}_1 三个子能级上的粒子数 n_i 可以写为^[9]:

$$n_i = N_0 \exp(-E_i/kT) \quad (1)$$

式中 N_0 为基态 \bar{F}_0 上的粒子数, E_i 为能级 i 的能量,单位为 cm^{-1} (按能级由低到高 i 分别标为 1, 2, 3), k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度,单位为 K。

由于 Eu^{3+} 离子 \bar{D}_0 态的荧光寿命可以达到 ms 量级,如果采用 ns 量级的脉冲激光作为激发光源,则在激发的瞬间,自发辐射弛豫 A_{ji} 的影响完全可以忽略, (j 用来标记激发的上能级 \bar{D}_0 态,为了叙述的方便, j 用 0 标记)。另一方面,如果控制激光的功率,使激发到上能级 \bar{D}_0 态的粒子数远小于下能级的粒子数,则在激发的过程中,受激辐射的影响也可以忽略。第三,保持样品的尺寸充分小,使样品的自吸收也完全可以忽略。在满足这三个条件的情况下,激发光谱的积分强度可以写为:

$$I_{ij} \propto P(\nu) n_i B_{ij} \quad (2)$$

式中 $P(\nu)$ 为激光的功率, n_i 为激发脉冲到达之前下能级 i 上的粒子数, B_{ij} 为由能级 i 向能级 j 跃迁的爱因斯坦受激吸收系数。

因此一旦知道三个跃迁的 B_{ij} 的相对大小,扣除激光功率谱的影响之后就可以由激发光谱的积分强度来确定 n_i , 从而通过(1)式来确定温度。

B_{ij} 可以由这三个跃迁的自发辐射系数 A_{ji} 给出:

$$B_{ij} = A_{ji} \frac{c^3}{4h\nu^3} \quad (3)$$

值得说明的是,尽管这一关系是由爱因斯坦通过黑体辐射推导出来的,然而因为 A 和 B 系数只与原子(离子)的内部结构有关而与外部环境无关,所以爱因斯坦的理想化的情况并不是构成上式成立的必要条件。用光场与原子相互作用的半经典理论推导出来的电偶极辐射的 A 和 B 的关系与上式完全一致,因此该关系对磁偶极跃迁也应该完全成立^[10]。

三个自发辐射系数 A_{ji} 之间的相对大小可以通过测量由 \bar{D}_0 向 \bar{F}_1 自发辐射的荧光光谱谱线的积分强度来得出。但是由于实验记录的荧光光谱是真正的荧光光谱与单色仪狭缝函数的卷

积, 即:

$$I_{\text{exp}}(\nu) = \int I_{\text{real}}(\nu') G_{\text{slit}}(\nu' - \nu) d\nu' = I_{\text{real}}(\nu) * G_{\text{slit}}(\nu) \quad (4)$$

式中 $G_{\text{slit}}(\nu)$ 为单色仪的狭缝函数, “*”表示卷积。因此, 在一般情况下, 要求将实验记录的荧光光谱对单色仪狭缝函数解卷积, 才能得到真正的荧光光谱的积分强度。

3 实验和结果

实验使用一台脉冲的准分子激光器(Lambda Physik, Model EMG 201 MSC)泵浦的染料激光器(Lambda Physik, Model FL2002)作为激发光源, 染料激光脉冲的脉宽和光谱宽度(半高全宽)分别为 10 ns 和 0.18 cm^{-1} 。EuCl₃ · 6H₂O 的粉末放在内径为 1 mm 并且浸泡在液氮或者冰水混合物中的石英毛细管内, 其荧光由两个 $f/0.8$ 和 $f/3.5$ 的石英透镜收集并准直到一台光栅单色仪中, 记录激发光谱时, 单色仪的鼓轮置于 613 nm, 探测 Eu³⁺ 离子的 $\dot{D}_0 \rightarrow \bar{F}_2$ 跃迁的荧光。光电倍增管探测的信号经一台 Boxcar 数值平均器(EG & G, Model 162)处理后由计算机采样。数据文件用 PEAKFIT (Version 2.01) 峰值拟合软件作平滑和曲线拟合。利用 Boxcar 的时间分辨功能可以有效地降低噪声干扰, 提高信噪比^[11, 12]。

图 2 所示为在 77 K 和 273 K 下 Eu³⁺ 离子的 $\bar{F}_1 \rightarrow \dot{D}_0$ 跃迁的激发光谱, 激光功率谱 $P(\nu)$ 的影响已经被扣除。

为了得到三个跃迁的 B_{ij} 系数之比, 在 77 K 下激发样品的 $\bar{F}_0 \rightarrow \dot{D}_0$ 跃迁, 并记录其 $\dot{D}_0 \rightarrow \bar{F}_1$ 的荧光光谱, 以便得到三个跃迁的 A_{ji} 系数之比, 荧光光谱示于图 3(a)。由于它们共上能级, 因此, 其真正的荧光光谱线的积分强度之比就等于三个 A_{ji} 系数之比。

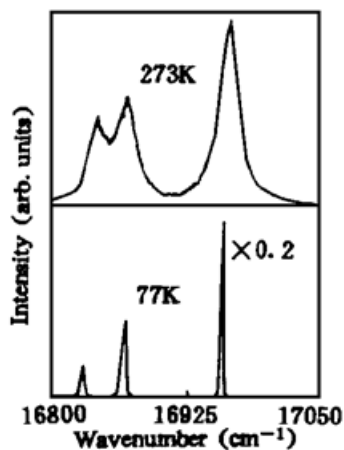


Fig. 2 Excitation spectra of $\bar{F}_1 \rightarrow \dot{D}_0$ of Eu³⁺ at 273 K and 77 K (the center frequencies of $\bar{F}_0 \rightarrow \dot{D}_0$ transition at 77 K and 273 K are 17258 cm^{-1} and 17265 cm^{-1} respectively)

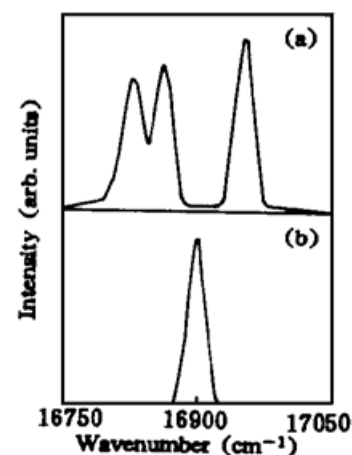


Fig. 3 (a) Experimental fluorescence spectrum of $\bar{F}_1 \rightarrow \dot{D}_0$ of Eu³⁺ at 77 K, the curve is smoothed; (b) The slit function of the monochromator

为了能够得到真正的荧光光谱, 还必须知道单色仪的狭缝函数。为此, 将单色仪的鼓轮固定在某一个位置, 如 16900 cm^{-1} , 入射狭缝和出射狭缝保持不变, 以激光作为入射光源, 并扫描激光的波长, 探测单色仪的输出信号。由于激光的光谱宽度非常窄(半高全宽为 0.18 cm^{-1}), 因此认为记录到的信号强度随激光波长(或频率)的关系即是单色仪的狭缝函数, 实验结果示于图 3(b)。它可以近似用一个高斯函数来拟合, 得到其光谱宽度为 21.66 cm^{-1} 。

从图 2 可以看出, 77 K 下 ${}^7F_1 - {}^5D_0$ 跃迁的三支谱线的线宽都很小, 远远小于单色仪狭缝函数的光谱宽度 21.66 cm^{-1} 。另一方面, 图 3(a) 中左边两个峰的频率差为 35.9 cm^{-1} , 可以近似算出, 第二支荧光谱线 ($j = 0 \rightarrow i = 2$) 对图 3(a) 中左边第一个峰值的贡献小于 0.5%, 同样, 第一支荧光谱线 ($j = 0 \rightarrow i = 1$) 对第二个峰贡献也小于 0.5%。因此这两支真正的荧光谱线对图 3(a) 中左边的两个峰值的交叉贡献可以忽略。所以根据(4)式, 可以认为实验记录的荧光光谱的峰值强度就是真正的荧光光谱的积分强度。从图 3(a) 可以得到 $A_{01} \cdot A_{02} \cdot A_{03} = 1.404 \cdot 1.163 \cdot 1$, 再由(3)式, 可以得到 $B_{10} \cdot B_{20} \cdot B_{30} = 1.373 \cdot 1.15556 \cdot 1$ 。这样通过选择适当的单色仪狭缝函数的光谱宽度, 巧妙地避免了解卷积的麻烦, 直接由实验记录的荧光光谱线的峰值强度之比得到了三个跃迁的自发辐射系数之比。

由于 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 跃迁的振子强度对温度不敏感, 可以认为在 273 K 下, 三个 B 系数之比近似与 77 K 下的相等。(实际上, 作者计算了激发光谱中三条谱线的积分强度与三个能级的按麦克斯韦-玻耳兹曼定律分布的粒子数之比, 反推 273 K 下的三个 B 系数之比, 发现与 77 K 下的相比, 基本上没有什么变化。)

由于 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的粉末具有微晶结构, Eu^{3+} 离子 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 跃迁的光谱展宽在低温下主要是均匀增宽, 所以激发光谱谱线的线型可以用洛仑兹函数来拟合, 非归一化的洛仑兹函数可以写为:

$$I = \frac{I_0}{1 + \left[\frac{\nu - \nu_0}{W} \right]^2} \quad (5)$$

式中 I_0 为峰值, ν_0 为中心频率, W 为宽度(半高全宽), 其积分值为:

$$I_{\text{int.}} = \frac{\pi}{2} I_0 W \quad (6)$$

计算出谱线的积分强度之后, 再扣除 B 因子的影响, 便可以得到在 7F_1 三个子能级上的粒子数布居, 图 4 所示为两个温度下粒子数与能级的能量的关系, 用指数函数拟合得出在液氮和冰水混合物中, 所测的样品温度分别为 76.7 K 和 272.6 K, 与已知的 77 K 和 273 K 的相对误差分别为 0.39% 和 0.15%。

用这一技术也测量了其它的一些温度点(88 K 下, 样品是放在一个由液氮冷却的可控温的样品架上, 288 K ~ 353 K 下, 样品浸泡在水中)。其中 288 K 至 353 K 下的激发光谱示于图 5, 所有温度测量的结果和用其它方法测量的结果的对比如表 1 中。

Table 1. A comparison of temperatures measured with excitation spectra and of those measured with other techniques at various temperatures

T_a (K)	measured technique	T_b (K)	relative error
77	known	76.7	0.39%
88	thermocouple	87.8	0.23%
273	known	272.6	0.15%
288	thermometer	289.6	0.55%
316	thermometer	328.6	3.98%
333	thermometer	347	4.20%
353	thermometer	393.2	11.39%

T_a : Temperature measured with other technique; T_b : Temperature measured with excitation spectra.

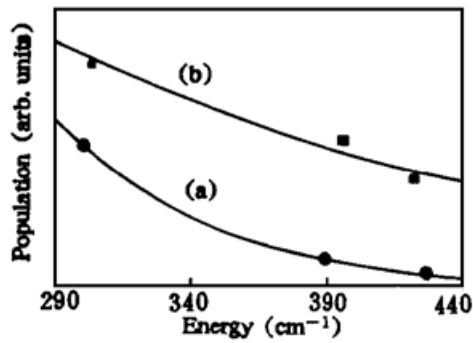


Fig. 4 The relationship of populations of three sub-levels of \bar{F}_1 with their energies at various temperatures. (a) at 77 K; (b) at 273 K. The solid lines represent the fitted results with single exponential function

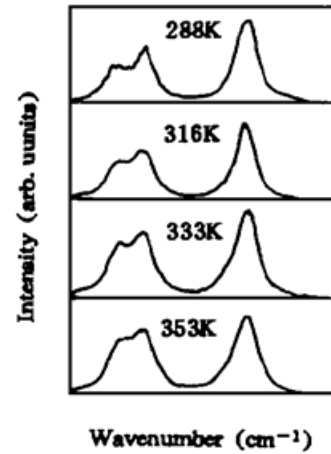


Fig. 5 Excitation spectra of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at four different temperatures. It can be found that the overlap of two left peaks becomes increasingly significant

4 讨 论

该测量技术的误差来源主要包括：激光的功率波动和 Boxcar 的零点漂移。前者造成大的噪声干扰，后者则会在用 PEAKFIT 软件进行曲线拟合时带来误差从而影响积分强度的计算。

高温下大的测量误差主要来源于光谱线的重叠，从图 5 可以看到，在低频端的两个峰从 288 K 到 353 K，重叠得愈来愈厉害。另外，电子能级的非均匀增宽也使得在高温时不能再纯粹用洛仑兹函数很好地拟合实验曲线，也是造成误差的一个重要原因。当温度大于 330 K 时，测量的相对误差大于 4%。

这一技术所能探测的低温极限由激发光源的线宽和光谱线的线宽以及下能级的粒子数布居决定。对于本实验系统，染料激光的光谱宽度可以通过在激光腔内加入标准具来压缩至 0.04 cm^{-1} ，这一线宽远远小于所测的光谱线的宽度，所以，激光的线宽不会成为严重的问题。在 \bar{F}_1 三个子能级上的粒子数布居直接影响到荧光信号的强度，而本探测系统的灵敏度还可以提高一千倍，由于在 40 K 下， \bar{F}_1 中间的子能级 ($i = 2$) 上的粒子数为 77 K 下的千分之一，所以估计用本系统可以探测的低温极限为 40 K。

如果采用功率波动小的纳秒脉冲激光并仔细校正 Boxcar 的零点，测量的灵敏度还可以进一步提高。通过选择合适的稀土离子配合物和合适的磁偶极跃迁，并且进一步压缩激光的线宽，可测的温度范围还可以进一步扩展。这方面的工作正在进行之中。

结 论 本文从理论和实验上证明能够利用激发光谱来测量温度。通过选择 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末作为样品，选择稀土 Eu^{3+} 离子 $\bar{F}_1 \rightarrow \bar{D}_0$ 的磁偶极跃迁作为探针，可精确地测量低于 300 K 的温度。用激发光谱测量温度不仅具有原理简单、相关的物理参数少、因而测量误差极小的优点，而且还可以通过选择其它的稀土离子配合物和合适的磁偶极跃迁，在高的测量精度下进一步扩展可测的温度范围。由于这一光谱学的技术可以对温度实现无接触甚至是远距离的测量，因此有可能用于某些特殊环境，如有毒或有放射线的环境的温度测量。

感谢曾学然在实验中给予的帮助和余卫龙的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] B. Yip, P. M. Danehy, R. K. Hanson, Degenerate four-wave mixing temperature measurement in a flame. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(10) : 751~ 753
- [2] M. Lefebvre, M. Pealat, J. Strempel, Single-shot time-domain coherent anti-Stokes Raman scattering: application to temperature and velocity measurements in supersonic flows. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(24) : 1806~ 1808
- [3] Shawn P. Heneghan, Marlin D. Vangsness, John C. Pan, Simple determination of the width of the slit function in single-shot coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(4) : 2692 ~ 2693
- [4] L. J. Dowell, G. T. Gillies, Errors caused by baseline offset and noise in the estimation of exponential lifetimes. *Rev. Scient. Instrum.*, 1991, **62**(1) : 242~ 243
- [5] Roy J. Hartfield, Jr., Steven D. Hollo, James C. McDaniel, Planar temperature measurement in compressible flows using laser-induced iodine fluorescence. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(2) : 106~ 108
- [6] G. H. Dieke, L. A. Hall, Fluorescent lifetimes of rare earth salts and ruby. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**(2) : 465~ 467
- [7] E. Nieboer, C. K. Jorgensen, R. D. Peacock *et al.*, *Structure and Banding*, 22, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975, pp. 83
- [8] R. D. Peacock, Spectral intensities of the trivalent lanthanides, part 2, An assessment of the vibronic contribution. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, II, 1972, **68**(590) part 1 : 169~ 173
- [9] H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover *et al.*, *Statistical Mechanics and Dynamics*, John Wiley & Sons Inc. New York. London. Sydney, 1964, pp. 86
- [10] A. 科尼, 原子光谱学和激光光谱学. 北京, 科学出版社, 1984 : 224~ 237
- [11] J. Y. Zhou, R. H. Li, D. J. Zhou *et al.*, Probing the microstructures of trivalent rare earth compounds with time-resolved two-center cooperative vibronic spectroscopy. *Spectrochim. Acta (A)*, 1995, **51**(14) : 2511~ 2516
- [12] 李润华, 周达君, 周建英等, 稀土离子光谱探针技术研究——稀土离子与环境配体耦合边带的观测. 光学学报, 1996, **16**(1) : 59~ 62

Temperature Measurement with Excitation Spectra of Trivalent Rare Earth Europium Ion

Li Runhua Zhou Jianying Meng Jianxin Luo Qi Zhou Dajun

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 20 July 1996)

Abstract The possibility of temperature measurement with excitation spectra is studied theoretically and demonstrated experimentally. By choosing $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ powder as sample and choosing $\bar{F}_1 \rightarrow \bar{D}_0$ magnetic dipole transition of trivalent rare earth europium ion, temperature of the sample is determined with excitation spectra. Measured errors less than 0.6% for temperature below 290 K. The suitable temperature range that can be measured with this experiment setup and sample is from 40 K to 330 K. Further work on improving measurement accuracy and on extending temperature range is suggested.

Key words temperature measurement, excitation spectra, spectral temperature measurement technique.