Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 8, с. 511 – 515 © 2019 г. 25 апреля

Метод прямого обнаружения и исследования долгоживущих возбужденных состояний одно- и многозарядных ионов переходных и редкоземельных металлов

С. Ф. Белых[+1)], *А. Б. Толстогузов*[*×], *А. Д. Беккерман*[°], *Т. В. Богданова*[∇]

[+]*142121 Подольск, ул. 43 Армии 13, Россия*

[*]*Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Рязань, Россия*

[×]*Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*

[°]*Schulich Faculty of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology, 32000 Haifa, Israel*

[∇]*Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 2019 г.
После переработки 6 марта 2019 г.
Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Предложен метод прямого обнаружения и исследования долгоживущих возбужденных состояний одно- и многозарядных ионов переходных и редкоземельных металлов, позволяющий измерять спектры фотонов при распаде долгоживущих состояний ионов данной кратности заряда, времена жизни таких состояний, а также исследовать влияние электрического поля на характеристики долгоживущих состояний. Впервые обнаружен эффект быстрого распада долгоживущих состояний при воздействии электрического поля.

DOI: 10.1134/S0370274X19080034

Современные исследования, связанные с разработкой логических ячеек для квантовых компьютеров [1], созданием нового поколения стандартов времени [2], поиском активных сред для ионных лазеров на парах металлов [3], развитием метода исследования ионно-оптических систем различного назначения [4, 5], нуждаются в знании характеристик долгоживущих возбужденных состояний ионов переходных и редкоземельных элементов. В оптической спектроскопии накоплен большой объем данных о сложных спектрах испускания таких ионов [6–9][2)]. Для наиболее интенсивных линий, соответствующих распаду короткоживущих состояний, определены энергетические уровни и времена жизни $\tau \approx \approx 10^{-8}$ с (электронные переходы между такими уровнями разрешены правилами отбора). Существенно меньше данных о долгоживущих состояниях ($\tau > > 10^{-5}$ с), распад которых частично запрещен правилами отбора. Причина этого связана со спецификой традиционных методов измерения спектров, поскольку, в стремлении получить интенсивный сигнал, регистрацию фотонов производят из элемента объема потока равновесного металлического пара, в котором поддерживают высокую концентрацию испаренных атомов и осуществляют их ионизацию и возбуждение. В этих условиях эффективность сбора фотонов, испускаемых при распаде коротко- и долгоживущих состояний, существенно различна: значительная часть частиц в долгоживущих состояниях покидает область регистрации до того, как испустит фотоны. Поэтому линии, относящиеся к долгоживущим состояниям, имеют малую интенсивность, что ограничивает возможности исследования. Такие данные следует рассматривать как ориентировочные и это стимулирует развитие иных методов их получения.

В настоящей работе предложен и реализован метод прямого обнаружения и исследования долгоживущих состояний одно- и многозарядных ионов переходных и редкоземельных металлов.

Суть метода состоит в использовании пучков ионов, возбужденных в долгоживущие состояния. Такие пучки эффективно генерируются источником ионов [10], созданным для изучения ионно-фотонной эмиссии [11] и реакций окисления на поверхности металлов, бомбардируемых ионами редкоземельных

[1)]e-mail: serolg@rambler.ru

[2)]Имеются в виду спектры испускания свободных ионов, а не ионов, внедренных в качестве примеси в твердые тела или жидкости.

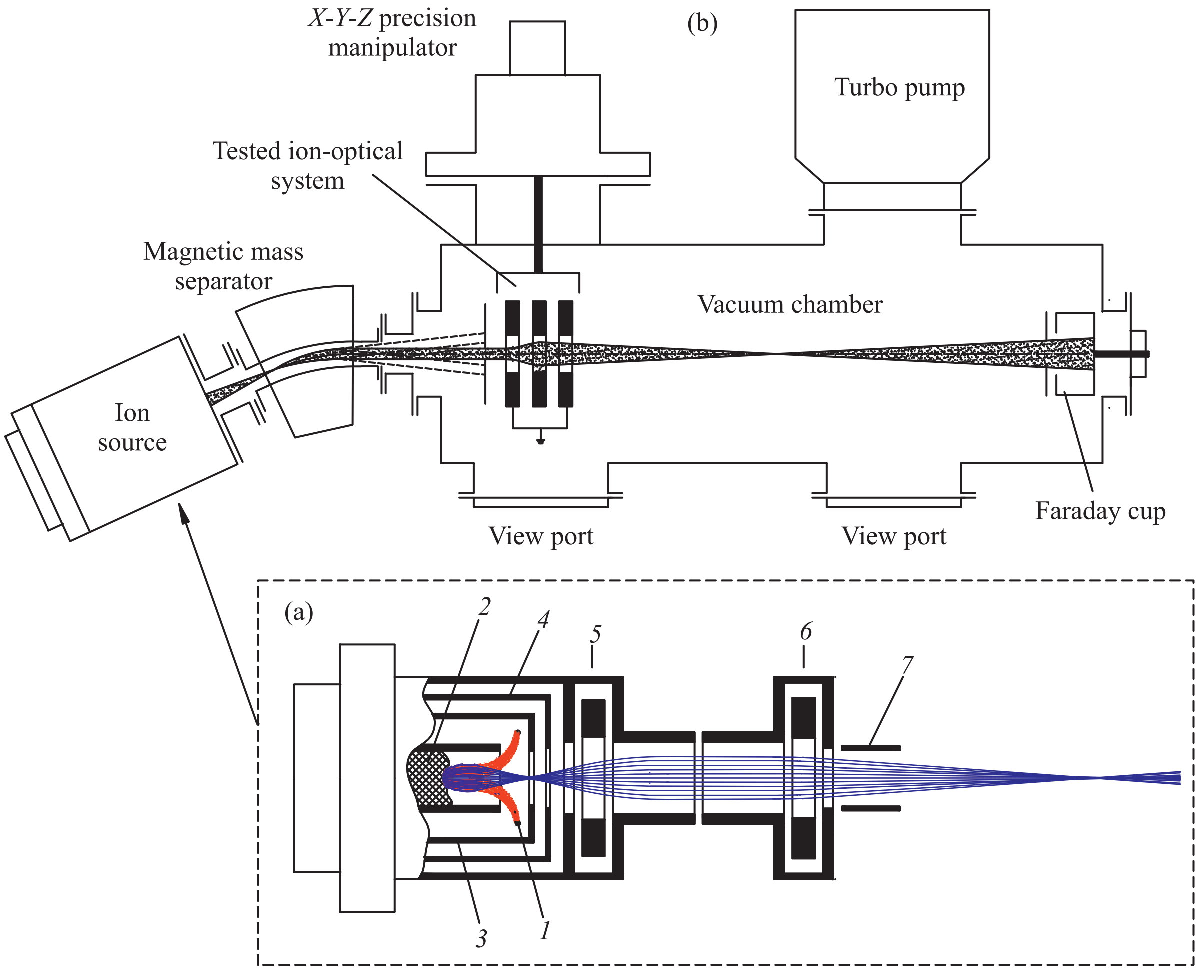

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема источника ионов: *1* – катод, *2* – резервуар (анод) для загрузки рабочего вещества, *3* – отражающий электрод, *4* – ускоряющий электрод, *5* и *6* – одиночные электростатические линзы, *7* – дефлектор. На рисунке приведены траектории электронного и ионного пучков. (b) – Схема экспериментального прибора для исследования "светящихся ионных пучков"

элементов [12]. Принцип действия источника основан на применении остро сфокусированного пучка электронов для испарения металлов, ионизации и возбуждения испаренных атомов (рис. 1a). Оптимальный режим генерации ионов и формирования пучков, а также характеристики пучков ионов подробно приведены в [10]. При тестировании источника ионов получены следующие результаты:

1. Источник генерирует пучки ионов различных металлов (Al, Sc, Cu, Nb, Gd, Dy, Ho, Yb) с энергией однозарядных ионов $E_0 = 1{-}20$ кэВ и величиной ионного тока $I_0 \sim (1 \div 30) \cdot 10^{-6}$ А.

2. Масс-спектрометрические измерения показали, что ионные пучки содержат одно- и многозарядные M^{q+} ($q = 1 \div 6$) ионы (рис. 2a).

3. Обнаружено, что для переходных и редкоземельных металлов (Sc, Dy, Ho, Gd, Yb), существенная часть одно- и многозарядных ионов возбуждена в долгоживущие состояния с временами жизни $\tau > 10^{-5}$ с. Распад таких состояний сопровождается эмиссией фотонов с линейчатым спектром, расположенным в видимом диапазоне [4, 5].

Формирование из возбужденных ионов "светящихся ионных пучков" представляет интерес в связи с возможностью прямого обнаружения и исследования характеристик долгоживущих состояний. Свечение пучков ионов исследовалось с помощью прибора (рис. 1b), состоящего из источника ионов [10], магнитного масс-сепаратора, камеры с окнами для наблюдения и регистрации свечения в направлении, ортогональном направлению распространения пучка (что исключает допплеровское уширение линий), манипулятора для крепления и точного позиционирования ионной оптики, цилиндра Фарадея для измере-

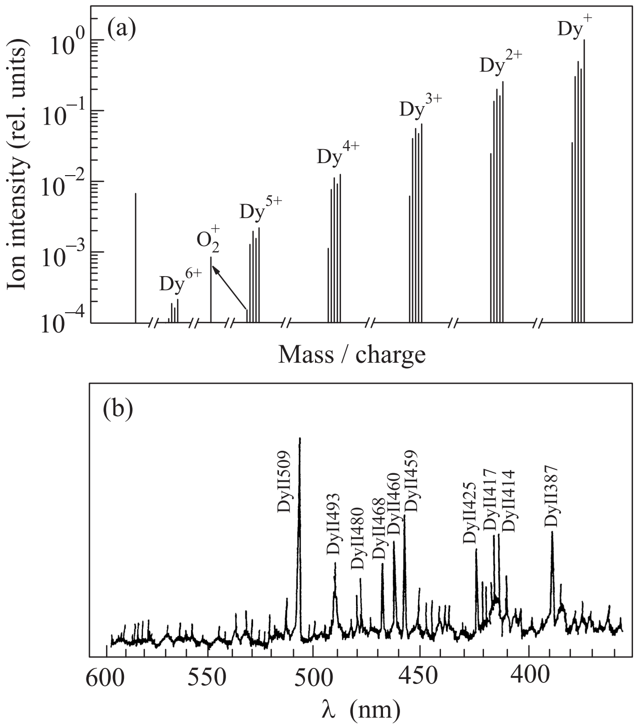

Рис. 2. (a) – Диаграмма масс-спектра пучка ионов Dy^{q+} ($q = 1 \div 6$). Для каждого значения q сигнал содержит пять пиков, соответствующих стабильным изотопам с массами 160, 161, 162, 163 и 164. (b) – Оптический спектр свечения пучка возбужденных однозарядных ионов диспрозия, измеренный для ионного пучка с энергией ионов $E_0 = 3$ кэВ и током пучка $I_0 = 2\cdot 10^{-6}$ А

ния ионного тока и откачной системы. Исследования выявили следующие характеристики свечения:

• пучки ионов испускают свечение, которое можно наблюдать визуально без адаптации зрения при ионном токе $I_0 \sim (2–3)\cdot 10^{-6}$ А, а также фотографировать, либо измерять спектрометрическим методом;

• свечение испускается ионами изотропно и визуализирует траектории ионных пучков в свободном пространстве и в пространстве, содержащим электрические и магнитные поля;

• интенсивность свечения пучка не зависит от давления P остаточного газа в камере прибора в диапазоне ($3\cdot 10^{-8} < P < 5\cdot 10^{-5}$ Тор). Это свидетельствует о том, что причина возникновения свечения пучка не определяется столкновениями ионов с молекулами остаточного газа;

• интенсивность свечения пучков слабо убывает с расстоянием x от анода источника. Для ионов редкоземельных элементов (с энергией $E_0 = 3$ кэВ и скоростью $v_0 \approx 3\cdot 10^4$ м/с), свечение наблюдается вплоть до $x \approx 1$ м, что позволило грубо оценить время жизни τ ($\tau \approx x/v_0 > 10^{-5}$ с) долгоживущих состояний.

Обнаружение долгоживущих состояний осуществлялось путем регистрации спектра свечения из элемента объема пучка ионов, расположенного на расстоянии $x_0 \approx 0.4$ м от анода источника. Условия эксперимента обеспечили регистрацию фотонов при распаде долгоживущих состояний ионов данной кратности заряда (короткоживущие состояния атомов и ионов полностью распадались вблизи анода источника) и исключали засветку от катода источника ионов. На рисунке 2b, в качестве примера, приведен спектр свечения пучка однозарядных ионов диспрозия. Подобные спектры были получены также для двух- и трехзарядных ионов диспрозия. По сравнению со спектрами, измеренными традиционными методами [7], представленный спектр существенно "упрощен" – он содержит линии, соответствующие распаду только долгоживущих состояний ионов, а интенсивности этих линий достаточны для измерения времени жизни τ таких состояний, используя следующий простой метод. Число зарегистрированных фотонов dN/dt, испущенных в единицу времени из элемента объема пучка ионов dV, дается выражением:

$$\frac{dN}{dt} = -KA_{ik}N_0 \exp\left(-A_{ik}\frac{x_0}{v_0}\right),$$

где K – коэффициент сбора фотонов, A_{ik} – вероятность спонтанного перехода с испусканием фотона с длиной волны λ_{ik}, N_0 – концентрация возбужденных ионов в области анода, $v_0 = \sqrt{2qe(U_0)/m}$ – скорость иона, q и m – кратность заряда и масса иона, e – заряд электрона, U_0 – потенциал анода. При вариации U_0 изменяется скорость ионов v_0 и из зависимости $\ln\left|\frac{dN}{dt}\right|$ от v_0^{-1} определяется время жизни $\tau = A_{ik}^{-1}$. При этом магнитное поле, обеспечивающее прохождение ионов с заданной скоростью v_0 через масс-сепаратор, корректируется по максимуму ионного тока, приходящему в цилиндр Фарадея.

Важно, что траектории светящихся ионных пучков самосогласованы с их объемными зарядами. Поэтому воздействие электрического поля объемного заряда пучка на долгоживущие состояния можно изучать непосредственно, например, при фокусировке пучка ионов с помощью электростатической линзы. Отметим, что в литературе отсутствуют данные о влиянии электрического поля на вероятность распада долгоживущих состояний ионов переходных и редкоземельных металлов. На рисунке 3 приведены фотографии прохождения пучка однозарядных ионов диспрозия через одиночную электростатическую линзу при различных значениях потенциала V, приложенного к ее среднему электроду. Эти результаты демонстрируют, что, с ростом потенциала V, кроссовер пучка смещается к линзе, а его диаметр d уменьшается. При $V = 2.4$ кВ "острая" фокусировка ($d \approx 0.1$ мм) вызывает полное исчезновение свечения пучка после прохождения кроссовера (рис. 3c). Обнаруженный эффект свидетельствует о

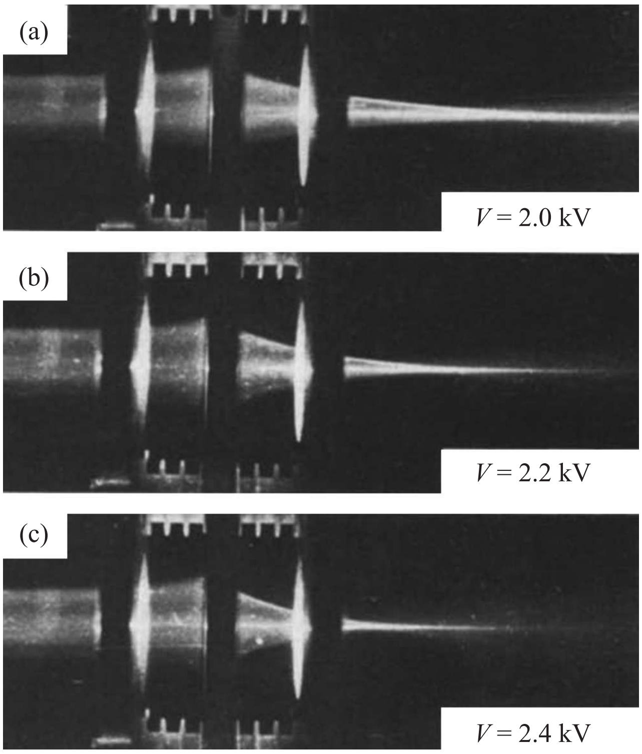

Рис. 3. Снимок светящегося пучка однозарядных ионов диспрозия, проходящего через одиночную электростатическую линзу при различных значениях потенциала V, приложенного к ее среднему электроду. Энергия ионов $E_0 = 3$ кэВ, ток ионного пучка $I_0 = 8 \cdot 10^{-6}$ А. Диаметр пучка на входе в линзу ~ 18 мм. Диаметр отверстий в электродах линзы 24 мм

появлении дополнительного более вероятного канала распада долгоживущих состояний при достижении "критических" параметров кроссовера (диаметра d, концентрации n_i и суммарного заряда Q ионов в объеме кроссовера). Такой канал может возникнуть либо за счет безызлучательной релаксации возбуждения при неупругих столкновениях ионов в объеме кроссовера, либо при взаимодействии ионов с электрическим полем, создаваемым зарядом Q.

Оценка концентрации $n_i = 2.1 \cdot 10^{11}$ см$^{-3}$ и длины свободного пробега λ ($\lambda \gg d$) ионов в объеме кроссовера (считая его сферой с диаметром $d = 2r_0$) показала, что исчезновение свечения не связано с неупругими столкновениями. При оценке значения λ использовались как газокинетическое сечение столкновения, так и сечение, соответствующее наибольшему сближению ионов в рассматриваемом случае.

Обсудим возможные сценарии взаимодействия ионов, возбужденных в долгоживущие состояния, с электрическим полем, создаваемым зарядом Q. Электрическое поле индуцирует в ионе дипольный момент $P = \sigma E(r)$, где $\sigma \approx 10^{-23}$ см^3 – статическая поляризуемость иона, $E(r)$ – напряженность поля. Взаимодействие дипольного момента с полем увеличивает энергию возбужденного уровня на величину $\Delta W = \sigma E^2/2$ (статический эффект Штарка [13]). Как показала оценка, при $E(r_0) \approx 610$ В $\cdot$ см$^{-1}$, величина ΔW крайне мала и не обеспечивает смешивания возбужденных уровней с ближайшими вышележащими уровнями короткоживущих состояний, которое может привести к быстрому распаду долгоживущих состояний. Такой вывод согласуется с данными рис. 3c. Действительно, прохождение пучка ионов вблизи среднего электрода линзы, где электрическое поле имеет большую напряженность $E^* \approx 1000$ В $\cdot$ см$^{-1}$ ($E^* > E(r_0)$), не вызывает исчезновения свечения пучка.

Рассмотрим теперь сценарий взаимодействия неоднородного электрического поля с движущимися ионами. Хотя напряженность поля $E(r)$, создаваемого зарядом Q, относительно мала, тем не менее при быстром приближении иона к кроссоверу напряженность поля вблизи иона изменяется с большой скоростью $\frac{dE}{dt} = \frac{2kQv_0}{(r-v_0t)^3} \approx 7 \cdot 10^{11}\ \frac{\text{В}}{\text{см} \cdot \text{с}}$ ($k = 9 \cdot 10^9$ н $\cdot$ м$^2 \cdot$ К$^{-2}$, $Q = 1.7 \cdot 10^{-14}$ К, $v_0 = 3 \cdot 10^4$ м $\cdot$ с$^{-1}$ – скорость иона, r – расстояние от центра кроссовера до иона, t – текущее время). В этих условиях возможна генерация одиночного импульса электромагнитного излучения, который можно, преобразовав в интеграл Фурье, представить в виде излучения со сплошным спектром. Большая совокупность таких импульсов создает вблизи кроссовера интенсивное электромагнитное излучение со сплошным спектром. Взаимодействие этого излучения с движущимися ионами (динамический эффект Штарка [13]) может инициировать электронные переходы из долгоживущих состояний как на более низкие энергетические уровни (индуцированное испускание фотонов), так и на более высокие энергетические уровни (поглощение фотонов), соответствующие короткоживущим состояниям, что также должно приводить к быстрой релаксации возбуждения.

Для более детального обсуждения причин, приводящих к эффекту исчезновения свечения при "острой" фокусировке ионного пучка, необходимы расчеты методом квантовой электродинамики процесса взаимодействия иона редкоземельного элемента, возбужденного в долгоживущее состояние, и электромагнитного излучения со сплошным спектром. Расчеты взаимодействия атома водорода, возбужденного в метастабильное состояние $2s$, с излучением абсолютно черного тела, показали, что происходит уширение и смешивание уровня $2s$ с вышележащим уровнем $2p$, приводящее к быстрой релаксации возбуждения [14]. К сожалению, для ионов редкоземельных элементов подобные расчеты отсутствуют.

Следует отметить, что закономерности спектров испускания свободных ионов легких элементов соответствуют схеме L-S связи (L и S – орбитальный и спиновый моменты электронов), учитывающей спин-орбитальное взаимодействие в качестве малого возмущения кулоновского взаимодействия электронов с ядром иона, и следующим из схемы правилам отбора по ΔL и ΔS, основанным на законах сохранения энергии, момента импульса и симметрии пространственных и спиновых координат электронов [15]. Согласно правилам отбора, возбужденные состояния ионов разделяются на разрешенные ($\tau \approx 10^{-8}$ с) и метастабильные ($\tau > 10^{-1}$ с). Однако для ионов тяжелых элементов, имеющих d- и f-электронные оболочки, спин-орбитальное взаимодействие существенно возрастает, что частично нарушает правила отбора [15] и приводит к уменьшению времени жизни низколежащих метастабильных состояний до значений $\tau > 10^{-5}$ с. Именно такие долгоживущие состояния ионов исследуются в настоящей работе. Взаимодействие возбужденного иона с постоянным электрическим полем смещает электронные оболочки относительно ядра, нарушая симметрию иона, что может инициировать дальнейшее уменьшение времени релаксации возбуждения. Не исключено, что взаимодействие электромагнитного излучения со сплошным спектром с возбужденным ионом формирует новую квантовую систему "возбужденный ион + электромагнитное поле" со своей структурой энергетических уровней [13] и иными правилами отбора.

Таким образом, в настоящей работе предложен и реализован метод прямого обнаружения и исследования долгоживущих возбужденных состояний одно- и многозарядных ионов переходных и редкоземельных элементов. Метод позволяет измерять оптические спектры фотонов, испускаемых при распаде долгоживущих состояний ионов данной кратности заряда и времена жизни таких состояний, а также исследовать влияния электрического поля собственного объемного заряда пучка на долгоживущие состояния ионов. В процессе таких исследований впервые обнаружен эффект быстрой релаксации долгоживущих состояний при "острой" фокусировке ионного пучка с помощью одиночной электростатической линзы. Обсуждаются возможные причины возникновения обнаруженного эффекта.

Авторы благодарят Б. А. Ципинюка за полезное обсуждение результатов.

1. V.I. Troyan, P.V. Borisyuk, A.V. Krasavin, O.S. Vasiliev, V.G. Palchikov, I.A. Avdeev, D.M. Chernyshev, S.S. Poteshina, and A.A. Sysoeva, Eur. J. Mass Spectrom. **21**, 1 (2015).
2. T. Schneider, E. Peik, and Chr. Tamm, Phys. Rew. Lett. **94**, 230801 (2005).
3. I.G. Ivanov, E.L. Latush, and M.F. Sem, *Metal Vapour Ion Lasers: Kinetic Processes and Gas Discharges*, Chichester–N.Y.–Brisbane–Toronto–Singapure (1996), 285 p.
4. S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, U.Kh. Rasulev, and I.V. Redina, NIM B **59**, 106 (1991).
5. S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, L.V. Lutkova, Y.N. Lysenko, U.K. Rasulev, and I.V. Redina, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki **62**(6), 179 (1992).
6. C.H. Corliss and W.R. Bozman, *Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy Elements*, U. S. Natl. Bur. of Stand. Monograph **53**, U.S.G.P.O. Washington, DC (1962) [Ч. Корлисс, У. Бозман, *Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов*, Мир, М. (1968), 562 с.].
7. А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер, *Таблицы спектральных линий*, Наука, М. (1969), 784 с.
8. Н.П. Пенкин, В.Н. Горшков, В.А. Комаровский, ЖПС **61**(4), 533 (1984).
9. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов*, Энергоиздат, М. (1986), 344 с.
10. R.N. Evtukhov, S.F. Belykh, and I.V. Redina, Rev. Sci. Instrum. **63**, 2463 (1992).
11. S.F. Belykh, Ju.N. Lysenko, I.V. Redina, U.Kh. Rasulev, and V.Kh. Ferleger, NIM B **78**, 134 (1993).
12. S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, I.V. Redina, and V.Kh. Ferleger, NIM B **95**, 300 (1995).
13. Н.Б. Делоне, Соросовский образовательный журнал **5**, 90 (1998).
14. Т.А. Залялютдинов, Д.А. Соловьев, Н.Л. Лабзовский, ЖЭТФ **153**(1), 13 (2018).
15. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, М. (1963), 704 с.