

钯原子谱线的分支比测量 *

韩丽丽 戴振文[†] 王云鹏 蒋占魁

(吉林大学物理学院 相干光与原子分子光谱教育部重点实验室,长春 130023)

(2007 年 10 月 12 日收到 2007 年 11 月 15 日收到修改稿)

运用钯元素空心阴极灯和高分辨率光栅单色仪测量了钯原子 $4d^9 6s$ 和 $4d^9 5d$ 组态的 7 个偶宇称能级的发射光谱,确定了这些能级向 $4d^9 5p$ 组态能级跃迁产生的 15 条谱线的跃迁分支比. 本文大部分结果是对文献中钯元素原子相关光谱参数的重要修正.

关键词: 原子光谱, 钯原子, 分支比, 空心阴极灯

PACC: 3200, 3270

1. 引言

自由原子或离子的各种跃迁参数,如能级寿命、分支比和振子强度等,是非常重要的物理参数,它们在原子物理、天体物理、等离子体物理以及分析化学等学科中具有重要的理论和实际应用价值^[1-3]. 跃迁概率和振子强度实验值是检验各种原子理论模型的准确性和适用性的重要参考数据,同时也是天体物理学中通过光谱技术测定太阳和恒星中元素丰度的基础. 在分析化学中,元素跃迁分支比的准确测量是准确定量分析的基础. 运用光谱学技术实验测量能级寿命和跃迁分支比,然后计算得到不同能级间的跃迁概率和振子强度是确定这些原子数据的常用实验方法^[3].

最近,Engleman 等人^[4]通过对钯(Pd)元素空心阴极灯发射谱进行傅里叶变换分析,较精确地确定了 Pd 原子的 67 条偶宇称能级和 76 条奇宇称能级. Pd 原子和离子的谱线很早就在太阳以及其他一些恒星的发射光谱中被观测到^[5-7],很多研究组根据天体光谱数据并结合原子物理参数推算了太阳和其他恒星的 Pd 元素丰度,结果差别较大,其中一个主要原因是计算过程中采用的 Pd 原子和离子的原子物理参数不尽相同^[3,8]. 尽管 Corliss 等人^[9]测量的 70 种原子的跃迁概率是一个获得分支比数据的重要参考资料,但是实践表明他们的数据存在较大的

系统误差^[10-13]. Doidge^[10]曾用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定了 Pd 原子奇宇称 $4d^9 5p$ 组态两个能级的跃迁分支比. 另外他还明确指出,对于 Pd 的原子数据仍需要做许多更加准确的测量研究工作^[11]. 本文研究内容正是在这种背景下展开的. 本文运用 Pd 元素空心阴极灯和高分辨率光栅单色仪测量了 Pd 原子两个重要偶宇称组态 $4d^9 6s$ 和 $4d^9 5d$ 的 7 个偶宇称能级的发射光谱,得到这些能级向 $4d^9 5p$ 组态能级跃迁产生的 15 条谱线的跃迁分支比. 测量结果将有助于对该元素原子光谱参数的修正和补充.

2. 实验装置

实验中,采用钯元素阴极的空心阴极灯(varsal instruments inc.)作为发射源,其中载气为填充压强 753 Pa 的氩气,窗口为石英玻璃材料. 灯电源为 JH-B 型激活器(威格拉斯仪器(北京)有限公司). 空心阴极灯发出的光通过焦距为 10 cm 的石英透镜会聚到焦距 500 mm 单色仪的入射狭缝($10 \mu\text{m}$)上. 所用光栅单色仪型号为 SpectraPro-500i(Acton Research Corporation),光栅刻线 1800 g/mm,光谱分辨率 0.03 nm. 信号由安装在出射狭缝($10 \mu\text{m}$)处的光电倍增管(Hamamatsu R928)接收并传输到微机中. 整套测量系统由微机控制.

标定光谱仪器的响应函数时,使用的标准灯光

* 国家自然科学基金(批准号:10274025)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dai@jlu.edu.cn

源是辐射功率为 1000 W 的卤钨灯 ,该灯在各波段的辐射功率由中国计量科学研究院标定 . 标定过程中由标准灯取代空心阴极灯 , 测量其发射谱 . 为了保证标准灯工作电流的稳定性 , 采用 HP/Agilent 6030A 1000 W 供电电源 , 工作电流为 (8.500 ± 0.003) A. 开灯预热 30 min 后 , 标准灯辐射强度的不稳定性可保持在 $0.2\% \cdot h^{-1}$ 以内 . 测量四次标准灯的发射谱和一次环境光噪声背景信号 . 将扣除环境噪声后的标准灯发射谱测量数据与标准灯的标准辐射数据结合分析 , 得到整个光电检测系统(包括石英透镜)的光谱响应曲线 . 光谱响应曲线的标定范围为 250—750 nm. 在 250 nm 附近的最弱辐射区域 , 辐射强度的不确定度小于 4% , 其他波段的不确定度则更小 .

3. 分支比测量结果

如果处于激发态能级 k 的原子可以分别向较低能级 i 和 j 跃迁 , 则所产生的两条发射谱线的分支比 R_{ij} 被定义为

$$R_{ij} = \frac{A_{ki}}{A_{kj}} = \frac{I(\lambda_{ki})}{I(\lambda_{kj})}, \quad (1)$$

其中 λ 为发射谱线的峰值波长 , 谱线强度 $I(\lambda) = I'(\lambda)E(\lambda)$, $I'(\lambda)$ 为 λ 处实测谱线的面积积分强度 , $E(\lambda)$ 为测量系统的光谱响应函数 , 即通过标准灯标定的光谱响应曲线 . 通常 将最强跃迁 $k \rightarrow j$ 的谱线强度 $I(\lambda_{kj})$ 作为参考标准 , 并令其分支比 $R_{kj} = 1$, 由此可以确定其他谱线的分支比 . 为了准确标识 Pd 原子的每条相关发射谱线 , 我们以文献 [9, 14, 15] 中的能级和谱线波长数据为主要参考资料 .

为了检测空心阴极灯的自吸收效应 , 实验中分别测定了不同工作电流 (5.6 和 7 mA) 时空心阴极灯的发射光谱 , 对比分析后发现没有自吸收现象发生 . 因此我们将工作电流保持在生产商指定工作电流 6 mA 状态 , 对空心阴极灯发射谱进行多次测量 .

分支比测量结果中包含的系统误差主要来源于系统光谱响应函数的标定误差以及谱线积分强度拟合结果的不确定度 . 本实验中所测量的大部分谱线位于可见波段 , 在该光谱区域 , 我们测量系统的光谱响应函数的标定误差为 3% . 谱线积分强度拟合的不确定度与其信噪比有关 , 高信噪比的较强谱线具有很小的拟合不确定度 , 根据本文所测光谱的情况 , 每条谱线的拟合不确定度都小于 3% . 另外 , 实验中多次测量带来的统计误差为 2% 左右 .

为了验证测量系统测得实验结果的可靠性 , 我们首先对有较精确测量结果并且常被用于光谱响应内定标法的 Ar II $4d^4P_{5/2}$ 能级的跃迁分支比数据^[16] 进行了测量和分析 , 所得实验结果以及与文献报道结果的比较列于表 1 中 . 可以看到 在误差范围内本文测量结果与文献结果符合得很好 , 这表明本文所用的光谱测量系统是稳定可靠的 .

表 1 Ar II $4d^4P_{5/2}$ 能级发射谱线的分支比

波长(空气)nm	分支比	
	本文	文献 [16]
313.9035	0.405(20)	0.3769(11)
316.9686	0.313(15)	0.3286(7)
342.1629	0.054(3)	0.0504(3)
386.8548	1	1

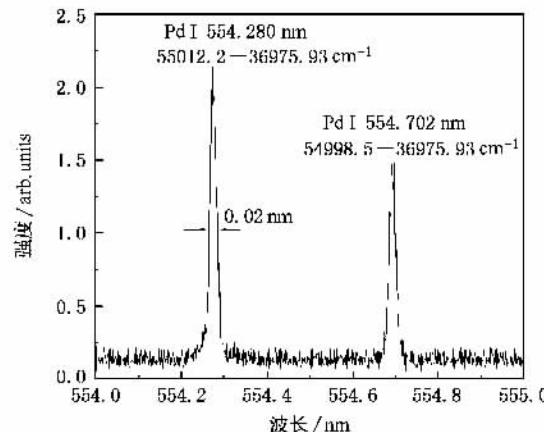


图 1 钯元素空心阴极灯的部分发射谱

我们对 Pd 原子 $4d^96s$ 和 $4d^95d$ 组态的 7 个偶宇称能级的发射谱进行了测量 , 得到它们向 $4d^95p$ 组态能级跃迁产生的 17 条谱线 . 这两个组态的电子间相互作用接近纯 jK 耦合图像 , 因此它们的能级采用 jK 谱项符号来命名 , 其本征矢纯度都很高^[4] . 图 1 给出所测得的 554.0—555.0 nm 波长范围内的发射谱 . 采用高斯线型函数对每条谱线进行理论拟合 , 并得到各谱线的面积积分强度 $I(\lambda)$. 计入测量系统的光谱响应修正后 , 得到真实的谱线强度 $I(\lambda)$, 进而计算出各能级的跃迁分支比 , 测量分析结果如表 2 所示 , 其中也分别给出由文献 [9, 14] 中的跃迁概率和谱线强度推算出的分支比数据作为比较 . 必须指出 , 本文结果是光子流密度的比值 , 而文献 [14] 中数据是辐射强度(能量流密度)的比值 . 因为光子流密度与跃迁概率成正比关系 , 但与跃迁频率(波长)无关 , 所以能够真实反映跃迁概率的相对大小 , 这也

正是分支比的真正物理意义所在。表2中能级、谱项名称和谱线波长分别采用文献[4,9,15]的数据。实验测量中,我们没有观测到876.135和683.342 nm两条谱线,主要原因是所用的光谱仪在876.135 nm处的探测响应效率较低以及683.342 nm谱线较弱。在我们的测量结果中,只有478.818和531.257 nm两条谱线的分支比与根据Corliss等人^[9]测量的跃迁概率推算的结果符合得较好,其中531.257 nm谱线

和另一条谱线573.661 nm的分支比也与由文献[14]的谱线强度推算结果在误差范围内一致。但是其他5条谱线的结果与文献[9]和[14]的推算结果间存在较大差别,可见本文结果对文献中的分支比数据而言是一个重要的修正。Dodge^[10]运用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定的Pd原子奇宇称4d⁹5p组态两个能级的5条谱线的跃迁分支比也与Corliss等人跃迁概率推算结果相差较大。

表2 钯原子偶宇称能级的分支比

k能级/cm ⁻¹	i能级/cm ⁻¹	空气波长/nm	分支比		
			本文	文献[9]	文献[14]
48804.2 4d ⁹ (² D _{5/2})5d[5/2]	34068.93	678.452	0.73(36)	0.467	0.542
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	35451.40	0.16(11)	0.136	0.133
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[7/2]	35927.89	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[7/2]	37393.71	—	0.622	0.542
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	34068.93	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	37393.71	0.38(20)	0.481	0.400
54820.6 4d ⁹ (² D _{5/2})5d[3/2]	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	478.818	0.81(41)	0.842	1
	34068.93	481.751	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	573.661	—	—	—
	37393.71	569.509	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	35451.40	0.57(28)	0.921	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[7/2]	36975.93	1	1	1
55012.2 4d ⁹ (² D _{5/2})5d[7/2]	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	511.081	0.49(29)	0.706	0.733
	35927.89	523.486	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	554.280	—	—	—
	37393.71	567.007	0.49(25)	0.48	0.514
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[7/2]	36180.64	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	36975.93	—	—	—
54998.5 4d ⁹ (² D _{5/2})5d[5/2]	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	554.702	1	1	1
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	40368.73	—	0.124	0.114
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	39858.33	0.43(22)	0.500	0.556
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[5/2]	534.510	1	1	1
	40771.46	561.944	—	—	—
	4d ⁹ (² D _{5/2})5f[3/2]	—	—	—	—

使用本文的光谱测量系统,我们曾经测定了Pd原子一些奇宇称能级的分支比,并结合能级自然辐射寿命数据推算出相应跃迁的振子强度,用其分析了太阳光球中Pd的元素丰度 A_{Pd} ,所得结果 1.67 ± 0.04 与通过陨石分析得到的结果 $A_{\text{Pd}} = 1.66 \pm 0.02$

非常符合^[8]。这进一步证明本文使用的光谱测量系统的可靠性。

感谢中国科学院长春光学精密机械与物理研究所李福田研究员在光谱响应标定方面的帮助。

- [1] Hu M H ,Wang Z W 2004 *Chin . Phys .* **13** 1246
- [2] Teng H G ,Shen B F ,Zhang W Q ,Xu Z Z 1994 *Acta Phys . Sin .* **43** 205 (in Chinese)[滕华国、沈百飞、张文琦、徐至展 1994 物理学报 **43** 205]
- [3] Biémont E ,Grevesse N ,Kwiatkowsk M ,Zimmermann P 1982 *Astron . Astrophys .* **108** 127
- [4] Engleman R Jr ,Litzén U ,Lundberg H ,Wyart J F 1998 *Phys . Scr .* **57** 345
- [5] Ross J E ,Aller L H 1976 *Science* **197** 1223
- [6] Lundberg H ,Johansson S G ,Larsson J ,Leckrone D S ,Litzen U ,Svanber S ,Wahlgren G M ,Zerne R 1996 *Astrophys . J.* **469** 388
- [7] Leckrone D S ,Johansson S ,Wahlgren G M 1993 *Phys . Scr .* **T47** 149
- [8] Xu H L ,Sun Z W ,Dai Z W ,Jiang Z K ,Palmeri P ,Quinet P ,Biémont E 2006 *Astronomy & Astrophysics* **425** 357
- [9] Corliss C H ,Bozma W R 1962 *NBS Monograph 53* (Washington D . C . :U . S . Government Printing Office) p291
- [10] Dodge P S 1999 *Spectrochim . Acta B* **54** 2167
- [11] Dodge P S 1995 *Spectrochim . Acta B* **50** 209
- [12] Corliss C H 1967 *Spectrochim . Acta B* **23** 117
- [13] Duquette D W ,Lawler J E 1985 *J . Opt . Soc . Am . B* **2** 1948
- [14] Reader J ,Corliss C H ,Wiese W L 1980 *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions , NSRDS-NBS 68* (Washington D . C . :U . S . Government Printing Office) p107
- [15] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels ,NSRDS-NBS 35* (Washington D . C . :U . S . Government Printing Office) p38
- [16] Whaling W ,Carle M T ,Pitt M L 1993 *J . Quant . Spectrosc . Radiat . Transfer* **50** 7

Measurement of branching ratios of Pd I^{*}

Han Li-Li Dai Zhen-Wen[†] Wang Yun-Peng Jiang Zhan-Kui

(Key Laboratory of Coherent Light ,Atomic and Molecular Spectroscopy ,Ministry of Education ,

Department of Physics ,Jilin University ,Changchun 130023 ,China)

(Received 12 October 2007 ; revised manuscript received 15 November 2007)

Abstract

With a hollow cathode lamp and a highly-resolution grating monochromator ,the emission spectrum of 7 energy levels from the even-parity configurations 4d⁹6s and 4d⁹5d of palladium(Pd) have been measured . Branching ratios of 15 lines produced by the transitions from these levels to 4d⁹5p levels were derived . The majority of our results can provide corrections for the related atomic parameters of Pd atom in the literature .

Keywords : atomic spectra , palladium atom , branching ratio , hollow cathode lamp

PACC : 3200 ,3270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274025).

† Corresponding author. E-mail : dai@jlu.edu.cn