

TiVI 真空紫外光谱

李孝昌 庞 正

(科技大学高温压与原子分子科学研究所, 成都 610065)

提 要

用 1 m 法向入射光谱仪观察三电极真空火花发射的 Ti 五次离化光谱。在 24~200 nm 波段内观察到 157 条 TiVI 的新谱线。根据新归属的 TiVI 谱线定出 11 个新能级, 并对 5 个有疑问的能级值作了修正。

关键词: 真空紫外光谱, 最小二乘拟合。

一、引 言

真空紫外光谱是研究原子结构的重要手段, 它主要通过离化态原子光谱特性揭示原子结构的大量信息。Weissberg 和 Kruger^[1]早在 1936 年就对 TiVI 光谱进行研究。Edlén^[2]、Gabriel^[3]、Fawcett^[4, 5, 9]、Svensson^[6~8]、Ekberg^[10]也曾对 TiVI 光谱作了许多研究工作。本文报道在 24~200 nm 波段内观察到约 881 条谱线, 辨认出杂质谱线 52 条, Ti 的各次离化谱线 419 条, 其中认证前人已观察到的 TiVI 谱线 124 条, 找到 157 条 TiVI 新谱线的归属和 11 个新能级, 并对 5 个有疑问的能级值作了修正。

二、实 验 条 件

使用 1 m 法向入射 Romand-Voder 型真空紫外摄谱仪, 在 130 nm 附近线色散倒数为 0.78 nm/mm。以纯度 99.98% 的 Ti 棒作为三电极真空火花光源的分析电极, 充电电容 1 μ f, 电压 12~16 kV。谱仪光栅室真空度约 7.3×10^{-8} bar。采用 Kodak SWR 胶片拍谱, 入射狭缝宽度为 40 μ m, 曝光次数 20~60 个火花。谱线的相对位置由阿贝比长仪测量。用三次内插法计算波长, 其公式通过已确认的 C、N、O、Al、Si、Fe 杂质线和 Ti 特征谱线的波长作最小二乘拟合得出。估计波长测量精度为 0.005 nm。用英国制造的 3CS 黑度计测量和标定各谱线的相对黑度。

三、TiVI 新谱线的分类及能值的确定

本文根据文献[10]给出的 TiVI 实验能级值, 在符合选择定则 $\Delta S = 0, \pm 1$; $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0 除外) 的情况下, 对所有可能跃迁的波长值进行了计算。将计算

波长值与实验测量得到的波长值相比较,在最大误差为 ± 0.005 nm 的范围内,归属了 97 条 TiVI 的新谱线*。

根据不同电子组态各光谱项之间的相对位置以及谱线间的波数差,并以文献[10]中用 HX 方法计算得到的能级值作参考,以新归属的 41 条 TiVI 谱线为依据*,作者定出了 11 个新能级,如表 1 所列。在表 1 中, N 表示观察到的谱线数, $O-C$ 表示新的实验能级值与文献[10]中计算值之差,百分比组成为文献[10]提供,小于 5% 的分量未列出,第一个百分比相应于表中所示的能级。由于篇幅所限,仅举两例加以说明。

Table 1 Energy levels of TiVI

Level designation	$E(\text{cm}^{-1})$	N	$O-C$	Percentage composition
$3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$	651995.8	3	235	-91
$3s^23p^4(^3P)4d^4F_{3/2}$	653998.2	3	312	55+36($3p^4(^3P)4d^4P$) +7($3p^4(^3P)4d^4D$)
$3s^23p^4(^3P)4d^2P_{1/2}$	654951.1	3	384	-80+11($3p^4(^1D)4d^2P$) -7($3p^4(^3P)4d^1D$)
$3s^23p^4(^1D)4d^2P_{1/2}$	672365.3	3	-388	-87-12($3p^4(^3P)4d^2P$)
$3s^23p^4(^1D)4d^2F_{5/2}$	676112.1	3	282	-97
$3s^23p^4(^1D)4d^2F_{7/2}$	676891.2	6	858	98
$3s^23p^4(^1S)5s^2S_{1/2}$	763263.6	5	-60	99
$3s^23p^4(^3P)5d^4F_{5/2}$	778336.6	2		
$3s^23p^4(^3P)5d^4F_{7/2}$	777393.4	4		
$3s^23p^4(^3P)5d^4F_{9/2}$	775851.5	3		
$3s^23p^4(^1D)5d^2P_{1/2}$	796924.3	6		

1. $3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$

以文献[10]给出该能级的计算值 651761 cm^{-1} 为参考,按我们新归属的如下一组谱线定出实验能级值:

$$108.2874 \text{ nm } 3s^23p^4(^3P)4p^4D_{3/2} - 3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$$

$$116.1369 \text{ nm } 3s^23p^33d^2^4D_{3/2} - 3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$$

$$182.7873 \text{ nm } 3s^23p^4(^1D)4p^2P_{1/2} - 3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$$

在这 3 条谱线的归属中,由于各谱线的明锐程度和附近已知谱线的数量不同,因用它们波长值的精度也不同。由此,作者采用带权最小二乘拟合方法对这 3 条谱线进行拟合计算,得到 $3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$ 的实验能级值为 651995.8 cm^{-1} 。表 2 展示了 $3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2,3/2,5/2}$

Table 2 Energy levels of $3s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2,3/2,5/2}$

level designation	$E(\text{cm}^{-1})$	N	$O-C$
$2s^23p^4(^3P)4d^4P_{1/2}$	651995.8	3	235
	2511.2		
$^4P_{3/2}$	654507.0	3	104
	1158.0		
$^4P_{5/2}$	655665.0	2	180

* 由于篇幅所限,文中前后共删去 138 条新归属谱线,若要有相关资料,可与作者联系。

这组能级的结构。在表 2 中 ${}^4P_{1/2}$ 为本文确定的能级, 其它两个能级引自文献[10]。

2. $3s^23p^4({}^3P)5d^4F_{5/2}$

该能级无理论计算值, 根据文献[10]确定的 $3s^23p^4({}^3P)5d^4F_{3/2}$ 的能级值, 可以推出 $3s^23p^4({}^3P)5d^4F_{5/2}$ 的估计能级值。以此作参考, 用新归属的一组谱线:

$$45.7258 \text{ nm } 3s^23p^4({}^3P)4p^4D_{3/2} - 3s^23p^4({}^3P)5d^4F_{5/2}$$

$$45.5792 \text{ nm } 3s^23p^4({}^3P)4p^4D_{5/2} - 3s^23p^4({}^3P)5d^4F_{5/2}$$

按上例方法, 找到了这个能级值为 778336.6 cm^{-1} 。

四、某些 TiVI 实验能级值的修正

本文对 TiVI 的能级进行了实验和理论综合分析, 发现文献[10]中的几个实验能级值得商榷, 根据作者新归属的 19 条 TiVI 谱线(见表 3), 对 5 个有疑问的能级值作了修正(见表 4)。在表 3 中, λ_0 表示本文观察值, σ 表示相应的波数, $O-C$ 表示观察到的波数与根据修正后的能级值作跃迁计算所得到的波数差。在表 4 中, N 表示观察到的谱线数, $n-O$ 表示修正后的能级值与修正前的能级值之差, $O-C$ 表示修正后的能级值与文献[10]中的计算值之差, 百分比组成为文献[10]提供, 小于 5% 的分量未列出, 第一个百分比相应于表中所示的能级。

如 $3s^23p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$ 能级, 文献[10]中将一条很弱的谱线 14.1988 nm 归属为 $3s^23p^5({}^2P_{3/2}) - 3s^23p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$, 并由此定出 $3s^23p^4({}^1S)4d^2D_{3/2}$ 的能级值为 704285 cm^{-1} 。该能级值比相邻的 $3s^23p^4({}^1S)4d^2D_{3/2}$ 能级值仅大 7 cm^{-1} 。显然这一能级结构与理论分析

Table 3 Identified lines of TiVI for revising some energy level values

Int	$\lambda_0(\text{nm})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$O-C$	Combination
208	33.6857	296861.9	-19.8	$3s3p^5({}^3P)3d^4D_{1/2} - 3p^4({}^1D)5d^2P_{3/2}$
208	33.6857	296861.9	-25.6	$3s3p^5({}^3P)3d^4D_{3/2} - 3p^4({}^1D)5d^2P_{3/2}$
528	42.4258	235705.6	6.4	$3p^4({}^3P)4p^4D_{1/2} - 3p^4({}^1D)5d^2P_{3/2}$
472	43.7762	231609.1	14.6	$3p^4({}^3P)4p^2D_{5/2} - 3p^4({}^1D)5d^2P_{3/2}$
403	45.4297	220120.3	-9.9	$3p^4({}^3P)4p^4D_{5/2} - 3p^4({}^3P)5d^4F_{3/2}$
458	45.5792	219398.3	-10.3	$3p^4({}^3P)4p^4D_{3/2} - 3p^4({}^3P)5d^4F_{3/2}$
514	51.8413	192896.3	4.7	$3s3p^5({}^3P)3d^2P_{1/2} - 3p^4({}^1D)5d^2P_{3/2}$
792	52.4794	190550.9	8.1	$3p^33d^2F_{5/2} - 3p^4({}^3P)5d^4F_{3/2}$
389	68.7335	145489.4	1.0	$3s3p^5({}^1P)3d^2P_{1/2} - 3p^4({}^1D)4d^2S_{1/2}$
347	69.9115	143037.9	5.9	$3s3p^5({}^1P)3d^2P_{3/2} - 3p^4({}^1D)4d^2S_{1/2}$
444	78.9585	126648.8	7.9	$3p^4({}^1D)4p^2F_{5/2} - 3p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$
250	79.6424	125561.2	-7.6	$3p^4({}^1D)4p^2F_{7/2} - 3p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$
347	84.5614	118257.3	0.3	$3p^4({}^1D)4p^2D_{5/2} - 3p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$
278	84.8747	117820.7	-6.8	$3p^33d^2F_{7/2} - 3p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$
347	89.9806	111135.1	2.9	$3s3p^5({}^1P)3d^2F_{7/2} - 3p^4({}^3P)4d^4F_{5/2}$
236	90.6757	110283.1	-6.8	$3p^4({}^1D)4p^2P_{3/2} - 3p^4({}^1S)4d^2D_{5/2}$
319	97.2178	102861.8	4.8	$3p^4({}^3P)4p^4F_{5/2} - 3p^4({}^3P)4d^4F_{5/2}$
163	161.8622	61780.8	2.0	$3p^4({}^3P)4d^4F_{5/2} - 3p^4({}^3P)4f^4G_{7/2}$
163	184.4129	54296.1	0.8	$3p^4({}^3P)4d^4F_{5/2} - 3p^4({}^3P)4f^4F_{5/2}$

Table 4 Revised energy level values of TiVI

Level designation	$E(\text{cm}^{-1})$	N	$n-O$	$O-C$	Percentage composition
$3s^23p^4(^3P)4d^4F_{5/2}$	652880.7	4	-892.9	-842	-55-33($3p^4(^3P)$ $4d^2D$) - 9($3p^4(^3P)$ $4d^4P$)
$3s^23p^4(^1D)4d^2S_{1/2}$	668831.3	2	203.3	605	-96
$3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$	704455.6	5	170.6	-57	97
$3s^23p^4(^3P)5d^4F_{3/2}$	779054.0	3	541.0		
$3s^23p^4(^1D)5d^2P_{3/2}$	795679.3	5	64.3		

Table 5 Energy levels of $3s^23p^4(^1S)4d^2D_{1/2,5/2}$

level designation	$E(\text{cm}^{-1})$	N	$O-C$
$3s^23p^4(^1S)4d^2D_{3/2}$	704278.0	3	-271
	177.6		
$^2D_{5/2}$	704455.6	4	-57

偏差太大,应加以修正。作者根据新归属的一组谱线。

$$79.6424 \text{ nm} \quad 3s^23p^4(^1D)4p^2F_{7/2} - 3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$$

$$84.5614 \text{ nm} \quad 3s^23p^4(^1D)4p^2D_{5/2} - 3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$$

$$84.8747 \text{ nm} \quad 3s^23p^33d^2F_{7/2} - 3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$$

$$90.6757 \text{ nm} \quad 3s^23p^4(^1D)4p^2P_{3/2} - 3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$$

采用带权最小二乘拟合方法,得到 $3s^23p^4(^1S)4d^2D_{5/2}$ 的能级值为 704455.6 cm^{-1} 。下表展示了 $3s^23p^4(^1S)4d^2D_{3/2,5/2}$, 这组能级结果在表 5 中 $^2D_{5/2}$ 的能级值为本文确定, $^2D_{3/2}$ 的能级值引自文献[10]。按 $^2D_{5/2}$ 能级的修正值,还辨认出 $3s^23p^4(^1D)4p^2F_{5/2} - 3s^23p^4(^1S)4d^2S_{1/2}$ 的谱线 78.9585 nm 。

采用类似的方法,作者对文献[10]中 $3s^23p^4(^1D)4d^4F_{5/2}$ 、 $3s^23p^4(^1D)4d^2S_{1/2}$ 、 $3s^23p^4(^3P)5d^4F_{3/2}$ 、 $3s^23p^4(^1D)5d^2P_{3/2}$ 有疑问的能级值作了较为合理修正。

参 考 文 献

- [1] S. G. Weissberg, P. G. Kruger; *Phys. Rev.*, 1936, **49**, No. 5(May), 872~879.
- [2] B. Edlen; *Z. Phys.*, 1937, **104**, No.3 (Mar), 407.
- [3] A. H. Gabriel, B. C. Fawcett *et al.*; *Proc. Phys. Soc.*, 1986, **87**, No. 4(Apr), 825.
- [4] B. C. Fawcett, A. H. Gabriel; *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **88**, No. 2(Feb), 262~339.
- [5] B. C. Fawcett, N. J. Peacock *et al.*; *J. Phys. (B)*, 1968, **B1**, No.2 (Feb), 295~306.
- [6] L. A. Svensson, J. O. Ekberg; *Arkiv. Fysik*, 1968, **37**, No.1 (Jan), 65~84.
- [7] L. A. Svensson; *Physica Scripta*, 1971, **4**, No.1 (Jan), 111.
- [8] L. A. Svensson, J. O. Ekberg; *Arkiv Fysik*, 1969, **40**, No.1 (Jan), 145~164.
- [9] B. C. Fawcett, R. D. Cowan *et al.*; *J Phys. (B)*, 1972, **B5**, No.11 (Nov), 2143~2151.
- [10] J. O. Ekberg, R. Smitt; *Physica Scripta*, 1988, **38**, No.2 (Feb), 336~346.

The VUV spectrum of five-time ionized titanium TiVI

LI XIAOCHANG AND PANG ZHENG

*(Institute of Atomic and Molecular Science at High Temperature and High Pressure, Chengdu
University of Science and Technology, Chengdu 610065)*

(Received 10 December 1990; revised 28 February 1991)

Abstract

The spectrum of five-time ionized titanium emitted from a three-electrode vacuum spark has been observed using a 1-m normal incidence spectrograph. We have observed 157 new lines of TiVI in the region from 24 to 200 nm. According to the newly identified lines of TiVI we have found 11 new energy levels and revised 5 doubtful energy level values.

Key words: the VUV spectrum, least-squares fits.