DOI:10.19322/j. cnki. issn. 1006-4710. 2022. 02. 011

时间分辨激光诱导荧光光谱法测量钒原子 3d³4s4p 奇宇称能级自然辐射寿命

姜立运,贺雅奇,张 磊,徐 峰

(陕西理工大学物理与电信工程学院,陕西汉中723000)

摘要:为了精确地测量更多原子和离子能级自然辐射寿命,进一步填充光谱数据库,本文运用时间 分辨激光诱导荧光光谱法(TR-LIF)测量了钒原子 6 条电子组态为 $3d^34s4p$,能级位置高于 40 000 cm⁻¹奇字称能级的自然辐射寿命。其中,3 条能级的寿命值与他人测量结果差别不超过 $\pm 5\%$,符 合得很好,另有 3 条能级寿命为首次报道。此外,对于未被收录进美国国家标准与技术研究院 (NIST)数据库的 40 299.87 cm⁻¹、40 437.36 cm⁻¹能级,通过实验测量出寿命结果分别为 9.8 ns 和 10.8 ns,有效地证明了这两个能级的存在。

Measurement of natural radiative lifetimes on odd parity levels from $3d^34s4p$ of vanadium by the time-resolved laser-induced fluorescence method

JIANG Liyun, HE Yaqi, ZHANG Lei, XU Feng

(School of Physics and Telecommunication Engineering,

Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: In order to further supplement the spectral database of atomic and ion levels, natural radiative lifetimes of 6 high-lying odd parity levels above 40 000 cm⁻¹ from $3d^34s4p$ of V atom are measured by the method for the time-resolved laser-induced fluorescence. Among them, 3 lifetimes are in good agreement with those measured by others with the difference within $\pm 5\%$, and another 3 lifetimes are reported for the first time to our best knowledge. In addition, for the 40 299. 87 and 40 437. 36 cm⁻¹ energy levels not included in the National Institute of Standards and Technology (NIST) database, the experimental lifetime results are 9.8 ns and 10.8 ns respectively, effectively proving the existence of these two energy levels.

Key words: laser-induced fluorescence; vanadium; natural radiative lifetime

激光诱导荧光光谱法测量原子和离子能级自然 辐射寿命是目前公认的较为可靠的测量能级寿命的 方法之一。对自然辐射寿命的测量研究可以验证原 子和离子的能级位置、价电子的耦合机制和总角动 量量子数等信息。另外,结合实验测量的能级寿命 和跃迁分支比确定的振子强度值,被天体物理学家 用来计算宇宙星体中元素的丰度值并由此推算星体 的年龄、演化过程和表面环境等相关的天体物理参数^[1-2]。因此,原子和离子能级的自然辐射寿命等基础光谱数据的测量研究非常重要。

近年来,属于过渡族元素的金属钒,因其在冶金、纳米材料和绿色环保电池中的优异表现引起了 人们的广泛关注^[3-4]。此外,对宇宙天体辐射光谱的 研究中,钒原子的谱线也在太阳光球层和多个冷 A

收稿日期: 2021-06-17; 网络出版日期: 2021-11-20

网络出版地址: https://kns. cnki. net/kcms/detail/61. 1294. N. 20211118. 2116. 002. html

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项资助项目(17JK0130);陕西理工大学博士人才启动资助项目(SLGQD14-06)

通信作者:姜立运,男,博士,讲师,研究方向为原子和离子能级自然辐射寿命、跃迁分支比、跃迁几率和振子强度的测量。 E-mail: lyjiang2014@126.com

型特殊星(AP星)光谱中被观测到^[5-7]。因此,通过 实验测量和理论计算等手段获取大量精确的钒原子 结构和光谱数据,不断改进和完善钒原子结构模型 参数,以实现更好的开发利用钒原子是人类目前迫 切需要解决的科学问题之一。自1973年开始,利用 束-箔技术、金属热蒸发、激光选择激发法和激光诱 导荧光光谱法,部分钒原子能级的寿命被测量报 道[8-11]。2014年,王茜等[12]运用激光诱导荧光光谱 法测量了钒原子 79条能级的自然辐射寿命,其中 75条为首次报道。同年, Den Hartog 等^[13]用空芯 阴极灯生成原子束的激光诱导荧光光谱法测量了钒 原子介于 18 086 cm⁻¹至 47 702 cm⁻¹之间 168 条能 级的自然辐射寿命,其中61条为首次报道。最近几 年,关于钒元素的研究多为高阶离子理论方面的计 算模拟[14-16],但是所用理论模型参数仍然需要大量 精确实验数据进行不断修正。

本文在对上述研究工作细致调研后,测量了钒 原子 6 条高于 40 000 cm⁻¹高激发态能级的自然辐 射寿命值,其中 3 条能级的寿命为首次报道。这些 结果提供了部分能级存在的实验依据,进一步填充 了钒原子能级光谱数据库。

1 基本原理

见图 1,被激发到目标能级 E_i 上的电子会通过 受激辐射、自发辐射和无辐射等过程跃迁到符合选 择定则的低能级。在实验过程中,如果激发光在 t = 0时刻停止,则可以近似认为能级 E_i 的弛豫过 程只包含自发辐射过程,粒子数密度 N_i 随时间 t 变 化的关系由下式决定:

$$N_i(t) = N_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{1}$$

式中: $N_i(0)$ 是t=0时刻能级 E_i 的粒子数密度; τ_i 是 E_i 能级的自发辐射寿命。





由此可得能级 E_i 的辐射荧光强度与时间的关系表达式为:

$$I_{ij}(t) = I_{ij}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$
(2)

式中: $I_{ij}(0)$ 表示 t = 0时刻能级 E_i 向低能级辐射的荧光强度。由式(2)可看出,激发态能级辐射的荧光强度随时间作自然指数衰减变化,因此只要通过 实验测量出荧光辐射随时间变化的曲线就可以得到 能级的自发辐射寿命。

2 实验装置

测量钒原子能级寿命的装置见图 2,大致可分 为等离子体产生系统,激发系统,真空系统和探测系 统四部分。



图 2 钒原子寿命测量实验装置图 Fig. 2 Experimental setup of lifetimes measurements of V I

2.1 等离子体产生系统

利用 Nd:YAG 激光器 B(Continuum Precision II)输出的波长为 532 nm,能量为 5~10 mJ 的激光脉冲经过凸透镜聚焦到安装在旋转杆上的钒金属靶片表面,通过烧蚀产生圆锥体形状的包含原子和低价离子的钒等离子体,见图 3。



2.2 激发系统

运用激光器 A(Spectra-Physics Quanta-Ray) 输出的激光脉冲泵 浦染料激光器(Sirah Cobra-Stretch),使用 DCM 染料时可以获得输出波长范围 为 604~658 nm 的激发光,经过 BBO 晶体倍频后波 长范围可拓展到 205~220 nm。激发光沿水平方向 入射到钒靶上方 8~10 nm 处等离子体区域内与其 相互作用,自由原子的电子受激跃迁到待测能级上。 激发脉冲与烧蚀脉冲之间的时间延迟由一台数字延 迟信号发生器(SRS Model 535)控制。

2.3 真空系统

真空系统由 8 面安装玻璃镜片的真空室、机械 泵和真空泵组成。该系统将真空室气压维持在 10⁻³~10⁻⁴ Pa,沿水平方向的激发光与竖直方向的 烧蚀光产生的等离子体在真空室内相互作用,完成 电子由基态或亚稳态到待测能级的跃迁。

2.4 探测系统

待测能级辐射的荧光经过滤波片滤除散射波后 被石英透镜聚焦到单色仪狭缝处,通过单色仪选择 观测波长,筛选后的荧光由光电倍增管(Hamamatsu R3809U-58,上升时间为163 ps)收集信号并将 其传输到 2.5 GHz 示波器((Tektronix DPO 7254) 上显示并测量数据。通过恰当选取观测波长判断信 号的能级归属,排除干扰能级后,调节出信号较强且 受干扰较小的观测波长来采集荧光信号。

3 寿命测量

根据美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology,NIST)原子光 谱数据库和 Sugar 等^[17]发表的文献提供的钒原子 和一价离子能级计算出所有高能级的激发波长和符 合跃迁选择定则的向低能级辐射波长,以确定激发 方案和荧光信号的观测波长。以 40 693.83 cm⁻¹能 级为例,其采集自发辐射荧光的激发和观测波长见 图 4。



图 4 40 693.83 cm⁻¹能级激发和观测方案图 Fig. 4 Excitation and observation scheme diagram of 40 693.83 cm⁻¹

采集荧光衰减曲线数据时,通过对信号进行 1000次平均来提高其信噪比。采集10条以上烧蚀 激光和激发激光之间不同延迟时间条件下的荧光曲 线,以确保获得不受激发光影响的寿命值,见图 5。



图 5 42 245.45 cm⁻¹能级寿命与延迟时间关系图 Fig. 5 Relationship between lifetimes and delay times of 42 245.45 cm⁻¹

在采集荧光数据的中间和结尾阶段,我们遮挡 烧蚀激光并采集激发光脉冲曲线,通过对荧光衰减 曲线作激发光脉冲和纯自然指数函数的解卷积拟合 来获得能级的自发辐射寿命,图6为42245.45 cm⁻¹能 级的解卷积拟合结果。对于实验过程中可能会出现 的影响寿命精确度的碰撞效应、超辐射效应、饱和效 应、飞出视场效应、量子拍效应和复合背景光等,我 们均采取了有效的措施进行消除或避免^[18-19]。



图 6 42 245.45 cm⁻¹能级荧光信号与激发光解卷积拟合图 Fig. 6 Fitted deconvolution curve between fluorescence signal and laser pulse of 42 245.45 cm⁻¹

4 结果与讨论

本文所测量的钒原子奇字称能级的自然辐射寿命结果见表 1,共测量了电子组态为 3d³4s4p 的能级位置高于 40 000 cm⁻¹的 6条能级寿命结果,其中 3条寿命值为首次报道。为了证明我们实验测量结果的可靠性,将文献中可以查到的 Wang 等^[12]和 Den Hartog 等^[13]测量的部分能级寿命结果也列入表 1中。从比较结果来看,我们与以上二者的测量

结果符合得很好,误差范围不超过 \pm 5%,这充分证 明了我们所测数据是非常可靠的。通过比对我们发 现 40 299.87 cm⁻¹和 40 437.36 cm⁻¹两条能级并未 收录到 NIST 数据库中,这说明在收录和编辑钒原 子能级数据时,对于这两条能级参数的可靠性是持 怀疑态度的,本文通过实验测量出二者的能级寿命, 很好的证明了这两条能级光谱参数的可靠性。

表 1 钒原子奇宇称能级自然辐射寿命及相应激发方案表 Tab. 1 Table of natural radiative lifetimes and corresponding excitation schemes for odd parity levels of V I

待测能级[17]				激发波长/	观测波长/	寿命/ns	
组态	谱项	J	能级/(cm ⁻¹)	nm	nm	本文	其他文献
$3d^34s4p$	$x^2 S^0$	1/2	40 299.87	313.609	406	9.8(4)	_
	$x^2 P^0$	3/2	40 437.36	312.880	403	10.8(4)	_
	$w^2 P^0$	3/2	40 693.83	321.991	371	12.0(4)	_
	$v^{\scriptscriptstyle 4} P^{\scriptscriptstyle 0}$	1/2	41 751.93	310.489	377	7.3(3)	$7.4(5)^{[12]}, 7.1(2)^{[13]}$
	$r^4 D^0$	3/2	41 999.26	310.804	378	7.7(3)	$7.7(5)^{[12]}, 7.4(2)^{[13]}$
	$r^4 D^0$	7/2	42 245.45	308.444	376	12.3(5)	$12.4(9)^{[12]}, 11.8(2)^{[13]}$

注:寿命栏中 9.8(4)表示 9.8±0.4。

5 结 论

本文共测量了 6 条钒原子奇字称能级的自然辐 射寿命值,这些能级均高于 40 000 cm⁻¹,所测寿命 处于 7.3 ns 到 12.3 ns 之间,不确定度不超过 ±5%。其中 3 条能级的寿命与 Wang 等^[12]和 Den Hartog 等^[13]测量的结果比较,在误差范围内符合 得很好,另有 3 条能级的寿命为首次报道。此外, 40 299.87 cm⁻¹和 40 437.36 cm⁻¹两条能级的信息 因其可靠性不足未被收录进 NIST 数据库,本文通 过实验测量出二者的寿命,有力地证明了其光谱数 据的可靠性,为丰富钒原子能级数据库提供了实验 依据。此外,新报道的三条能级寿命结果有助于联 合实验或理论获得的分支比数据确定相应谱线的跃 迁几率和振子强度,为原子能级结构、等离子体物理 以及天体物理等领域的研究工作提供基本的数据 参考。

参考文献:

- [1] WICKLIFFE M E, LAWLER J E, NAVE G. Atomic transition probabilities for Dy I and Dy II[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2000, 66(4): 363-404.
- [2] XU H L, PERSSON A, SVANBERG S, et al. Radiative lifetime and transition probabilities in Cd I and Cd II[J]. Physical Review A, 2004, 70: 042508.
- [3] 杨才富. 钒微合金化钢的技术进展与应用[J]. 钢铁研 究学报,2020,32(12): 1029-1043. YANG Caifu. Recent development and applications of

vanadium microalloying technology[J]. Journal of Iron and Steel Research. 2020, 32(12): 1029-1043.

- [4] 李鹏,向国洪,王勇军,等. 钒的应用研究综述[J]. 化工 管理,2021(1):72-73.
- [5] LAWLER J E, WOOD M P, DEN HARTOG E A, et al. Improved V I log(gf) values and abundance determinations in the photospheres of the sun and metal-poor star HD 84937[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2014, 215(2): 1-13.
- [6] SCOTT P, ASPLUND M, GREVESSE N, et al. The elemental composition of the Sun II. The iron group elements Sc to Ni[J]. Astronomy & Astrophysics, 2015, 573, A26: 1-33.
- [7] WOOD M P, SNEDEN C, LAWLER J E, et al. Vanadium transition in the spectrum of Arcturus [J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2018, 234 (2).
- [8] ROBERTS J R, ANDERSEN T, SØRENSEN G. Determination of atomic lifetimes and absolute oscillator strengths for neutral and ionized vanadium[J]. The Astrophysical Journal, 1973, 181: 587-604.
- [9] RUDOLPH J, HELBIG V. Lifetimes of excited states of neutral titanium and vanadium[J]. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1982, 15: 599-602.
- [10] DOERR A, KOCK M, KWIATKOWSKI M, et al. Lifetimes and oscillator strengths of neutral vanadium [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1985, 33(1): 55-62.
- [11] XU Huailiang, JIANG Zhankui, LUNDBERG H. Lifetime measurements in neutral and singly ionized vanadium[J]. Journal of the Optical Society of America

B, 2006, 23(12): 2597-2600.

- [12] WANG Q, JIANG L Y, QUINET P, et al. TR-LIF lifetime measurements and HFR+ CPOL calculations of radiative parameters in vanadium atom (VI) [J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2014, 211: 31-37.
- [13] DEN HARTOG E A, LAWLER J E, WOOD M P, et al. Radiative lifetimes of V I and V II[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2014, 215: 7-13.
- [14] NILSSON H, ANDERSSON J, ENGSTRÖM L, et al. Experimental transition probabilities for 4p - 4d spectral lines in V II[J]. Astronomy & Astrophysics, 2019, 622; A154.
- [15] AGGARWAL K. Energy levels and radiative rates for transitions in S-like Sc VI, V VIII, Cr IX, and Mn X [J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 2020 131: 101284.

- [16] PÉREZ-CALLEJO G, JARROTT L C, LIEDAHL D A, et al. Measuring the oscillator strength of intercombination lines of helium-like V ions in a laser-produced-plasma[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2020, 256: 107326.
- [17] SUGAR J, CORLISS C. Atomic energy levels of the ironperiod elements: potassium through nickel[R]. 1985.
- [18] FENG Yanyan, JIANG Liyun, WANG Qian, et al. Radiative lifetimes of highly excited even-parity levels in Gd I and Gd II[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2011, 418(2): 998-1003.
- [19] LI Yongfan, GENG Yidan, LIU Meina, et al. Radiative parameters of high-lying levels in neutral rhodium
 [J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2021, 503(4): 5085-5090.

(责任编辑 王绪迪)

(上接第 230 页)

- [12] 易欣. PPP 轨道交通项目多任务委托代理监管激励机 制[J]. 交通运输系统工程与信息,2016,16(3):1-7.
 YI Xin. Incentive mechanism of public-private partnership rail transit project from the perspective of multitask principal-agent model[J]. Journal of Transportation Systems Engineering and Information Technology, 2016, 16(3): 1-7.
- [13] YAO Min, WANG Fang, CHEN Zhiyuan, et al. Optimal incentive contract with asymmetric cost information[J]. Journal of Construction Engineering and Management, 2020, 146(6): 04020054.
- [14] 赵卓,李玖灵.政府与社会资本合作中的激励机制研 究——基于委托代理理论[J].改革与战略,2018,34 (11):35-40.

ZHAO Zhuo, LI Jiuling. Research on incentive mechanism of PPP project in the cooperation between government and social capital—based on principal agent theory[J]. Reformation & Strategy, 2018, 34 (11): 35-40.

- [15] 肖万,孔潇.政府补贴、绩效激励与 PPP 模式的收益分 配[J].工业技术经济,2020,39(12):3-12.
 XIAO Wan, KONG Xiao. Government subsidy, performance incentive and income distribution of PPP model[J]. Journal of Industrial Technological Economics, 2020, 39(12): 3-12.
- [16] FRIEDMAN D. Evolutionary games in economics[J]. Econometrica, 1991, 59(3): 637-666.
- [17] 肖光睿. 国外道路 PPP项目失败案例剖析[EB/OL].
 (2016-03-25)[2021-12-27]. https://www.cpppc.org/ opt/pmo/nfs/images/www/201604/
 011846468du0.pdf.

XIAO Guangrui. Study on failures of international road PPP projects [EB/OL]. (2016-03-25) [2021-12-27]. https://www.cpppc.org/opt/pmo/nfs/images/www/ 201604/011846468du0.pdf.

(责任编辑 周 蓓)