

УДК 537.566:621.375.826

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ МОНООКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАМЕНИ

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

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

С помощью лазерного возбуждения зарегистрированы ионизационные и флуоресцентные спектры молекул монооксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в пламени природный газ - воздух. Показано, что для молекул монооксида скандия преобладает столкновительная ионизация, а для монооксида иттрия имеет место вклад фотоионизации.

Предложенный нами метод лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени позволяет использовать молекулы монооксидов РЗЭ в качестве аналитической формы [1]. Для ионизации молекул LaO нами было предложено использовать двухступенчатые схемы, в которых излучение на первой ступени переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, а излучение на второй ступени возбуждает ее до потенциала ионизации, что позволяет получить усиление ионизационного сигнала по сравнению с одноступенчатым возбуждением [2]. Изучение механизма ионизации молекулярных частиц является важным этапом на пути выбора оптимальных схем возбуждения.

Целью настоящей работы является изучение спектров лазерно-индуцированной ионизации и флуоресценции молекул монооксидов редкоземельных элементов в пламени и определение механизмов ионизации этих молекул.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и методика получения ионизационных и флуоресцентных сигналов описаны ранее [3]. Растворы, содержащие 20 мкг/мл одного из исследуемых

элементов (европий, иттрий, диспрозий или скандий), распыляли в пламя природный газ-воздух. Использовали лазеры на красителях (ЛК) кумарин-540А (энергия импульса 0,58 мДж, диапазон перестройки длин волн 535–570 нм), кумарин-47 (энергия импульса 0,64 мДж, диапазон перестройки длин волн 440–470 нм), родамин-6Ж (энергия импульса 0,76 мДж, диапазон перестройки длин волн 567–603 нм) и родамин-С (энергия импульса 0,56 мДж, диапазон перестройки длин волн 590–625 нм). Для ослабления лазерного излучения применяли нейтральные светофильтры с известными коэффициентами пропускания.

Результаты и обсуждение

При одноступенчатом лазерном возбуждении зарегистрированы ионизационные спектры молекул монооксидов изучаемых РЗЭ в диапазонах длин волн 440–470 и 535–625 нм. В литературе имеются данные для уровней энергии и переходов для иттрия [4], для остальных трех элементов сведения отсутствуют.

Иттрий. На рис. 1 приведен ионизационный спектр, полученный при распылении в пламя раствора соли иттрия. Спектр содержит ряд молекулярных полос, длины

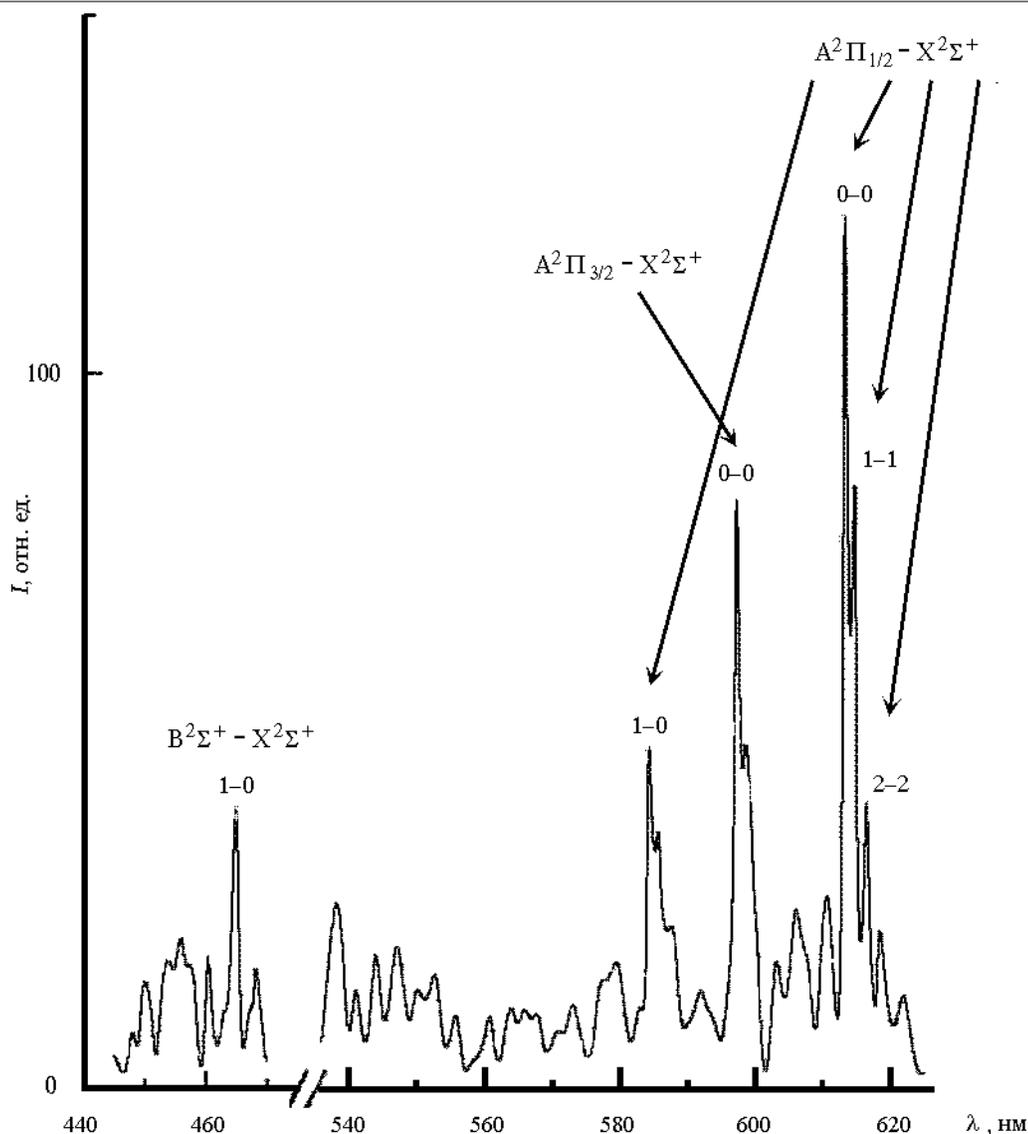


Рис. 1. Ионизационный спектр монооксида иттрия (см. пояснения в тексте)

волн кантов которых позволяют отнести их к переходам $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ в молекуле YO (см. обозначения на рис. 1). Максимальный ионизационный сигнал в полученном спектре наблюдается при длине волны, равной 613,2 нм (полоса 0-0 перехода $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_{1/2}$). Проведены эксперименты по двухступенчатому возбуждению молекулы YO с использованием различных схем. Первый ЛК настраивали на длину волны 613,2 нм. Излучение второго ЛК перестраивали в диапазонах длин волн 440–470, 535–570 и 567–603 нм. При этом в отличие от монооксида лантана использование излучения не привело к появлению новых полос в спектре. Затем излучение первого ЛК настраивали на длину волны 465,0 нм, что соответствует полосе 1-0 перехода $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$.

Излучение второго ЛК перестраивали в диапазонах длин волн 535–570, 567–603 и 590–625 нм. При этом также не было зафиксировано появления новых полос в спектре. По-видимому, отсутствие усиления в двухступенчатой схеме свидетельствует об отсутствии энергетических уров-

ней YO в диапазоне суммарной энергии возбуждения 4,1–4,9 эВ. Другим возможным объяснением отсутствия эффекта усиления может быть уширение энергетических уровней молекулы в пламени с образованием квазиконтинуума. В отличие от LaO, молекулу которого возбуждали до энергии, равной потенциалу ионизации, разность максимальной энергии возбужденного на первой ступени состояния (2,7 эВ) и потенциала ионизации (6,03 эВ) молекулы YO составляет величину порядка 3,3 эВ, что соответствует длине волны 375 нм, вне диапазона генерации используемого лазера на красителе.

При возбуждении молекулы YO с помощью излучения ЛК с длиной волны 465,0 нм зарегистрирован спектр флуоресценции (рис. 2). Общий вид полученного спектра напоминает спектр молекулярной ионизации (рис. 1), однако относительная интенсивность полос различается. Так, полоса 0-0 перехода $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$ в спектре флуоресценции имеет большую интенсивность, чем полоса 0-0 перехода $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$, тогда как в ионизационном

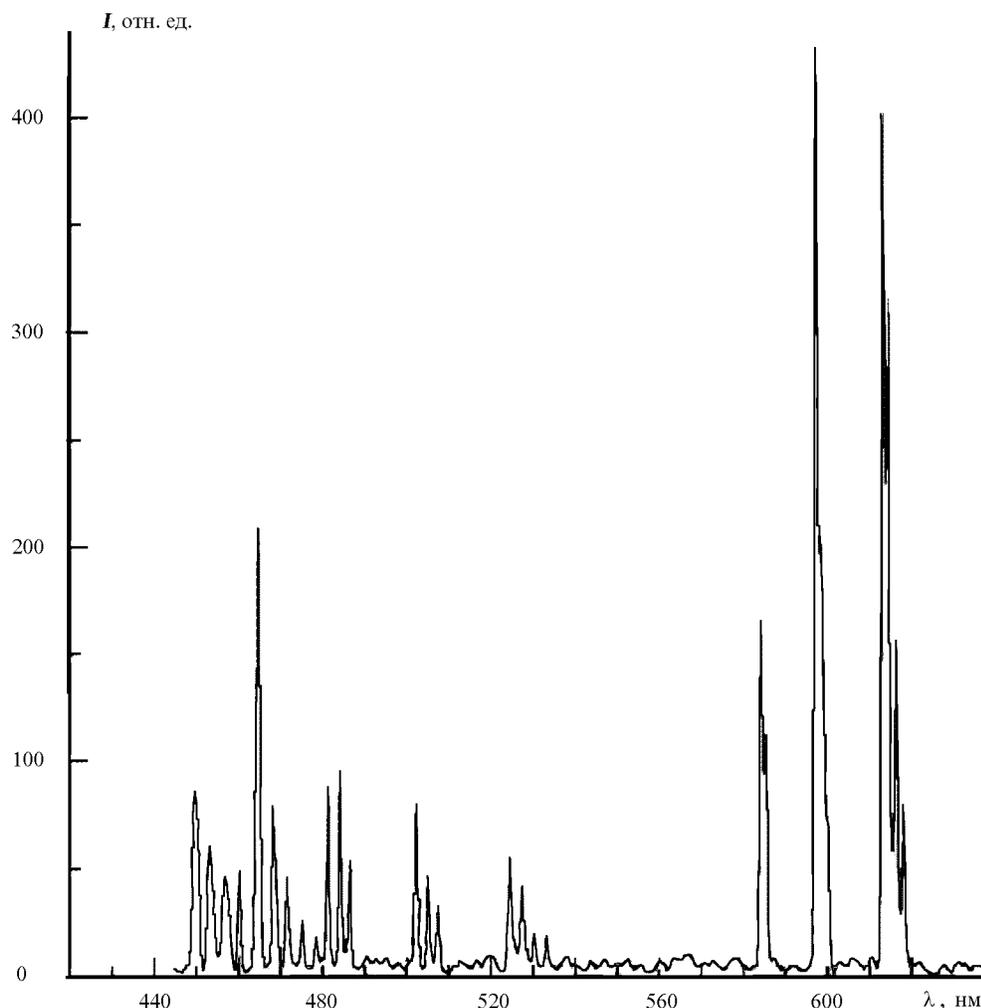


Рис. 2. Спектр флуоресценции монооксида иттрия

спектре соотношение противоположное. По-видимому, этот факт связан с изменением энергии ЛК при перестройке длины волны. Использование дополнительного излучения второго ЛК не приводит к изменению спектра флуоресценции.

Наличие в спектре антистоксовых полос в области длин волн короче 465,0 нм свидетельствует, как и в случае LaO, о наличии в пламени локального термодинамического равновесия.

Была изучена зависимость величины ионизационного сигнала при лазерном возбуждении молекулы YO от плотности энергии излучения. Для этого излучение ЛК (613,2 нм) ослабляли с помощью нейтральных фильтров вплоть до полного исчезновения сигнала. Полученная зависимость в билогарифмических координатах имеет тангенс угла наклона, равный $1,65 \pm 0,08$. Это говорит о том, что в процессе ионизации молекулы YO участвует более одного фотона. Исходя из этого можно сделать вывод о возможном вкладе фотоионизации квантами той же энергии в ионизационный механизм. Так как потенциал ионизации молекулы YO равен 6,03 эВ, а энергия одного кванта составляет величину порядка 2,02 эВ, то для фотоионизации молекулы из возбужденного состояния $A^2\Pi_{1/2}$ требуется не менее двух фотонов. Сумма энергий всех трех фотонов немного превы-

шает величину потенциала ионизации, поэтому эффективность этого процесса довольно высока [7].

В случае преобладания фотоионизации наклон кривой был бы близок к 3, следовательно, столкновения также вносят существенный вклад в ионизационный механизм. Видимо, имеет место параллельное протекание обоих процессов.

Диспрозий, европий. Спектр, полученный при распылении в пламя раствора соли диспрозия, содержит большое количество полос малой интенсивности. Максимальный сигнал в спектре приблизительно в 3 раза превышает величину шумов ионного тока в пламени. Очевидно, что для аналитических целей такие спектральные полосы мало пригодны. Отсутствие спектральных данных для молекулы DyO не позволяет идентифицировать полосы в спектре. При распылении в пламя раствора соли европия был получен похожий ионизационный спектр. Как и в случае диспрозия, в спектре невозможно идентифицировать полосы EuO. По-видимому, малая интенсивность полос связана с низкой концентрацией молекул монооксидов этих элементов в пламени. Косвенным подтверждением этого служит наличие в спектре атомных линий европия с длинами волн 459,4; 462,7 и 466,2 нм [6], свидетельствующее о том, что

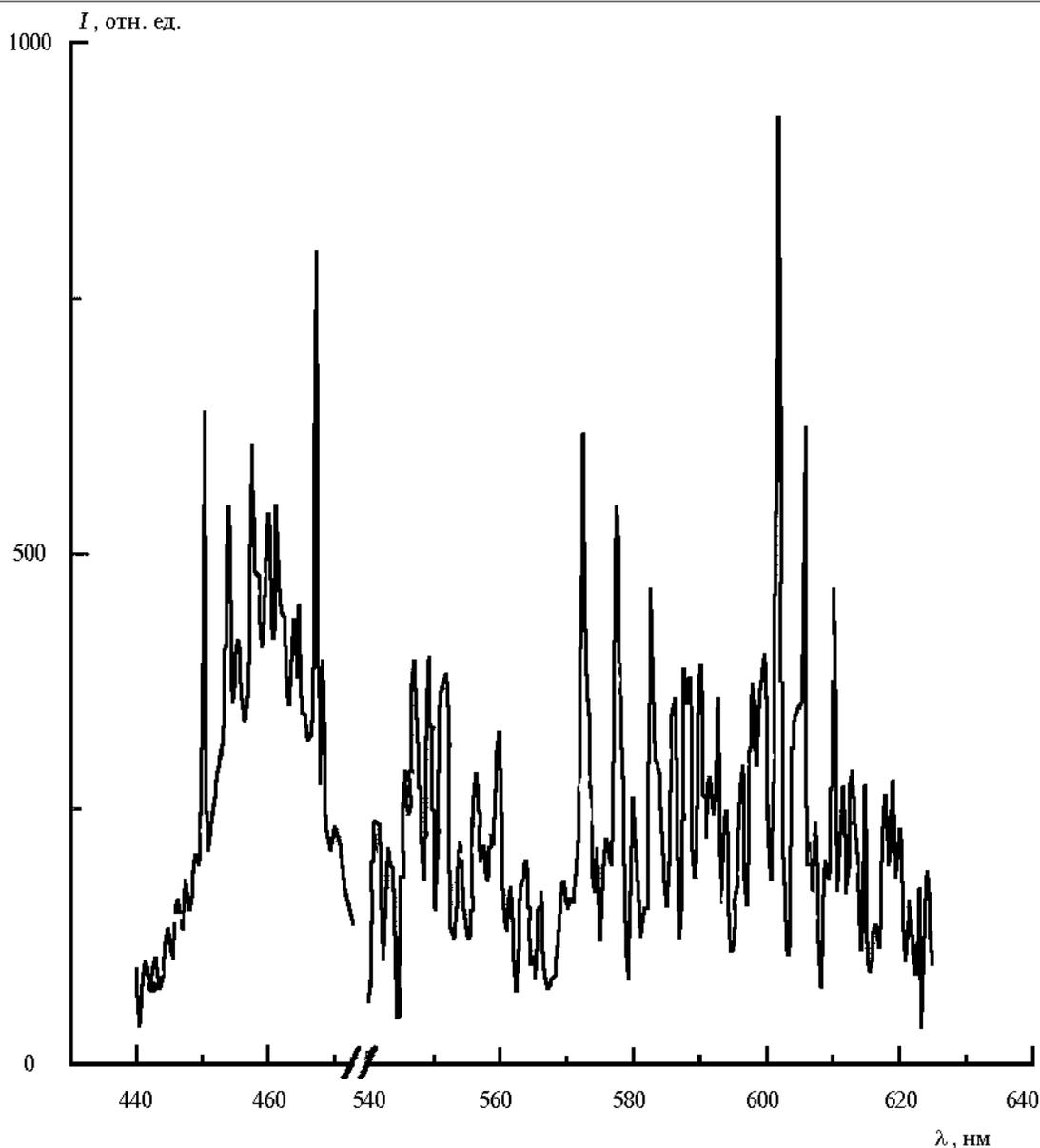


Рис. 3. Ионизационный спектр монооксида скандия

равновесие образования монооксида значительно сдвинуто в сторону атомов европия.

Скандий. Ионизационный спектр, полученный при распылении в пламя раствора соли скандия, приведен на рис. 3. Отсутствие данных для молекулы ScO не позволяет однозначно идентифицировать молекулярные полосы в спектре. По аналогии с молекулами YO и LaO наиболее интенсивная полоса соответствует, очевидно, полосе 0–0 электронного перехода $A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$. Длина волны канта этой полосы составляет 601,7 нм. Попытка использовать двухступенчатое возбуждение молекулы ScO, как и в случае иттрия, не привела к появлению новых полос в спектре. При возбуждении молекулы ScO излучением ЛК с длиной волны 601,7 нм зарегистрирован спектр флуоресценции (рис. 4). Наличие в спектре полос антистоксовой флуоресценции также подтверждает наличие в просвечиваемом объеме пламени локального термодинамического равновесия.

Зависимость величины ионизационного сигнала молекулы ScO от плотности энергии лазерного излучения (601,7 нм) в билогарифмических координатах имеет тангенс угла наклона, равный $1,06 \pm 0,07$. На основе этого можно предположить, что механизм ионизации молекулы ScO имеет столкновительный характер.

Учитывая близость спектральных и энергетических характеристик молекул монооксидов РЗЭ, можно предполагать, что аналогичная ситуация будет наблюдаться и для монооксидов других РЗЭ. Следовательно, при выборе схем возбуждения необходимо учитывать преобладающий механизм ионизации. В случае, когда доминирует столкновительная ионизация (например, LaO или ScO), желательно, чтобы энергия возбужденного состояния была как можно ближе к потенциалу ионизации молекулы. При этом эффективность ионизации будет максимальной. Если фотоионизация является доминирующим механизмом или вносит существенный

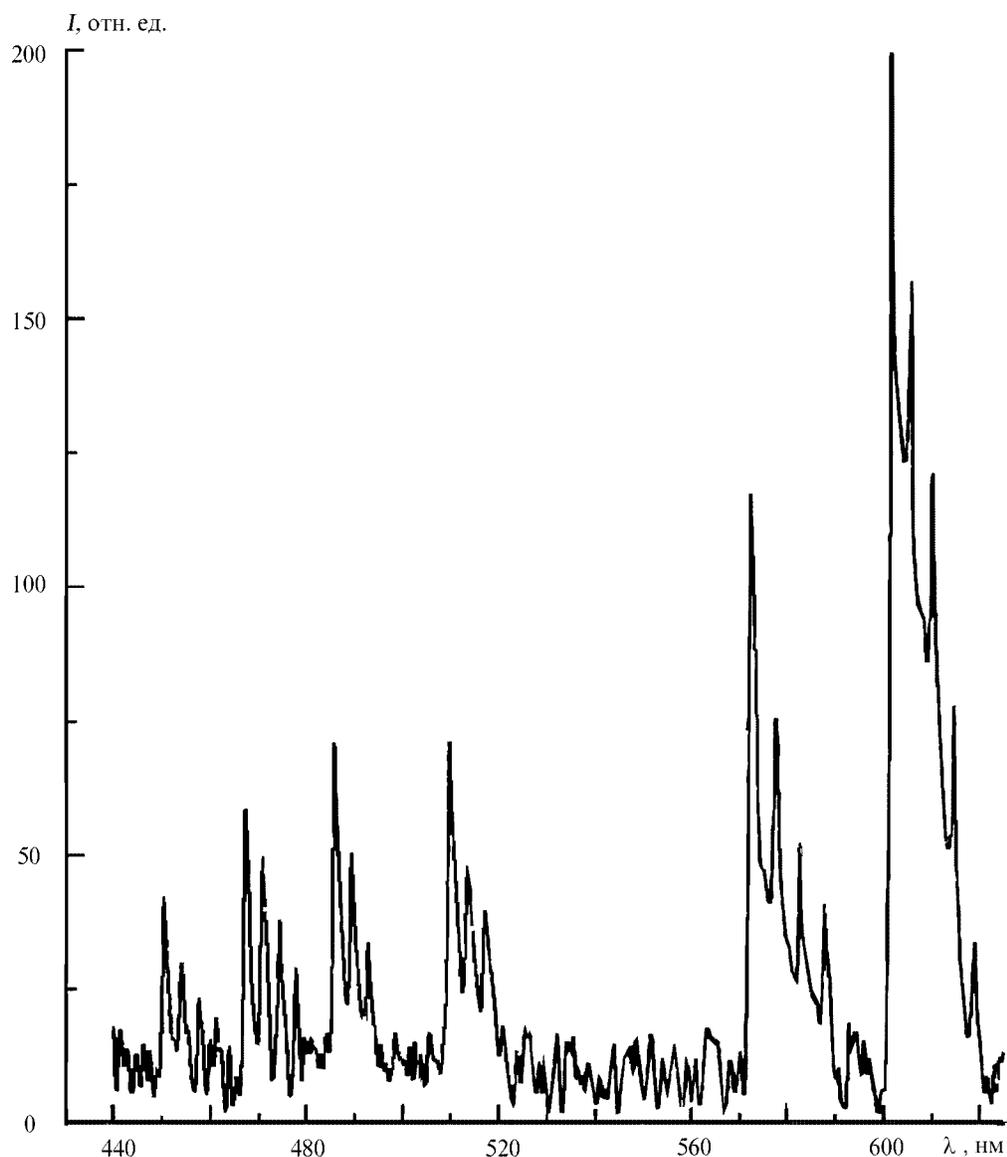


Рис. 4. Спектр флуоресценции монооксида скандия

вклад в образование сигнала (случай YO), то следует выбрать схему возбуждения таким образом, чтобы разность

суммарной энергии фотоионизирующих и возбуждающих квантов и потенциала ионизации была минимальной.

Настоящая работа поддержана РФФИ (проекты № 99-03-32762 и № 01-03-06211).

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.* // Mendeleev Commun. 1998. №2. P. 45.
3. *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.
4. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. М., 1984.
5. *Летохов В.С., Мишин В.И., Пурецкий А.А.* Химия плазмы. М., 1977. С. 18.
6. *Zaizheng Zhang, Jie Zhang, Ying Chen, Chuanhong Tu, Jidian Zheng* // Anal. Chim. Acta. 1997. **350**. P. 365.

Поступила в редакцию 17.01.02