

真空紫外区 Ar 的高次离化光谱的研究

江德仪 沈立康 赵理曾 王文书

(中国科学院物理研究所)

1983 年 3 月 21 日收到

提 要

本文报道了波长在 2000—194 Å 真空紫外区域内 Ar 的高次离化光谱工作。观察到相当数量的新谱线,并归属了其中 64 条,还找到六个新能级,即: ArIV $3s^2 3p^2(^3P)3d^2 F_{5/2,7/2}$, Ar IV $3s^2 3p^2(^1D)3d^2 S_{1/2}$, ArV $3s^2 3p 3d^1 D_2$ 和 Ar VI $3p^2 P_{1/2,3/2}$, 对已确定的 ArIV $3s^2 3p^2(^3P)3d^2 P_{1/2,3/2}$, Ar IV $3s^2 3p^2(^1D)3d^2 P_{1/2,3/2}$, ArIV $3s^2 3p^2(^1D)3d^2 D_{3/2,5/2}$, ArIV $3s^2 3p^2(^1D)4s^2 D_{3/2,5/2}$ 以及 ArV $3s^2 3p 3d^1 P_1$ 等九个能值作了修正。

引 言

Boyce^[1], Edlén^[2], Ekberg^[3], Fawcett^[4], Phillips^[5], Schönheit^[6] 等人对 Ar 的高次离化光谱作过研究。他们观察到 2000 Å 以下 ArIV—ArVII 二百多条谱线^[7-10]。本文对 2000 Å 以下 Ar 的各次离化光谱进行了研究,观察到数百条新谱线,并辨认了其中的 64 条,找到了四个新光谱项共六个能级,并对五个光谱项共九个能级的能值作了修正。

实 验 条 件

实验中所使用的分光仪器是三米掠入射式真空紫外摄谱仪,入射角 $\alpha = 85^\circ$, 光栅刻线 576 条/mm。光源为通过石英毛细管放电的电容放电光源。工作气体通过充气装置源源不断地进入光源。充气气压为 $7 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$ Torr, 充电电容为 0.67 μF, 电压为 5.0—7.0 kV。摄谱仪主体真空度为 10^{-4} Torr。拍摄光谱曝光量约 2000—3000 个火花。

实 验 结 果

在上述实验条件下,观察到已知 ArII—ArVII 谱线二百三十余条。文献中所列 ArIV—ArVII 谱线,绝大部分我们都观察到,它们的强度比 ArII 和 ArIII 谱线为强。除上述已知谱线外,还观察到数百条新谱线。

我们分别拍摄了在相同条件下的氮气、普通纯氩气和高纯氩气的光谱。结果表明这数百条新谱线不是光源材料元素的离化谱线,也不是充气气体中的杂质线,而是 Ar 的离化谱线。为了判断新的 Ar 谱线的离化级次,在保持其它实验条件不变的情况下,在放电

从而定出 $3s^23p^2(^1D)3d^2P_{1/2,3/2}$ 能值。我们分析了这两条谱线强度随电感值变化的规律,认为它们不是 ArIV 谱线(见图 1)。另外,根据总和定则,上述归属中, $J = 3/2 \rightarrow 3/2$ 和 $J = 1/2 \rightarrow 1/2$ 谱线的强度比 $J = 1/2 \rightarrow 3/2$ 和 $J = 3/2 \rightarrow 1/2$ 的为强,但 Ekberg^[3] 给出的却是两条弱线,因此, Ekberg 给出的 $3s^23p^2(^1D)3d^2P_{1/2,3/2}$ 能值是不正确的。本文观察到一组谱线(见图 1),其归属如下:

472.64 Å	$3s^23p^3P_{1/2} - 3s^23p^2(^1D)3d^2P_{3/2}$
473.04 Å	$^2P_{3/2} - ^2P_{3/2}$
473.74 Å	$^2P_{1/2} - ^2P_{1/2}$
474.14 Å	$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$

从而定出 $3s^23p^2(^1D)3d^2P_{1/2,3/2}$ 的能值分别为 245942.4cm^{-1} , 246431.9cm^{-1} (注: 473.04 Å 有 ArIII 线干扰,可以区别开)。此外,还观察到 $3s^23p^3D_{5/2} - 3s^23p^2(^1D)3d^2P_{3/2}$ 的谱线 444.01 Å (见表 2)。

3) ArIV $3s^23p^2(^1D)3d^2D$

Kelly^[7] 书中列出的 458.1 Å 谱线是 Fawcett^[4] 给出的,并归属为 $3s^23p^3D_{5/2} - 3s^23p^2(^1D)3d^2D_{3/2}$ 。但 Bashkin^[12] 的 ArIV 能级图中却给出了光谱项 $3s^23p^2(^1D)3d^2D$ 的 $J=3/2$ 和 $5/2$ 两个能级的能值,这样,文献[12]和[14]所给出的结果不相符。本文根据 458.10 Å 谱线强度随电感值变化的规律,确认它属于 ArV 458.12 Å 和 ArVI 458.04 Å。本文观察到一组谱线(见图 1),其归属如下:

458.80 Å	$3s^23p^3D_{3/2} - 3s^23p^2(^1D)3d^2D_{3/2}$
459.07 Å	$^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}$
459.60 Å	$^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}$
459.87 Å	$^2D_{5/2} - ^2D_{5/2}$

由此得到 $3s^23p^2(^1D)3d^2D_{3/2,5/2}$ 的能值分别为 239050.5cm^{-1} , 238672.2cm^{-1} , 与原来能值分别相差 650cm^{-1} 和 828cm^{-1} 。此外,还观察到 $3s^23p^3P - 3s^23p^2(^1D)3d^2D$ 的一组谱线(见表 2)。

4) ArIV $3s^23p^2(^1D)4s^2D$

De Bruin^[13] 在 1941 年根据紫外波段的谱线定出 $3s^23p^2(^1D)4s^2D$ 的能值。

1968 年 Fawcett^[4] 给出了下列谱线及其归属:

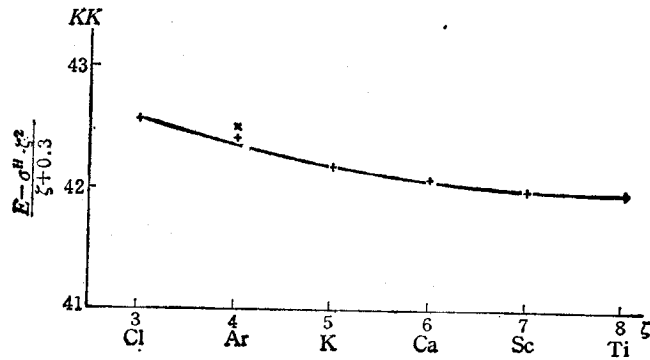
405.54 Å	$3s^23p^3D_{5/2} - 3s^23p^2(^1D)4s^2D_{5/2}$
429.69 Å	$3s^23p^3P_{3/2} - 3s^23p^2(^1D)4s^2D_{5/2}$
429.36 Å	$3s^23p^3P_{1/2} - 3s^23p^2(^1D)4s^2D_{3/2}$

对 De Bruin 的 $3s^23p^2(^1D)4s^2D_{3/2,5/2}$ 能值加以修正。但根据 405.54 Å, 429.69 Å 两条谱线定出的同一能级 $3s^23p^2(^1D)4s^2D_{5/2}$ 的能值,两者相差 45cm^{-1} , 超过实验误差范围。

本文观察到的是 405.42 Å, 405.65 Å 两条谱线,而不是 405.54 Å 一条,归属为

405.42 Å	$3s^23p^3D_{3/2} - 3s^23p^2(^1D)4s^2D_{3/2}$
405.65 Å	$^2D_{5/2} - ^2D_{5/2}$

由此得到 $3s^23p^2(^1D)4s^2D_{3/2,5/2}$ 的能值分别为 267748cm^{-1} , 267737cm^{-1} 。根据选择定则,上述能级间跃迁还应该有另外两条谱线,它们的波长为 405.44 Å, 405.63 Å, 与上述两

图2 类PI光谱中 $3s^2 3p^2(^1D) 4s^2 D_{3/2, 5/2}$ 能级的等电子序比较

× 为 De Bruin 数值

表1 新谱线的归属

离化级次	$\lambda_{\text{观察}}(\text{\AA})$	$\lambda_{\text{计算}}(\text{\AA})$	归 属	黑度值
ArIV	423.28	423.27	$3s^2 3p^2 D_{3/2} - 3s^2 3p^2(^3P) 4s^2 P_{3/2}$	9
	423.51	423.50	$^2D_{3/2} - ^2P_{3/2}$	69 ¹⁾
	425.54	425.53	$^2D_{3/2} - ^2P_{1/2}$	61
	443.42	{ 443.40 443.42	$3s^2 3p^2 D_{3/2} - 3s^2 3p^2(^1D) 3d^2 F_{5/2}$	100 ²⁾
	443.65	443.67	$^2D_{3/2} - ^2F_{5/2}$	60
	449.48	449.45	$3s^2 3p^2 P_{1/2} - 3s^2 3p^2(^3P) 4s^2 P_{3/2}$	3)
	449.81	449.81	$^2P_{3/2} - ^2P_{3/2}$	46
	452.01	452.00	$^2P_{1/2} - ^2P_{1/2}$	20
	452.37	452.37	$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	21
	574.11	574.10	$3s 3p^4 P_{3/2} - 3s^2 3p^2(^3P) 4p^4 S_{3/2}$	13
	577.28	577.25	$^4P_{3/2} - ^4S_{3/2}$	15
	579.04	579.02	$^4P_{1/2} - ^4S_{3/2}$	9
ArV	379.67	379.67	$3s^2 3p^2 S_0 - 3s^2 3p 4s^1 P_1$	30
	495.12	495.09	$3s^2 3p^2 D_2 - 3s^2 3p 3d^1 P_1$	65
	496.84	496.83	$^1D_2 - ^3P_2$	37
	602.97	602.98	$3s^2 3p 3d^1 F_3 - 3s^2 3p 4f^1 F_3$	13
	651.71	651.70	$3s^2 3p^2 P_1 - 3s 3p^3 D_2$	6
	ArVI	462.93	462.94	$3s 3p^2 P_{3/2} - 3s 3p(^3P) 3d^1 P_{3/2}$
541.99		541.98	$3s 3p^2 D_{3/2} - 3s 3p 3d^1 P_{3/2}$	60 ⁵⁾
542.30		542.32	$^2D_{3/2} - ^4P_{3/2}$	24
543.83		543.79	$^2D_{3/2} - ^4P_{5/2}$	14
544.15		544.13	$^2D_{3/2} - ^4P_{5/2}$	6)
ArVII	501.09	501.07	$3s 3p^1 P_1 - 3s 3d^1 D_2$	82
	974.48	974.44	$3p^2 D_2 - 3s 3d^1 D_2$	17
	1063.56	1063.55	$3s 3p^1 P_1 - 3p^2 D_2$	18

1) 前人已观察到, 见文献[6].

2) 前人已观察到, 属 $J=7/2 \rightarrow 5/2$ 跃迁. 见文献[15].3) ArV 449.49 \AA 干扰, 可以区别开.

4) 其余五条谱线前人已观察到.

5) NIV 270.994 \AA 的二序线干扰.6) OIV 272.076 \AA 的二序线干扰.

表 2 根据观察到的 Ar 的新谱线修正某些光谱项的能级

离化级次	$\lambda_{\text{观察}}(\text{\AA})$	归 属	黑 度 值
Ar IV	405.42	$3s^2 3p^2 {}^2D_{3/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s^2 D_{3/2}^*$	53
	405.65	${}^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	45
	429.39	$3s^2 3p^2 {}^2P_{1/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s^2 D_{3/2}^*$	32
	429.73	${}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	46
		${}^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}^*$	
	444.01	$3s^2 3p^2 {}^2D_{3/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 3d^2 P_{3/2}^*$	19
	458.80	$3s^2 3p^2 {}^2D_{3/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 3d^2 D_{3/2}^*$	80
	459.07	${}^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	39
	459.60	${}^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	ArVI 线干扰
	459.87	${}^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	88
	472.64	$3s^2 3p^2 {}^2P_{1/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 3d^2 P_{3/2}^*$	53
	473.04	${}^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}^*$	ArIII 线干扰
	473.74	${}^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2}^*$	60
	474.14	${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}^*$	35
	489.72	$3s^2 3p^2 {}^2P_{1/2} - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 3d^2 P_{3/2}^*$	12
	491.11	${}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}^*$	ArIII 线干扰
	492.78	$3s^2 3p^2 {}^2D_{3/2} - 3s^2 3p^2 ({}^2P) 3d^2 P_{1/2}^*$	86
	495.39	${}^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}^*$	NV247.706 的二序干扰
495.70	${}^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}^*$	85	
528.67	$3s^2 3p^2 {}^2P_{1/2} - 3s^2 3p^2 ({}^2P) 3d^2 P_{1/2}^*$	OIII 264.338 \AA 的二序干扰	
529.14	${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}^*$	16	
531.64	${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}^*$	10	
532.14	${}^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}^*$	22	
ArV	422.54	$3s^2 3p^2 {}^1D_2 - 3s^2 3p^2 3d^1 P^*$	9
	465.00	$3s^2 3p^2 {}^1S_0 - 3s^2 3p^2 3d^1 P^*$	100

* 为本文修正的能级。

余谱线分辨不开。我们观察到的 $3s^2 3p^2 P - 3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s^2 D$ 一组谱线与 Fawcett 所给出的相符(见表 2)。

Ekberg^[5] 给出类 PI 光谱中电子组态为 $3s^2 3p^2 4s$ 的光谱项的能级的等电子序比较(见该文图 1)。在该图的 $3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s^2 D$ 曲线中, 在 ArIV 有拐点, 采用本文修正后的 $3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s^2 D$ 项值, 曲线趋于平滑(见图 2)。

纵坐标中 σ_H 为氢能值 $R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 5334 \text{cm}^{-1}$, ξ 为离化次数。把 De Bruin 的 E 值代入 $(E - \sigma_H \xi^2) / (\xi + 0.3)$, 得到 42515.58cm^{-1} 。本文给出的为 42418.26cm^{-1} 。

5) ArV $3s^2 3p 3d^1 P$

Ekberg^[5] 根据等电子序外推, 确认 Schönheit^[6] 的 466.82\AA 为 ArV $3s^2 3p^2 S_0 - 3s^2 3p 3d^1 P_1$ 能级间的跃迁, 从而给出 $3s^2 3p 3d^1 P_1$ 的能值。本文没有观察到该谱线, 而文献 [7] 中所列出的确定的 ArV 谱线本文都观察到。另外, 从文献 [6] 中可以看出, 高次离化谱线的强度要比低次的强, 而 466.82\AA 的强度只有 6, 所以我们认为该线不是 ArV, 可能是低次离化谱线。本文观察到 465.00\AA 的强度随电感值变化的规律与 ArV 线相同 [图 3 (见图版 II)], 确认为 $3s^2 3p^2 S_0 - 3s^2 3p 3d^1 P_1$ 之间的跃迁, 从而给出 $3s^2 3p 3d^1 P_1$ 的能值为

表 3 根据 Ar 的新谱线定出新光谱项及其能级

离化级次	$\lambda_{\text{观察}}(\text{\AA})$	归 属	黑 度 值
ArIV	466.53	$3s^23p^3P_{1/2}-3s^23p^2(^1D)3d^2S_{1/2}^*$	46 ¹⁾
	466.93	$^2P_{3/2}-^2S_{1/2}^*$	85 ²⁾
	487.99	$3s^23p^3D_{5/2}-3s^23p^2(^3P)3d^2F_{7/2}^*$	93
	491.00	$^2D_{3/2}-^2F_{5/2}^*$	70
	491.31	$^2D_{5/2}-^2F_{3/2}^*$	60
ArV	450.58	$3s^23p^2D_2-3s^23p3d^1D_2^*$	91
ArVI	427.58	$3s3p^2D_{3/2}-3p^3P_{1/2}^*$	5
	427.80	$^2D_{3/2}-^2P_{3/2}^*$	5
	428.08	$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}^*$	5
	508.83	$3s3p^2S_{1/2}-3p^3P_{1/2}^*$	84
	509.21	$^2S_{1/2}-^2P_{3/2}^*$	97
	543.03	$3s3p^2P_{1/2}-3p^3P_{1/2}^*$	6
	543.45	$^2P_{1/2}-^2P_{3/2}^*$	11
	547.17	$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}^*$	7
	547.69	$^2P_{3/2}-^2P_{3/2}^*$	3

* 本文给出的能级.

1) ArIII 线干扰,可区分开.

2) ArVI 线干扰,可区分开.

252968cm^{-1} , 与原能值相差达 847cm^{-1} . 此外,还观察到归属为 $3s^23p^2D_2-3s^23p3d^1P_1$ 的 422.54\AA 线(见表 2).

3. 新光谱项及其项值的确定

根据谱线强度随电感值变化的规律、等电子序外推、各光谱项之间的相对位置或同一电子组态的几个光谱项之间的相对位置以及多重线组中各谱线之间的强度关系和谱线间的波数差,我们定出如下的新光谱项及其项值.

1) ArIV $3s^23p^2(^3P)3d^2F$

我们观察到 487.99\AA , 491.00\AA 和 491.31\AA 一组谱线(谱线强度随电感值变化的情况见图 1) 归属为 $3s^23p^3D-3s^23p^2(^3P)3d^2F$ 的跃迁:

$$\begin{array}{lll} 487.99\text{\AA} & 3s^23p^3D_{5/2}-3s^23p^2(^3P)3d^2F_{7/2} & \\ 491.00\text{\AA} & ^2D_{3/2}-^2F_{5/2} & \\ 491.31\text{\AA} & ^2D_{5/2}-^2F_{5/2} & \end{array}$$

由此得到 $3s^23p^2(^3P)3d^2F_{7/2,5/2}$ 的能值分别为 226141.7cm^{-1} 和 224756.7cm^{-1} .

2) ArIV $3s^23p^2(^1D)3d^2S$

本文观察到 466.53\AA 和 466.93\AA 两条谱线,归属为 $3s^23p^3P-3s^23p^2(^1D)3d^2S$. 466.53\AA 有 ArIII 谱线干扰, 466.93\AA 有 ArVI 谱线干扰,实验上都可以区分开(见图 1),由此得到 $3s^23p^2(^1D)3d^2S_{1/2}$ 的能值为 249198cm^{-1} .

3) ArV $3s^23p3d^1D$

从图 1 可以看到, 450.58\AA 的强度随电感值变化的情况与已知 ArV 445.997\AA 线组相同,将该线归属为 $3s^23p^2D_2-3s^23p3d^1D_2$, 由此得 $3s^23p3d^1D_2$ 的能值为 238237cm^{-1} .

