

УДК 537.566:621.375.826

СПЕКТРЫ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИОНИЗАЦИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ LaO В ПЛАМЕНИ

А. А. Горбатенко, В. И. Бекетов, Р. Д. Воронина, О. Р. Любомирова, Е. И. Ревина

(кафедра лазерной химии)

Изучены спектры ионизации и люминесценции молекулы монооксида лантана в пламени природный газ – воздух при одноступенчатом лазерном возбуждении. Показано, что отношение величин ионизационного и флуоресцентного сигналов существенно зависит от положения зоны возбуждения в пламени. Рекомендованы возможные области применения методов лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной и флуоресцентной спектроскопии.

Метод лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени позволяет определять элементы в виде молекул монооксидов [1]. Он позволяет достичь таких же пределов обнаружения трудноатомизируемых элементов, как при использовании их атомов, но в значительно более мягких условиях. Систематическое исследование механизмов и путей ионизации молекул в пламенах было проведено нами для молекул монооксидов РЗЭ [2]. Было показано, что механизм ионизации возбужденных молекул носит в основном столкновительный характер. Однако неясно, какая доля возбужденных молекул превращается в ионы.

Нами было впервые предложено [3] использовать для возбуждения молекул в пламени двухступенчатые схемы, в которых второй квант лазерного излучения переводит молекулу непосредственно в потенциал ионизации. Однако увеличение аналитического сигнала, полученное для таких схем, было невелико по сравнению с двухступенчатым возбуждением атомов. Весьма вероятно, что при лазерном возбуждении молекулы оптический распад возбужденного состояния (флуоресценция) преобладает над процессом ионизации. В этом случае изучение спектров флуоресценции простых молекул позволит, во-первых, изучить пути диссипации энергии возбуждения в молеку-

ле, во-вторых, выявить все состояния, участвующие в процессе релаксации, а также использовать их для возбуждения, и, в-третьих, там, где это целесообразно, детектировать молекулы флуоресцентным или ионизационным методом.

Целью настоящей работы состояла в изучении спектров лазерно-индуцированной ионизации и флуоресценции молекул монооксидов РЗЭ в пламени.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и методика получения ионизационных сигналов детально описаны ранее [3]. Для регистрации спектров испускания и флуоресценции в лазерный спектрометр был дополнительно включен эмиссионный канал детектирования, включающий в себя монохроматор МУМ-2 (рабочий диапазон длин волн 200–800 нм, обратная линейная дисперсия 3 нм/мм, ширина щелей до 0,05мм), ФЭУ-79 (аналоговый режим, напряжение 800 В от блока высоковольтного стабилизатора БВ-2-2). Растворы, содержащие 20 мкг/мл La или 20 мкг/мл Y, распыляли в пламя природный газ – воздух. Использовали лазер на красителе (ЛК) кумарин-540А (энергия импульса 0,58 мДж, диапазон перестройки длин волн 535–570 нм).

Результаты и обсуждение

С целью сравнения и выбора наиболее интенсивных полос в пламени были зарегистрированы спектры испускания молекул в диапазонах длин волн: 535–570 нм (переход $X^2S^+ @ B^2S^+$) и 460–490 нм (переход $X^2S^+ @ B^2S^+$) для LaO и YO соответственно. Полученные спектры представлены на рис. 1, где показано, что интенсивность полос в спектре монооксида лантана на порядок выше, чем в спектре монооксида иттрия. Поэтому в дальнейшем обсуждаются только результаты, полученные для лантана.

При возбуждении лазерным излучением перехода $X^2S^+ @ B^2S^+$ в молекуле LaO были зарегистрированы ионизационный и флуоресцентный спектры, представленные на рис. 2. Спектр флуоресценции регистрировали при различных фиксированных длинах волн возбуждающего лазерного излучения. Максимальный сигнал в полученном ионизационном спектре соответствует длине волны 561 нм (полоса 0-0-перехода $X^2S^+ @ B^2S^+$), для этой же полосы наблюдается максимальный флуоресцентный сигнал. Очевидно также соответствие спектра флуоресценции и испускания LaO. Следует отметить, что при различных длинах волн возбуждающего лазерного излучения вид спектра флуоресценции (расположение и число полос, а также их относительная интенсивность) не менялся. Однако максимальная величина флуоресцентного сигнала зарегистрирована при настройке возбуждающего лазерного излучения на полосу 0-0-перехода $X^2S^+ @ B^2S^+$ (561 нм). С учетом этого факта для возбуждения флуоресценции LaO выбрана длина волны 561 нм.

Неизменность вида спектра флуоресценции свидетельствует о наличии в пламени локального термодинамического равновесия. В этом случае за время действия лазер-

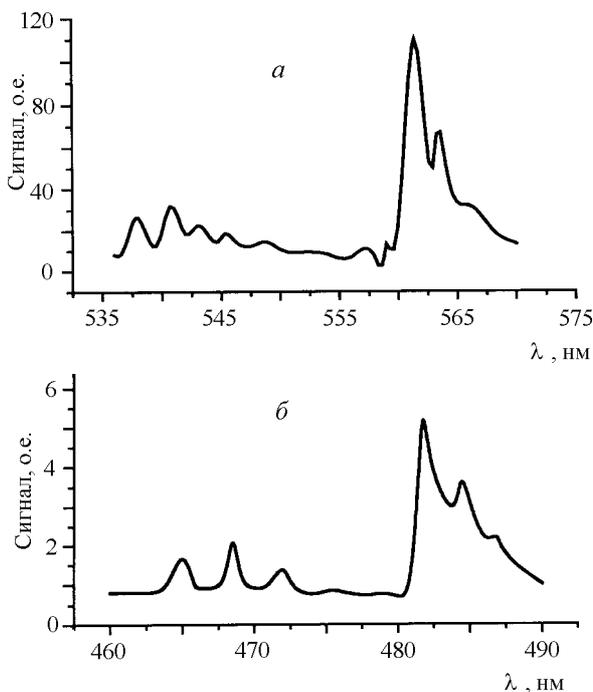


Рис. 1. Спектры испускания: а – LaO, б – YO

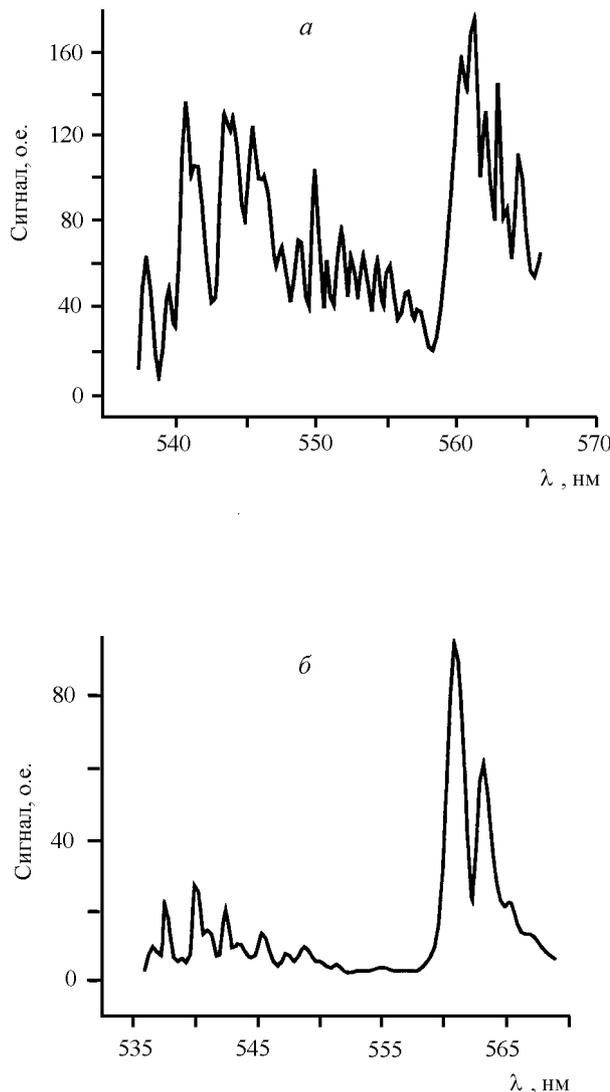


Рис. 2. Спектры: а – ионизации, б – флуоресценции LaO

ного импульса происходит перераспределение населенностей колебательных уровней возбужденного электронного состояния, при этом населяются колебательные уровни с большей энергией. Именно поэтому в спектре флуоресценции наблюдается антистоксовая компонента.

Рассмотрение структуры энергетических уровней молекулы LaO показывает, что между основным (X^2S^+) и возбужденным (B^2S^+) электронными состояниями молекулы имеются еще два промежуточных состояния (A^2P_r и A^2D_r). В процессе установления локального термодинамического равновесия должно происходить заселение этих состояний из возбужденного состояния (переходы $B^2S^+ @ A^2P_r$ и $A^2P_r @ A^2D_r$). К сожалению, длины волн этих переходов (порядка 1800 – 2000 нм) лежат в ИК области, что не позволило их зарегистрировать. Возможно также испускание при переходе молекулы из состояния A^2P_r в основное (переход $A^2D_r @ X^2S^+$ запрещен правилами отбора) с длиной волны порядка 800 нм, что также

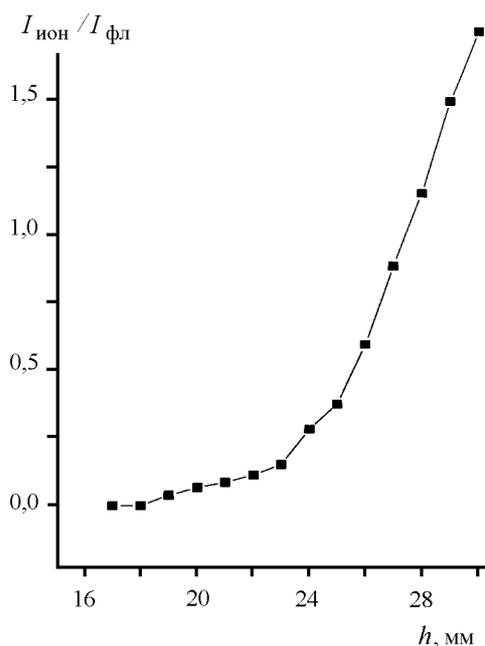


Рис. 3. Зависимость отношения ионизационного и флуоресцентного сигналов от высоты лазерного луча над срезом горелки

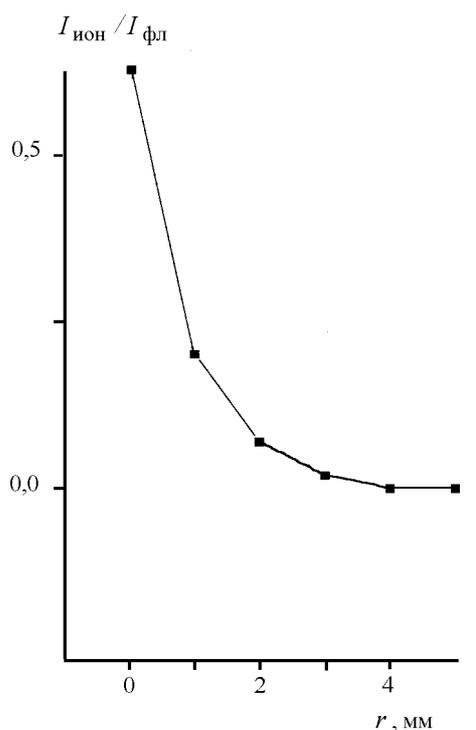


Рис. 4. Зависимость отношения ионизационного и флуоресцентного сигналов от расстояния лазерного луча до вертикальной оси пламени

не может быть зарегистрировано с помощью данной экспериментальной установки.

Следующим шагом стало изучение зависимости отношения величин ионизационного ($I_{\text{ион}}$) и флуоресцентного ($I_{\text{фл}}$) сигналов при лазерном возбуждении молекулы

LaO от высоты зоны возбуждения в пламени. Для этого излучение ЛК настроили на длину волны 561 нм и регистрировали ионизационный сигнал, а также резонансную флуоресценцию (на той же длине волны 561 нм). Изменяя высоту лазерного луча по вертикальной координате пламени от 30 мм над срезом горелки (непосредственно под катодом) до 8 мм (над реакционной зоной пламени), получили зависимость, показанную на рис. 3. Следует отметить, что при высоте лазерного луча над срезом горелки менее 18 мм ионизационный сигнал не наблюдали вообще. Это связано, очевидно, с падением напряженности поля катода до величины, близкой к нулевой [4]. На следующем этапе была получена зависимость отношения величин ионизационного и флуоресцентного сигналов от расстояния лазерного луча до вертикальной оси пламени. Для этого перемещали лазерный луч по горизонтальной координате от 0 мм (вертикальная ось пламени) до 5 мм (внешний край пламени). Полученная зависимость представлена на рис. 4 для высоты лазерного луча над срезом горелки, равной 26 мм. Аналогичные зависимости наблюдаются и при других высотах лазерного луча. Как и при вертикальном перемещении, на расстоянии 3 мм от оси пламени ионизационный сигнал исчезал практически полностью, что также связано с отсутствием в этой области электрического поля катода.

Как следует из полученных результатов, ионизационный сигнал более критично зависит от геометрии возбуждающего лазерного луча и катода в пламени, в этом отношении определенное преимущество имеет флуоресцентный сигнал. Однако отношение сигнал/шум для ионизационного сигнала почти на порядок лучше, чем для флуоресцентного. Следовательно, для целей анализа более подходят ионизационный метод (при условии оптимального взаимного расположения катода и лазерного луча в пламени). Однако для целей диагностики (например, изучение распределения молекул по объему пламени) следует рекомендовать флуоресцентный метод как более универсальный.

Настоящая работа поддержана РФФИ
(проект № 99-03-32762)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzyakov Yu.Ya., Zorov N.B., Gorbatenko A.A., Beketov V.I.* // AIP Conf.Proc. 1995. **329**. P. 535.
2. *Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кузяков Ю.Я., Ревина Е.И.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 257
3. *Gorbatenko A.A., Voronina R.D., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya., Revina E.I.* // Mend. Comm. 1998. № 2. P. 45.
4. *Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кудряшов С.И., Кузяков Ю.Я.* // Оптика и спектроскопия. 1992. **72**. С. 1352

Поступила в редакцию 25.01.00