

УДК 537.566:621.375.826

ИОНИЗАЦИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ LaO В ПЛАМЕНИ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

(кафедра лазерной химии; e-mail: gorby@laser.chem.msu.ru)

Изучены ионизационный и флуоресцентный спектры молекулы монооксида лантана в пламени природный газ–воздух при двухступенчатом лазерном возбуждении. Показано, что не наблюдается флуоресценции из состояний, энергия которых близка к потенциалу ионизации. Изучена зависимость отношения величин ионизационного и флуоресцентного сигналов при двухступенчатом возбуждении от положения зоны детектирования в пламени.

В методе лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени используют в качестве аналитической формы определяемого элемента его молекулярные соединения [1]. Этот метод позволяет определять трудноатомизируемые элементы в традиционных для аналитической химии атомизаторах – низкотемпературных пламенах. Для увеличения селективности и отношения сигнал/шум предложено использовать для возбуждения молекул в пламени двухступенчатые схемы [2]. Изучены механизм и возможные пути ионизации молекул моно-

оксидов РЗЭ в пламенах [3]. С целью изучения путей диссипации энергии возбуждения в молекуле исследованы спектры флуоресценции LaO в пламени при одноступенчатом лазерном возбуждении [4]. При этом в силу как фундаментальных ограничений одноступенчатой схемы (недостаточная величина энергии возбуждения), так и за счет инструментальных характеристик спектрометра (ограниченный диапазон длин волн) полученная информация не позволяет выявить все состояния, участвующие в процессе релаксации возбужденной молекулы.

Использование двухступенчатого возбуждения позволяет частично преодолеть эти ограничения.

Целью настоящей работы является изучение спектров лазерно-индуцированной ионизации и флуоресценции молекул монооксида лантана в пламени при двухступенчатом лазерном возбуждении.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и методика получения ионизационных и флуоресцентных сигналов описаны ранее [2, 4].

Растворы, содержащие 20 мкг/мл лантана, распыляли в пламя природный газ–воздух. Использовали лазеры на красителях (ЛК) кумарин-540 А (энергия импульса 0,58 мДж, диапазон перестройки длин волн 535–570 нм) и кумарин-47 (энергия импульса 0,64 мДж, диапазон перестройки длин волн 440–470 нм).

Результаты и обсуждение

При двухступенчатом возбуждении молекулы LaO до общей энергии, соответствующей потенциалу ионизации, с помощью излучения обоих ЛК с длинами волн $\lambda_1 = 561$ нм и $\lambda_2 = 448$ нм, подробно описанном ранее [2], зарегистрирован флуоресцентный спектр LaO. Ионизационный спектр регистрировали при фиксированной длине волны первого ЛК (561 нм), перестраивая длину волны второго ЛК в диапазоне 440–470 нм. Для оценки возможных диапазонов длин волн, в которых может наблюдаться испускание молекул, рассмотрены структуры энергетических уровней молекулы LaO [5]. Выше основного состояния ($X^2\Sigma^+$) имеется несколько возбужденных электронных состояний молекулы $A^2\Delta_r$, $A^2\Pi_r$, $V^2\Sigma^+$, $C^2\Pi_r$, $D(^2\Sigma)$ и $F(^2\Sigma)$, энергия которых меньше потенциала ионизации. Состояния перечислены в порядке возрастания их энергии, причем для последних двух состояний надежные данные по молекулярным постоянным отсутствуют. В процессе установления локального термодинамического равновесия должно происходить заселение более низколежащих состояний, включая основное, из более высоко-возбужденных состояний $D(^2\Sigma)$ и $F(^2\Sigma)$ как за счет столкновительной дезактивации, так и за счет оптических переходов. Правилами отбора запрещены переходы из Σ -состояния в Δ -состояние и наоборот, такие переходы не будут наблюдаться в спектре флуоресценции. Переходы из одного состояния в другое ($F(^2\Sigma)$ в $C^2\Pi_r$ и $V^2\Sigma^+$; $D(^2\Sigma)$ в $C^2\Pi_r$ и $V^2\Sigma^+$; $C^2\Pi_r$ в $A^2\Pi_r$ и $V^2\Sigma^+$; $V^2\Sigma^+$ в $A^2\Pi_r$; $A^2\Pi_r$ в $A^2\Delta_r$), длины волн которых находятся в ИК-диапазоне, не могут быть зарегистрированы с помощью данной экспериментальной установки. Поскольку энергии состояний $D(^2\Sigma)$ и $F(^2\Sigma)$ близки, а их симметрия одинакова, то в дальнейшем будем иметь в виду, что переходы из состояний $D(^2\Sigma)$ и $F(^2\Sigma)$ будут наблюдаться в одних и тех же диапазонах длин волн. С помощью имеющейся экспериментальной установки можно наблюдать спектры флуоресценции, соответствующие переходам $F(^2\Sigma) \rightarrow A^2\Pi_r$

(660–680 нм), $F(^2\Sigma) \rightarrow X^2\Sigma^+$ (350–370 нм), $C^2\Pi_r \rightarrow A^2\Delta_r$ (660–680 нм), $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ (440–470 нм) и $V^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ (535–570 нм). Последний переход наблюдали в работе, посвященной одноступенчатому лазерному возбуждению молекулы LaO [4].

Полученные спектры флуоресценции LaO представлены на рис. 1. Ионизационные спектры были подробно рассмотрены ранее [2] и здесь не приведены. Спектр флуоресценции содержит несколько групп полос в спектральных диапазонах 440–470, 535–570 и 660–670 нм. На рис. 1 не показаны полосы в диапазоне 535–570 нм, поскольку в этой области спектр имеет такой же вид, как при одноступенчатом возбуждении [4].

Группа полос в области 440–470 нм соответствует переходу между электронно-колебательными состояниями $C^2\Pi_r$ и $X^2\Sigma^+$. Можно выделить полосы, соответствующие переходам между отдельными колебательными уровнями этих состояний. Как следует из рис. 1, группа полос в области 660–670 нм имеет значительно меньшую интенсивность, полосы плохо разрешены, что затрудняет их отнесение. Как видно из предыдущего рассмотрения, эта группа слабых полос может быть отнесена либо к переходу $F(^2\Sigma) \rightarrow A^2\Pi_r$, либо к переходу $C^2\Pi_r \rightarrow A^2\Delta_r$. Поскольку достоверные молекулярные постоянные для состояния $F(^2\Sigma)$ отсутствуют, более точное отнесение невозможно.

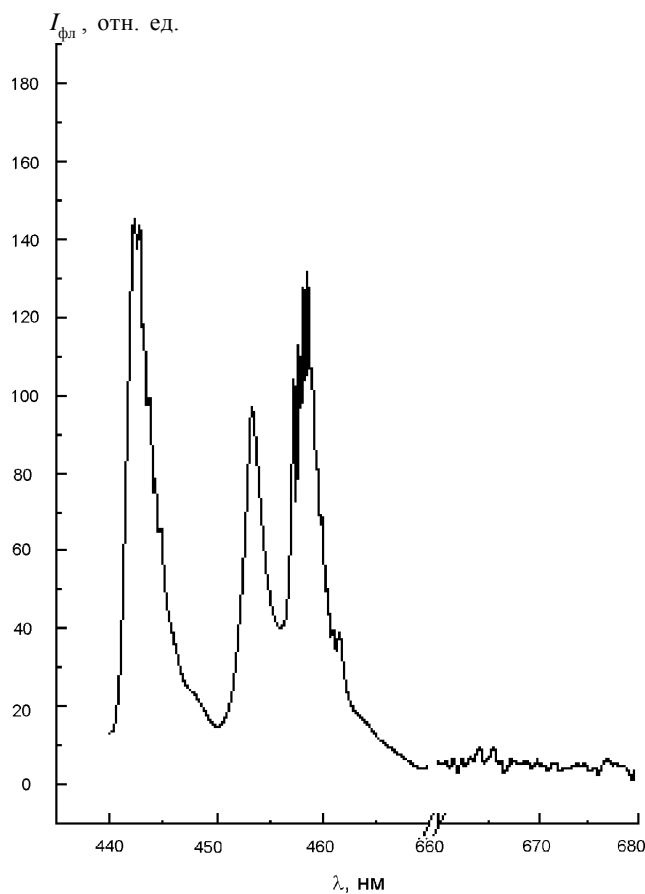


Рис. 1. Спектр флуоресценции LaO (см. пояснения в тексте)

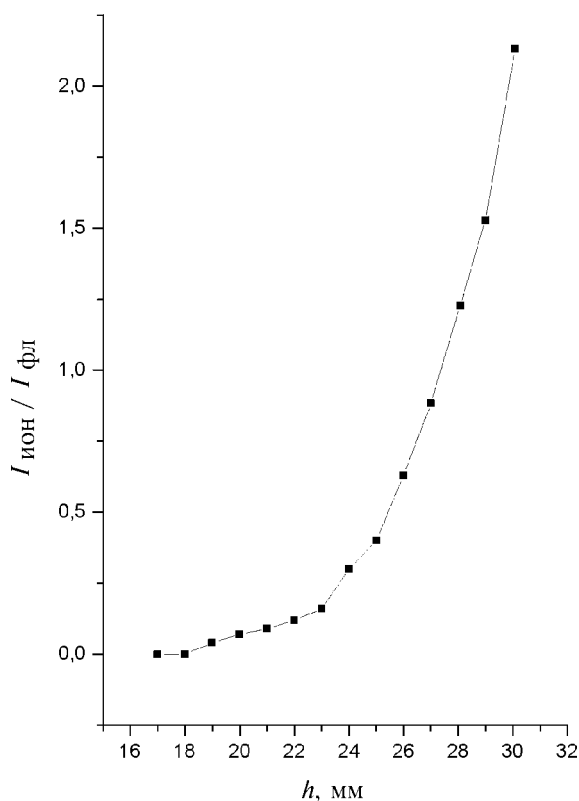


Рис. 2. Зависимость отношения ионизационного и флуоресцентного сигналов от высоты лазерного луча над срезом горелки

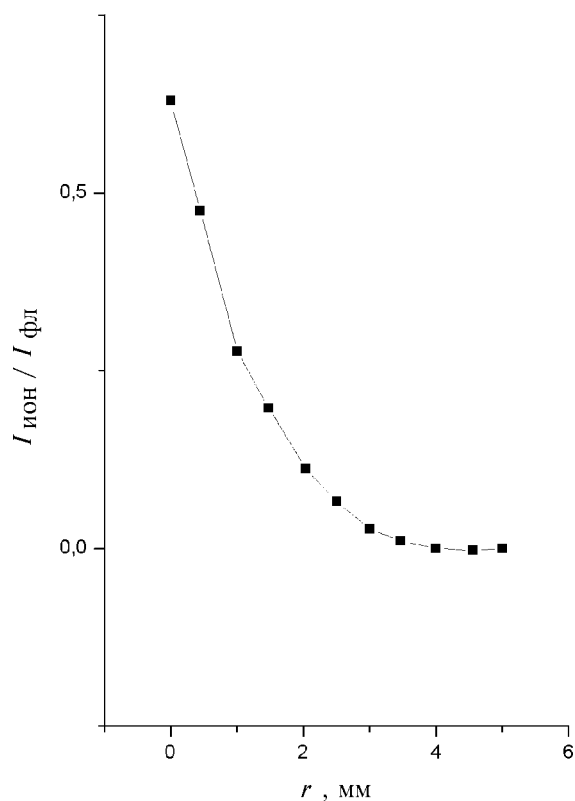


Рис. 3. Зависимость отношения ионизационного и флуоресцентного сигналов от расстояния лазерного луча до вертикальной оси пламени

Интересным фактом является отсутствие полос в спектральном диапазоне 350–370 нм, соответствующих переходу $F(^2\Sigma) \rightarrow X^2\Sigma^+$ (или $D(^2\Sigma) \rightarrow X^2\Sigma^+$), что может иметь две причины. Одна из них заключается в том, что при двухступенчатом возбуждении, когда суммарная энергия двух фотонов равна потенциалу ионизации молекулы, не происходит заселения состояний $F(^2\Sigma)$ и $D(^2\Sigma)$, а возбужденная молекула немедленно ионизируется. При этом флуоресценция из состояний $C^2\Pi_r$ и $B^2\Sigma^+$ происходит за счет их населенности на первом этапе возбуждения, и флуоресценцию в области 660 нм следует отнести к переходу $C^2\Pi_r \rightarrow A^2\Delta_r$. Косвенным подтверждением такого предположения является тот факт, что спектр флуоресценции в диапазонах 440–470 и 535–570 имеет один и тот же вид как при одноступенчатом, так и при двухступенчатом возбуждении.

Другое объяснение предполагает, что после возбуждения часть молекул все же переходит в состояния $F(^2\Sigma)$ и $D(^2\Sigma)$, после чего происходит распад этого состояния за счет столкновительной ионизации, а также столкновительной дезактивации и флуоресценции. Поскольку процесс возбуждения проводится в пламени, то эффективность первых двух процессов должна быть очень велика, тем более что сечение этих процессов увеличивается с ростом энергии возбужденного состояния. В таком случае часть молекул из состояний $F(^2\Sigma)$ и $D(^2\Sigma)$ ионизируется, а

часть переходит в более низколежащие за счет соударений. При этом флуоресценция из состояний $F(^2\Sigma)$ и $D(^2\Sigma)$ также не наблюдается. Следовательно, группа полос при 660 нм может быть и в этом случае отнесена к переходу $C^2\Pi_r \rightarrow A^2\Delta_r$.

Как и в случае одноступенчатого возбуждения молекулы LaO, были изучены зависимости отношения величин ионизационного ($I_{\text{ион}}$) и флуоресцентного ($I_{\text{фл}}$) сигналов при лазерном возбуждении молекулы LaO от высоты зоны возбуждения и от расстояния лазерного луча до вертикальной оси пламени. Для этого излучение первого ЛК настроили на длину волны 561 нм, второго – на длину волны 448 нм, а затем регистрировали ионизационный сигнал, а также резонансную флуоресценцию (на длине волны 561 нм).

Методика измерений отношений сигналов по сравнению с одноступенчатым возбуждением не изменилась [4]. Высоту лазерного луча изменяли от 8 до 30 мм над срезом горелки (рис. 2), расстояние от вертикальной оси пламени меняли от 0 до 5 мм при фиксированной высоте 22 мм (рис. 3). Следует отметить, что отношение сигналов в случае двухступенчатого возбуждения несколько изменяется в пользу ионизационного (это связано, очевидно, с усилением ионизационного сигнала за счет второй ступени возбуждения). Однако общий вид зависимостей сохраняется.

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. *Gorbatenko A.A., Voronina R.D., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya., Revina E.I.* // Mend. Comm. 1998. P. 45.
3. *Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кузяков Ю.Я., Ревина Е.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 257.
4. *Горбатенко А.А., Бекетов В.И., Воронина Р.Д., Любомирова О.Р., Ревина Е.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 42.
5. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. М., 1984. С. 370.

Поступила в редакцию 20.11.01