

稀土原子与离子的自然辐射寿命测量

蒋红玫¹, 杨博思², 李贺龙^{1,2}, 徐淮良^{2,3*}

- (1. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012;
2. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;
3. 吉林大学 原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012)

摘要:概述了当前自由原子和离子的激发态自然辐射寿命测量技术的进展。以 La I 和 Pr II 为例, 系统介绍了几种稀土元素自由原子和离子激发态寿命测量技术并分析了它们的优缺点; 以 Sm II 为例, 详细介绍了激光烧蚀产生自由原子(离子)技术及结合激光诱导荧光时间分辨光谱技术进行激发态寿命测量的优缺点。最后, 探讨了改进上述技术局限性的解决思路, 以期进一步提高辐射寿命测量的精确度。

关键词:自然辐射寿命; 稀土元素; 自由原子(离子); 激光诱导荧光光谱

中图分类号: O562 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20130605.0660

Natural radiative lifetime measurements of rare-earth atoms and ions

JIANG Hong-mei¹, YANG Bo-si², LI He-long^{1,2}, XU Huai-liang^{2,3*}

- (1. *College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;*
2. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;*
3. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)
* *Corresponding author, E-mail: huailiang@jlu.edu.cn*

Abstract: Advances in the techniques available for natural radiative lifetime measurement of excited states of free atoms and ions are presented. The disadvantages and advantages of several often-used methods for radiative lifetime measurements of free atoms and ions of rare-earth elements are reviewed by taking La I and Pr II as examples. Then, the techniques of the laser ablation to produce free atoms and ions are introduced by taking Sm II as an example, and the time-resolved laser induced fluorescence (LIF) spectroscopy for the radiative lifetime measurements is discussed in detail. The limitation of this method of LIF combined with laser ab-

收稿日期: 2013-08-14; 修订日期: 2013-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 10978012); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 吉林大学基础科研业务研究经费“杰青”和“种子”基金资助项目

lation is summarized and a possibly useful solution is suggested, which may be helpful to further improve the precision of radiative lifetime measurements.

Key words: natural radiative lifetime; rare-earth element; free atom (ion); laser-induced fluorescence spectrum

1 引言

自由原子、分子或离子的跃迁几率、激发态自然辐射寿命和分支比等参数是非常重要的辐射参量,通过对激发态寿命和该激发态到下能级跃迁的分支比的精确测量可导出该激发态向下能级跃迁的跃迁几率和振子强度。在天体物理中,通过振子强度和测量的天体光谱,可决定星体中各种元素的丰度,获得有关星体寿命、宇宙起源及演化等许多重要的科学信息^[1-3]。在激光物理中,通过对原子或离子的激发态自然辐射寿命和分支比的测量,可预先确定激发方式,实现原子或离子激励。例如,美国普林斯顿大学科学家2012年发表在《科学》杂志上的远程背向高增益激光的研究工作就是利用226 nm、100 ps激光器将空气中氧分子解离成氧原子,进而利用226 nm双光子激发使氧原子从 $2p^3P$ 基态跃迁到 $3p^3P$ 激发态,实现 $3p^3P-3s^3S$ 能级跃迁间的粒子数反转,获得845 nm的背向放大自发辐射(ASE)^[4]。在了解氮分子离子能级跃迁的基础上,利用红外飞秒激光在空气中实现了远程紫外激光的产生和放大^[5]。此外,在等离子体物理,高强放电灯技术以及激光物理和化学等研究方面,都需要高精度辐射寿命等各种元素的基本辐射参量数据^[6-10]。

通常所说的稀土元素是指原子量从57(La)到70(Lu)的镧系元素以及与镧系15个元素密切相关并具有相似化学性质,原子量为21(Sc)和39(Y)的两个元素钪和钇。本文中稀土元素主要指的是镧系元素。稀土元素具有重要的应用价值,已被广泛应用于国防工业、冶金、化工等领域。稀土元素也具有非常重要的研究价值,例如在天体物理中,人们已在不同天体星体光谱中如化学特殊(Chemically Peculiar; CP)星HD101065

(Przybylski星)中观测到大量稀土元素谱线^[11]。稀土元素在一些星体中如磁(magnetic)Ap星和金属线(metallic-line)A星中的丰度可达太阳地球中丰度的一个数量级以上,对这些稀土元素的丰度分析要求大量的高精度稀土元素辐射参量数据。

2 稀土元素的光谱特性研究现状

稀土元素原子结构相似,内壳层电子为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ 。最外层电子为 $6s^2$,在内壳层电子和最外层电子之间为 $4f^N 5d^x$ ($N=0 \sim 14, x=0$ 或 1)开壳层(见表1)。根据稀土元素的原子结构,不同电子组态会叠加到一起,使得组态间具有较强的耦合,这导致稀土元素的能级计算和分析非常困难。例如,对于一价Pr II,对电子组态为 $4f^4; 4f^3 6p; 4f^2 5d^2; 4f^2 5d 6s$ 和 $4f^2 6s^2$ 的5个组态,理论上可形成1 033个能级,但至今在美国NIST原子光谱数据库仅收集了201个实验能级数据^[12]。对于一价Er II,电子组态为 $4f^{13}; 4f^{12} 6p; 4f^{11} 5d^2; 4f^{11} 5d 6s$ 和 $4f^{11} 6s^2$,理论可形成2 499个能级,可至今在美国NIST原子光谱数据库仅收集了362个能级数据^[12]。事实上,最近人们已经在相关研究方面做了大量的工作。例如, Akhtar和Windholz利用高分辨傅里叶变换光谱方法改善了Pr II的多个能级精度并新标定了36条光谱线^[13]。Gomonai和Remeta利用三光子共振离化光谱学决定了钐(Sm)的7个新的偶宇称能级^[14]。尽管如此,从以上Pr II和Er II数据中可以发现,目前已获得稀土离子能级数量仅仅占总能级的10%~20%,仍需要人们进行大量工作来完善稀土原子或离子的能级数据,以便获得跃迁波长以及激发态寿命等辐射参量。

表1 稀土元素中性、一价、二价基态电子组态
Tab.1 Ground-state configuration for the first three ionization degrees of rare-earth elements

Element	Z Atomic number	I Neutral atom	II	III
			Singly charged ion	Doubly charged ion
La	57	5d6s ²	5d ²	5d
Ce	58	4f5d6s ²	4f5d ²	4f ²
Pr	59	4f ³ 6s ²	4f ³ 6s	4f ³
Nd	60	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ 6s	4f ⁴
Pm	61	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵ 6s	4f ⁵
Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s	4f ⁶
Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 6s	4f ⁷
Gd	64	4f ⁷ 5d6s ²	4f ⁷ 5d6s	4f ⁷ 5d
Tb	65	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹ 6s	4f ⁹
Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 6s	4f ¹⁰
Ho	67	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s	4f ¹¹
Er	68	4f ¹² 6s ²	4f ¹² 6s	4f ¹²
Tm	69	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ 6s	4f ¹³
Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s	4f ¹⁴
Lu	71	4f ¹⁴ 5d6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s

3 辐射寿命测量技术

激发态自然辐射寿命指的是当自由原子或离子处于某一激发态 E_i 时,自发地以一定几率向下能级跃迁,同时产生自发光辐射,这种自发辐射使得激发态 E_i 的布居数 N_0 按指数规律衰减 $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$ [15], 衰减的时间常数称为辐射寿命。荧光强度与布居数成正比,可得 $I(t) \propto I_0 \exp(-t/\tau)$, 因而,通过测量激发态荧光的时间弛豫曲线可获得该态寿命值。原子或离子激发态到下能级的允许跃迁自然辐射寿命通常在纳秒(ns)和皮秒(ps)量级,而禁戒跃迁的自然辐射寿命一般在微秒-毫秒量级甚至秒量级 [16]。在激光出现之前,原子激发态自然辐射寿命测量的传统方法有光学双共振、能级交叉、束箔技术等,这些技术使用传统光源或碰撞激发,使自然辐射寿命的测量范围和测量精度受到极大限制。激光出现以后,特别是脉冲激光器的出现,实现了激发态的选择激发,结合时间分辨光谱测量方法,使自然辐射

寿命的测量范围和测量精度都获得了相当大的提高。下面简要介绍几种激发态自然辐射寿命测量技术 [15,17]。

(1) 线宽测量 (Linewidth measurements) 技术

根据时间-能量的不确定关系,辐射寿命可以利用公式 $\tau = 1/(2\pi\Delta\nu)$, 通过测量自然线宽 $\Delta\nu$ 获得。但这种方法受限于光谱分辨率以及由于自由原子或离子的运动引起的多普勒增宽效应或其它由于碰撞等原因造成的线宽增宽效应。激发态寿命较短时,自然线宽较宽,受其它线宽增宽因素影响较小,因而,该方法比较适用于短寿命测量。

(2) 能级交叉 (Level crossing) 和光学双共振 (Optical double resonance) 技术

能级交叉方法是利用原子或离子激发态在外磁场作用下劈成 (Zeeman 效应) 几个子能级,这些子能级在磁场强度变化时会产生能级交叉,因为子能级交叉时的荧光信号的极化和角分布随着外部磁场扫描而变化,寿命可以通过公式 $\tau = \hbar/(g_J \mu_B \Delta B)$ 获得,其中 ΔB 是调整外部磁场使荧光信号强度达到最大值一半时两个磁场强度之间的差值。而光学双共振方法与能级交叉方法相似,射频场改变子能级荧光的强度和极化,寿命 τ 取决于通过光学共振测得的线宽 $\Delta\nu$, $\tau = 1/(\pi\Delta\nu)$ 。因为形成荧光信号的两个子能级线宽都为激发态自然线宽,公式中的线宽两倍于激发态的自然线宽。

(3) 延迟复合 (Delayed coincidence) 技术

延迟复合技术是一种单光子探测技术,其基本原理是通过时间-幅度转换,获得寿命信息。此项技术利用时幅转换器 (TAC) 将时间间隔的长短转换成脉冲幅度高低。激发光脉冲开启 TAC 时钟,激发过程产生的第一个荧光光子关闭 TAC 时钟,然后 TAC 将开启与关闭之间的时间间隔转换成脉冲幅度,输入多道分析仪。多次脉冲信号的积累便给出荧光衰减曲线,从而得到自然辐射寿命。该方法的优点是最大优点是不受光电探测元件非线性的影响,可获得非常准确的寿命值。但由于该方法为多次信号的统计测量,因此需要高重复率的激发源。

(4) 相移 (Phase shift) 技术

采用连续正弦(强度)光激发原子,荧光信号也为正弦信号,但与激发光有一相移 Φ ,寿命可通过公式 $\tan\Phi = \Omega\tau$ 获得,其中 Φ 是相移, Ω 是激发源的调制频率。该技术主要被应用于早期的寿命测量。

(5) 束箔(Beam-foil)技术

如图1所示,束箔技术利用离子加速器产生能量(速度)确定高速离子,并使这些离子穿过一个厚度约几十纳米的碳箔,使核外电子被剥离或激发,从而产生分布在不同激发态的各价态离子。用荧光探测器探测离子运动方向不同位置的自发辐射产生的荧光强度,可获得荧光(时间衰减曲线)。束箔技术的主要缺点是非选择性激发,会产生级联衰减(cascade decay)效应,因而要求非常仔细的光谱数据分析以获得较精确的寿命数据。但束箔技术可以产生非常高价态的离子,这些高价态的离子很难通过其它方法获得,因而提供了研究高价态离子激发态寿命的可能。

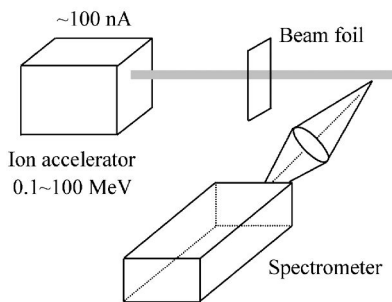


图1 束箔技术实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of beam-foil source

(6) 束激光(Beam-laser)技术

束激光技术可提供高精度寿命测量。它也是利用离子加速器产生能量(速度)确定高速离子,同时利用一束激光与离子束相互作用,离子所“看到”的激光波长有一移动。改变离子速度,等效于调节激发波长,因此该方法可用一台固定波长激光器。通常人们使用连续染料激光来扩展激光波长激发光谱范围,但由于在紫外和深紫外范围的连续激光器非常少,使得这个高精度寿命测量技术的应用受到限制。此外,体积庞大的离子加速器限制了其普及应用。

(7) 利用储存环的激光探测技术

离子在储存环中可存在较长的时间,为测量离子亚稳态(寿命为毫米-秒量级)提供了可能。如图2所示,通过一束激光激发一亚稳态到一短寿命(纳秒量级)激发态,通过该激发态辐射弛豫的荧光强度与上述亚稳态的粒子布居数成正比,因而,该亚稳态的寿命可以通过测量荧光强度与激发延迟的关系获得。此技术中储存环的作用是阻止离子通过碰撞弛豫。

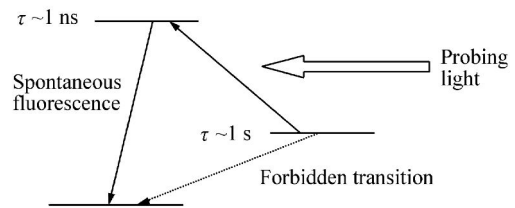


图2 利用激光探测技术测量亚稳态寿命示意图

Fig. 2 Laser-probing technique for metastable states

(8) 激光诱导荧光技术

激光诱导荧光技术是利用可调谐脉冲激光激发原子(离子)至激发态,然后检测由此激发态向下能级跃迁产生的荧光强度随时间的变化规律。可由Boxcar积分器或快速存储示波器探测时间分辨的荧光,获得激发态自然辐射寿命。对稀土元素的寿命测量就是应用此技术。

4 自由原子和离子源

自由原子或离子的激发态自然辐射寿命实验测量的必要条件是产生自由原子或离子源。下面介绍几种常用自由原子/离子源。

(1) 原子热炉

原子热炉是一种非常基本的原子束源。自由原子通过热炉的高温挥发进入真空腔中。原子束中自由原子速度通常是在每秒数百米量级。该技术不适用于那些高熔点的元素,也不适用于价态离子的产生,因此限制了该技术的应用。

(2) 空心阴极放电灯

空心阴极放电灯是由要研究的元素作为阴

极,通电后使得阳极和阴极之间放电,自由原子和离子就可从阴极产生并喷出,喷出原子和离子经过阴极的一个小孔,形成原子和离子束。通常空心阴极灯放电灯可产生自由原子和一价离子,已被广泛应用于原子和一价离子的寿命测量。

(3)束箔方法

如前所述,在束箔技术中,一台离子加速器产生能量(速度)确定的高速的被研究离子,这些离子穿过一个厚度约几十纳米的碳箔,使核外电子被剥离或激发,产生分布在不同激发态的各价态离子。此外,如果离子在碰撞过程中俘获电子,也可获得中性自由原子。

(4)光解离和热解离技术

光解离和热解离技术是利用强激光或加热法使分子键直接断裂解离形成自由原子或离子。该技术通常被应用于轻元素,如氧和硫的产生。前文所述的背向高增益激射的氧原子就是利用光解离从氧分子获得的。

(5)激光烧蚀技术

激光烧蚀技术产生自由原子和离子用于寿命测量是于1988年由瑞典隆德大学研究人员首先提出^[18],并被应用到各种元素的测量。本文有关稀土元素的寿命测量就是应用此技术进行的。该技术实验示意图如图3所示,一个固体样品箔片放在真空室内的一个旋转台上,一束激光被聚焦

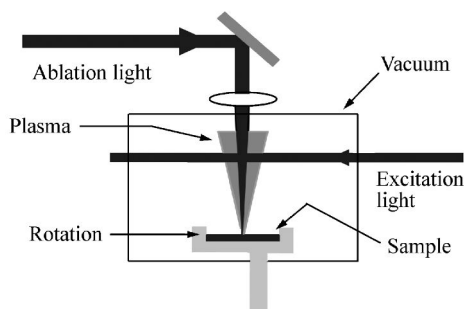


图3 通过激光诱导等离子体获得自由原子或离子示意图

Fig.3 Laser-induced plasma as a source of free atoms and ions

到该样品上用来烧蚀样品产生包含样品元素的中性原子和多价离子等离子体,通过调整烧蚀激光功率,等离子体速度通常被控制在1~10 km/s。在该技术中,原子和离子的亚稳态可以被布居,使得激发脉冲波长的选择可以更灵活,扩展能级寿命测量范围。另外,可以通过调整烧蚀光和激发光的延迟时间减小寿命测量引起的误差。

5 不同测量技术获得的稀土元素自然辐射寿命值比较

表2比较了利用不同寿命测量技术测量的稀土元素La原子 $5d^2(^3F)6p$ 能级和Pr单价离子 $4f^3(^4I)6p$ 能级的寿命值。从表中寿命测量数据可以看到对La I的 $5d^2(^3F)6p$ 能级,共有四个已测寿命,一个是基于能级交叉方法获得的寿命值(14.2 ns),一个是基于延迟复合技术获得的寿命值(16 ns);另两个都是利用激光诱导荧光技术(LIF)获得的寿命值(17.7和18 ns)。可以发现利用LIF测量的寿命值与参考值符合非常好,而利用能级交叉方法和延迟复合技术获得的寿命值均小于通过LIF测量的寿命值。原因在于LIF是基于选择激发获得的,故测量寿命值准确,而前两者的寿命值偏差较大,可能源于非选择激发引起的误差。对Pr II的 $4f^3(^4I)6p$ 能级而言,寿命列表中共有5个已测寿命。可以看到基于LIF方法测量的寿命值一致,均在误差范围内(5.5和5.6 ns)。此外,可以看到基于Beam-Laser技术测量的寿命(5.73 ns)与LIF获得的寿命符合较好。但是利用束箔技术测量的两个寿命值均为8.4 ns,利用延迟复合技术获得的寿命值为10 ns,它们都远大于真实的~5.6 ns寿命值。分析原因,可能是由于后3个数值是由基于非选择激发获得的,由于级联效应,使得测量的寿命值不准确。根据表2可以看到,由选择激发获得的寿命值通常要较非选择激发获得的寿命值准确,这是因为选择激发使得该能级的布居数不受其它能级布居数的影响,受环境影响较小的缘故。

表 2 镧原子 $5d^2(^3F)6p$ 能级和镨单价离子 $4f^3(^4I)6p$ 能级的辐射寿命
Tab.2 Radiative lifetimes obtained from the $5d^2(^3F)6p$ level of neutral lanthanum atoms (La I) and $4f^3(^4I)6p$ level of singly charged Pr ion (Pr II)

Level	Lifetime/ns	Measurement method	Year	Reference
La I				
	14.2 ± 0.9	Level-crossing	1970	17
$5d^2(^3F)6p$	16 ± 1	Delayed coincidence	1985	18
$18\ 172.35\ \text{cm}^{-1}$	18 ± 3	LIF	1978	19
	17.7 ± 1.4	LIF	2004	20
Pr II				
	10 ± 2	Delayed coincidence	1985	21
$4f^3(^4I)6p$	5.79 ± 0.13	Beam-laser	2002	22
$27\ 128.00\ \text{cm}^{-1}$	5.5 ± 0.3	LIF	2002	23
	8.4 ± 1.2	Beam-foil	1974	24
	8.4 ± 1.2	Beam-foil	1975	25
	5.6 ± 0.3	LIF	2003	26

6 激光烧蚀-自由原子/离子源和 LIF 寿命测量技术

本节将以 Sm II 为例,着重介绍利用激光烧蚀技术产生自由原子和离子并结合激光诱导荧光时间分辨光谱技术的寿命测量实验,并探讨该技术中影响寿命测量精确度的误差源^[29]。

基本实验装置如图 4 所示,Nd:YAG 激光器 1

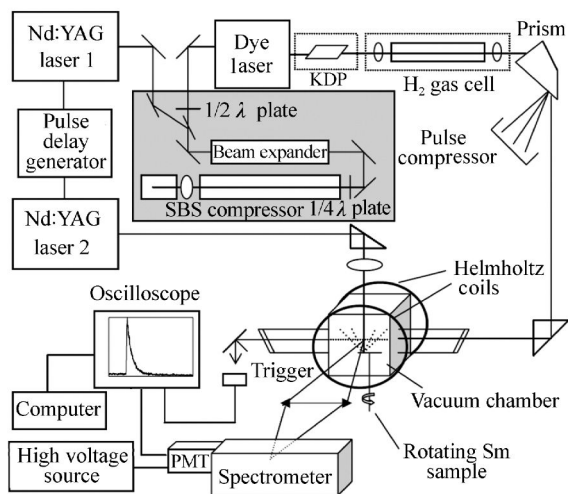


图 4 实验装置图

Fig.4 Experimental setup

用来产生激发光源,Nd:YAG 激光器 2 用来烧蚀位于真空室内的 Sm 样品以产生自由 Sm II 离子。两个 Nd:YAG 激光系统产生的 532 nm 激光脉宽约为 8 ns。两台 YAG 激光器由一个数字延时发生器 DG535 同步触发。YAG 激光 2 被聚焦到旋转 Sm 样品上烧蚀样品,产生包含 Sm II 的等离子体束。YAG 激光 1 经过受激布里渊散射池脉宽被压至 1 ns 左右^[30]。被压缩的 YAG 激光用于泵浦可调谐染料激光器,从染料激光器输出的光经过 KDP 晶体倍频、混频及氢气拉曼位移池,可产生在紫外和可见光谱范围的激发光波长,将激发激光送入真空室内与等离子体束在样品上方约 10 mm 处与原子或离子束相交,实现 Sm II 不同能级的选择激发。激发光脉冲与产生等离子体束光脉冲之间延迟时间可通过 DG535 脉冲延迟器进行调节(通常激发光与原子或不同价态离子相互作用的最佳延迟时间不同)。由激发态向下能级跃迁产生不同波长荧光通过垂直于激发光和原子束方向的石英透镜收集,并会聚到单色仪的入射狭缝上。单色仪的出射狭缝装有光电倍增管用来探测荧光,光电倍增管信号被传输给示波器,用来记录时间分辨的荧光信号^[29]。

表 3 列出了两个 Sm II 能级寿命^[29]。结合这两个能级寿命测量,介绍了如何通过调整实验参数,最小化系统误差的影响。

表3 利用 LIF 技术测量的一价钐离子两个能级的辐射寿命值

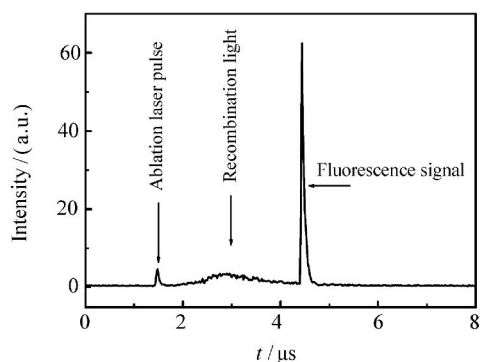
Tab.3 Radiative lifetimes for two levels of Sm II measured by LIF technique

Level/cm ⁻¹	Excitation wavelength/nm	Observed wavelength/nm	Lifetime/ns	Previous measurements
26 974. 67	375. 26	400	53 ± 4	54. 4 ± 0. 7 ^[29]
30 756. 88	325. 13	325	75 ± 6	

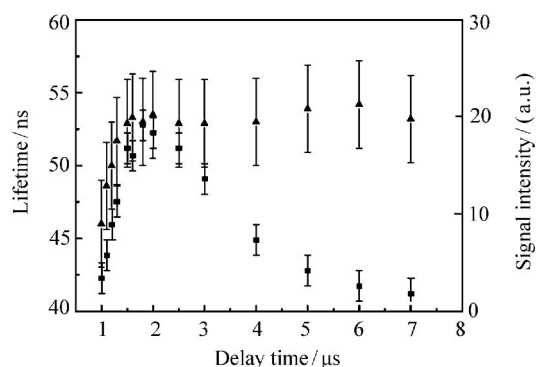
在寿命测量中,系统误差如辐射陷阱、碰撞效应、飞出视场效应、地磁场影响等将减小寿命的精确性,通过系统地改变实验条件如等离子体密度等可减小误差影响。

如图5(a)所示,通过时间分辨测量,可以看到烧蚀光脉冲、由激发光诱导的荧光信号以及由于等离子体中电子离子碰撞产生的辐射(Recombination light)。为了观察烧蚀光和激发光时间延迟对寿命测量值精确性的影响,图5(b)中画出了在不同延迟时间获得的能级26 974. 67 cm⁻¹寿命值和荧光信号强度。从图中可以看到,当延迟时间较短时(1 μs),所获得的寿命值和信号都较小,随着延迟时间的变大,寿命值和荧光信号均变大

(1~2 μs),但当延迟时间进一步变大时,荧光信号逐渐变小,但寿命保持不变。这些观察显示,在延迟时间较小时,等离子体的密度较大,碰撞效应明显,荧光信号淬灭效应使得寿命值较正常值小。当延迟时间逐渐变大,等离子体在固定测量位置的密度变小,碰撞效应逐渐变小,荧光信号淬灭效应变小,所测的寿命值逐渐接近真实值。当延迟时间进一步变大,由于等离子体密度变小,Sm II 离子荧光信号变小,寿命值受碰撞效应以及辐射陷阱效应的影响可以忽略。此外,当延迟时间较长时,Sm II 离子的速度变小,飞出视场效应变弱,所获得的寿命基本保持不变。



(a) 烧蚀激光、激发光、等离子体发光关系图
(a) Temporal dependence of ablation laser, excitation laser, and recombination light of plasma



(b) 寿命值以及荧光信号强度与烧蚀激光和激发光延迟时间关系图
(b) Lifetime value and fluorescence signal intensity as a function of the delay time between the ablation and excitation pulses

图5 不同条件下荧光信号与寿命

Fig. 5 Fluorescence signals and lifetimes under different conditions

本文研究了地磁场对寿命测量的影响,地磁场的存在使原子激发态能级产生 Zeeman 分裂,这些 Zeeman 子能级会被激发光相干激发,它们退激发时所产生的荧光在强度上将出现量子拍,较慢的量子拍会影响荧光衰减曲线的指数拟合。图6所示为测量的 Sm II 30 756. 88 cm⁻¹能级的

荧光弛豫曲线,可清楚地看到该曲线上的量子拍现象。为消除地磁场影响,利用亥姆霍兹线圈在作用区产生一个强磁场,使激发态 Zeeman 分裂增大,进而使量子拍频增高至检测系统无法分辨的程度,如图6(b)所示。通过指数拟合,可获得该能级的寿命为 75 ns。

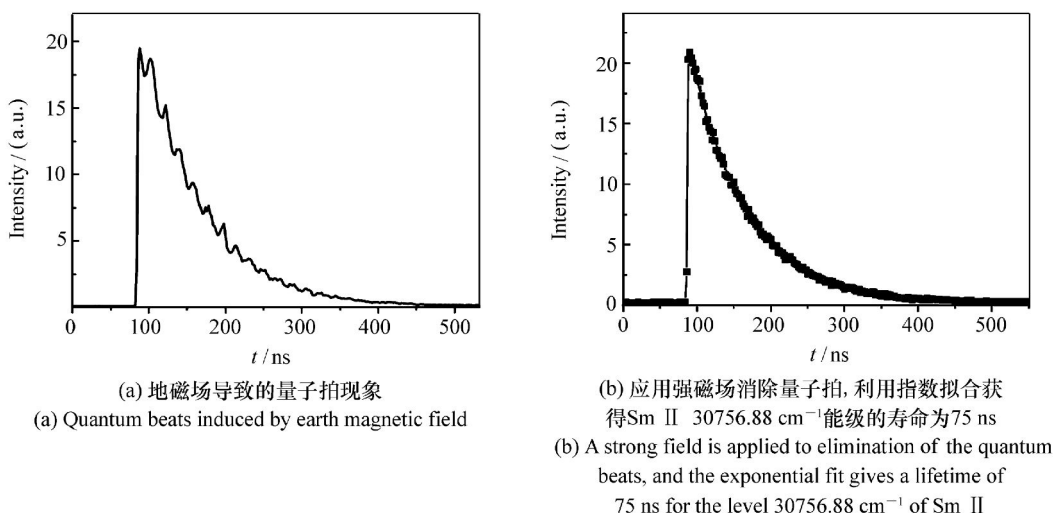


图 6 测量的荧光延迟曲线

Fig.6 Measured fluorescence decay curves

此外,对短寿命测量,在对时间分辨荧光曲线进行分析的时候,也需要考虑激发脉冲本身的脉宽对寿命值的影响。以所测 Ce 为例,介绍激发光脉冲宽度对寿命的影响。在图 7 中,给出了测量的 Ce I 27 594.029 cm⁻¹ 能级、Ce II 47 489.28 cm⁻¹ 能级荧光弛豫曲线以及激光脉宽图^[32]。可以看到激发光脉冲的宽度大约为 1 ns,在测量长的自然辐射寿命(大于 10 ns)时,对荧光弛豫曲线的影响可忽略,如 Ce I 27 594.029 cm⁻¹ 能级曲线(利用指数拟合可获得该能级寿命为 12.6 ns)。但当测量较短的自然辐射寿命(小于 10 ns)时,它对荧光弛豫曲线将有很大影响,如 Ce II 47 489.28 cm⁻¹ 能级曲线。为了准确测定短的自然辐射寿命,必须对荧光弛豫曲线与激发光脉冲曲线做卷积运算,以便去除激发光脉冲的影响(激发光脉冲曲线可通过插入真空室作用区金属棒的激发光散射获得)。通过卷积运算,扣除激光脉冲的影响,获得 Ce II 47 489.28 cm⁻¹ 能级寿命为 2.3 ns。

通过以上讨论,可以看到利用激光烧蚀获得自由原子离子,通过激光诱导荧光技术测量的激发态自然辐射寿命比较精确。然而,该技术也存在着一定的局限性,目前该技术主要应用于原子或低价离子(主要为一价和二价)的测量。对高价离子,由于等离子体中高价离子的速度快,飞出视场效应较强,测量的寿命值不准确。一个可能

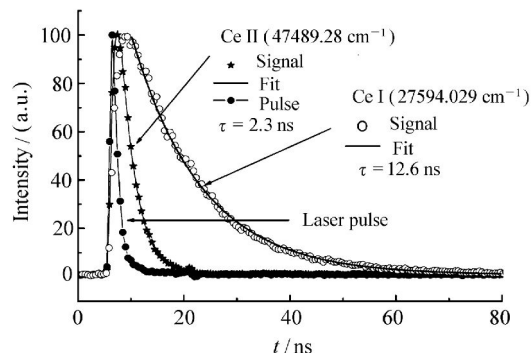


图 7 Ce I 27594.029 cm⁻¹ 能级和 Ce II 47489.28 cm⁻¹ 能级荧光弛豫曲线、激发光脉冲曲线以及它们的拟合曲线

Fig.7 Decay curves for Ce I and Ce II (27594.029 cm⁻¹ and 47489.28 cm⁻¹, respectively) and the profile of the excitation laser pulse. Their fits are included

的克服高价离子测量限制的方法是通过外加一个反向电场到等离子体作用区,降低等离子体速度;另外一个可能是利用外加磁场,延长高价离子存在时间。

7 结束语

本文介绍了几种测量稀土元素自由原子和离子激发态寿命的测量技术,详细总结了利用激光

烧蚀技术产生自由原子和离子、激光诱导荧光时间分辨光谱技术测量激发态寿命需要注意的系统误差,指出了该技术应用的局限性及可能的解决思路。随着我国空间科学的发展,天体光谱研究日趋重要,人们针对太空望远镜观测的最新天体光谱及国际天文研究其它热点课题中某些急需的

原子(离子)自然辐射寿命进行了大量研究,测量了一批自由稀土原子和离子元素如 Er I, II, III、Pr I, II, III、Ce I, II, III、Tm I, II, III等的辐射参量,为有关星体寿命、宇宙起源等研究提供了重要的科学数据。

参考文献:

- [1] XU H L, SVANBERG S, COWAN R D, *et al.*. Theoretical and experimental lifetime and oscillator strength determination in singly ionized neodymium(Nd II)[J]. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2003, 346(2):433-440.
- [2] QUINET P, PALMERI P, BIÉMONT E, *et al.*. Transition probabilities and lifetimes in neutral and singly ionized osmium and the Solar osmium abundance[J]. *Astron. Astrophys.*, 2006, 448(3):1207-1216.
- [3] SNEDEN C, COWAN J J, GALLINO R. Neutron-capture elements in the early galaxy[J]. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 2008, 46:241-288.
- [4] DOGARIU A, MICHAEL J B, SCULLY M O, *et al.*. High-gain backward lasing in air[J]. *Science*, 2011, 331(6016):442-445.
- [5] YAO J P, ZENG B, XU H L, *et al.*. High-brightness switchable multiwavelength remote laser in air[J]. *Phys. Rev. A*, 2011, 84(5):051802.
- [6] 贾继奎, 侯兰香. 掺杂稀土离子晶体中的电磁感应光透明现象[J]. *中国光学*, 2012(4):430-435.
JIA J K, HOU L X. Electromagnetically induced transparency in crystals doped with rare-earth ions[J]. *Chinese Optics*, 2012(4):430-435. (in Chinese)
- [7] ZHUANG X B, XIA H P, ZHANG Y P. Fabrication and optical parameter calculation of tm^{3+} -doped organic-inorganic materials[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(11):1209-1214. (in Chinese)
- [8] 周海芳, 王国富. 掺 Er^{3+} 离子 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 晶体光谱性能的研究[J]. *光学与光电技术*, 2009, 7(6):48-51.
ZHOU H F, WANG G F. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2009, 7(6):48-51. (in Chinese)
- [9] 赖昌, 夏上达, 段昌奎. 介质中含孤立发光中心的纳米粒子的辐射寿命概率分布[J]. *发光学报*, 2007, 28(3):313-316.
LAI CH, XIA SH D, DUAN CH K. Probability distribution of luminescence lifetime of nanometer particles containing luminescent ions embedded in media[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2007, 28(3):313-316. (in Chinese)
- [10] 黄正裕, 戴世勋, 林常规, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 玻璃的发光特性及能量传递[J]. *发光学报*, 2011, 32(6):565-570.
HUANG ZH Y, DAI SH X, LIN CH G, *et al.*. Luminescence and mechanism of energy transfer of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ glass[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2011, 32(6):565-570. (in Chinese)
- [11] COWLEY C R, RYABCHIKOVA T, KUPKA F, *et al.*. Abundances in Przybylski's star[J]. *M. Not. R. Astron. Soc.*, 2000, 317(2):299-309.
- [12] NIST atomic spectra database levels form. [2012-01-29]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [13] AKHTAR N, WINDHOLZ L. Improved energy levels and wavelengths of Pr II from a high-resolution Fourier transform spectrum[J]. *J. Phys. B*, 2012, 45(9):095001.
- [14] GOMONAI A I, REMETA E Y, Investigation of highly excited states of Samarium[J]. *Opt. Spectrosc.*, 2012, 112(1):15-23.
- [15] SVANBERG S. *Atomic and Molecular Spectroscopy*[M]. Berlin:Springer-Verlag, 2004.
- [16] BIÉMONT E, DERKATCH A, LUNDIN P, *et al.*. Importance of an M2 depopulating channel for a Kr II metastable state[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(6) 063003.
- [17] DEMTRER W. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*[M]. Berlin:Springer-Verlag, 2003.

- [18] BERGSTR M H, FARIS G W, HALLSTADIUS H, *et al.*. Radiative lifetime and hyperfine-structure studies on laser-evaporated boron[J]. *Z. Phys. D*, 1988, 8(1):17-23.
- [19] HESE A, B LDT G. Hyperfine structure, Stark effects and lifetimes of the excited $5d6s6p\ y^2D_{3/2,5/2}$ states of lanthanum I spectrum[J]. *Z. Naturforsch. Teil A*, 1970, 25:1537-1545.
- [20] PENKIN N P, GORSHKOV V N, KOMAROVSK II V A. Radiative lifetimes of excited La I levels[J]. *Opt. Spectrosc.*, 1985, 58:840-841.
- [21] BULOS B R, GLASSMAN A J, GUPTA R, *et al.*. Measurement of the lifetimes of the $z^2F_{5/2}$, $z^2D_{3/2}$, $z^4G_{5/2}$ and $y^2D_{3/2}$ states of lanthanum[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1978, 68(6):842-845.
- [22] BI MONT E, QUINET P, S. SVANBERG, *et al.*. Lifetime measurements and calculations in La I [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2004, 30(2):157-162.
- [23] GORSHKOV V N, KOMAROVSK II V A. Lifetimes of Pr I and Pr II excited states. Oscillator strengths of Pr I spectral lines[J]. *Opt. Spectrosc.*, 1985, 58:561.
- [24] SCHOLL T J, HOLT R A, MASTERMAN D, *et al.*. Measurement of radiative lifetimes in Pr II and Nd II [J]. *Can. J. Phys.*, 2002, 80(7):713-722.
- [25] DOLK L, WAHLGREN G M, LUNDBERG H, *et al.*. The presence of Nd and Pr in HgMn stars[J]. *Astron. Astrophys.*, 2002, 385(1):111-130.
- [26] ANDERSEN T, S RENSEN G. Determinations of atomic lifetimes for the rare earth ions; Pr II, Tm II, Lu II, Ce III [J]. *Sol. Phys.*, 1974, 38(2):343-350.
- [27] ANDERSEN T, POULSEN O, RAMANUJAM P S, *et al.*. Lifetimes of some excited states in the rare earths; La II, Ce II, Pr II, Nd II, Sm II, Yb I, Yb II, and Lu II [J]. *Sol. Phys.*, 1975, 44(2):257-267.
- [28] BI MONT E, LEF BVRE P H, QUINET P, *et al.*. Radiative lifetime measurements and oscillator strength determination for transitions in singly ionized praseodymium (Pr II) [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2003, 27(1):33-41.
- [29] XU H L, SVANBERG S, QUINET P, *et al.*. Time-resolved laser-induced fluorescence lifetime measurements and relativistic Hartree-Fock calculations of transition probabilities in Sm II [J]. *J. Phys. B*, 2003, 36(24):4773-4787.
- [30] LI Z, NORIN J, PERSSON A, *et al.*. Radiative properties of neutral germanium obtained from excited state lifetime and branching ratio measurements and comparison with theoretical calculations[J]. *Phys. Rev. A*, 1999, 60(1):198-208.
- [31] SCHOLL T J, HOLT R A, MASTERMAN D, *et al.*. Measurement of radiative lifetimes in Sm II [J]. *Can. J. Phys.*, 2002, 80(12):1621-1629.
- [32] XU H L, PERSSON A, SVANBERG S. Radiative lifetimes in Ce I and Ce II [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2003, 23(2):233-236.

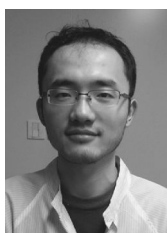
作者简介:



蒋红玫(1968—),女,吉林长春人,本科,工程师,2003年于吉林大学获得学士学位,主要从事激光光谱方面的研究。E-mail:hmjiang@jlu.edu.cn



李贺龙(1988—),男,吉林长春人,硕士研究生,2011年于吉林大学获得学士学位,主要从事激光光谱学和超快激光与物质相互作用方面的研究。E-mail:lihelongzq@126.com



杨博思(1986—),男,吉林长春人,硕士研究生,2011年于吉林大学获得学士学位,主要从事激光光谱学和超快激光与物质相互作用方面的研究。E-mail:yangboss1986@yahoo.cn



徐淮良(1973—),男,黑龙江尚志人,博士,教授,博士生导师,2004年于瑞典隆德大学获得博士学位,主要从事激光光谱学和超快激光与物质相互作用方面的研究。E-mail:huailiang@jlu.edu.cn