

ЕМІСІЙНА ВУФ СПЕКТРОСКОПІЯ АВТОІОНІЗАЦІЙНИХ СТАНІВ АТОМІВ МЕТАЛІВ

Г.Г. Богачьов

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

Приведено короткий огляд експериментальних досліджень збудження квазіметастабільних автоіонізаційних станів атомів металів при електрон-атомних зіткненнях методами емісійної спектроскопії, виконаних під керівництвом професора І.С. Алексахіна, а також описано деякі нові дослідження прояву автоіонізаційних станів у емісійних спектрах атомів.

Перші згадування в літературі про емісійні переходи з атомних станів, що лежать вище границі іонізації, датовані ще 1930-ми роками [1]. Оскільки головним каналом розпаду цих станів є перехід в неперервний спектр (тобто розпад з викидом електрона), вони дістали назву автоіонізаційних станів (АІС). Згодом систематичні пошукові дослідження щодо випромінювального розпаду АІС були стимульовані потребами техніки в джерелах потужного короткохвильового випромінювання.

На початку 1970-х років І.С. Алексахін ініціював такі дослідження у лужних атомах. На той час вже було відомо про існування у них АІС, включаючи й метастабільні, з мікросекундними часами життя. Вони утворюються при збудженні електрона сильнозв'язаної зовнішньої замкненої оболонки np^6 (до того ж може переходити у збуджені стани й валентний електрон). Через це від їх радіаційного розпаду з переходом на звичайні атомні стани слід було очікувати ліній в області вакуумного ультрафіолету (ВУФ) коротше 120 нм.

Під керівництвом І.С. Алексахіна і за його безпосередньої участі на установці з електронним та атомним пучками, що перетиналися, обладнаній ВУФ спектрометром, було виконано ретельне дослідження спектрів цезію для різних значень енергії збуджуючих електронів. Пошук увінчався успіхом і перший результат

досліджень було опубліковано в короткій статті [2] під назвою “*Экспериментальное обнаружение эмиссионных линий с автоионизационных уровней цезия*”. На спрощеній схемі рівнів (див. рис.1) показано, як вперше знайдені спектральні лінії λ 96.0 нм та λ 108.5 нм вдалося ототожнити з переходами з атомних станів, що лежать над границею іонізації, або АІС, на звичайні стаціонарні стани атома цезію.

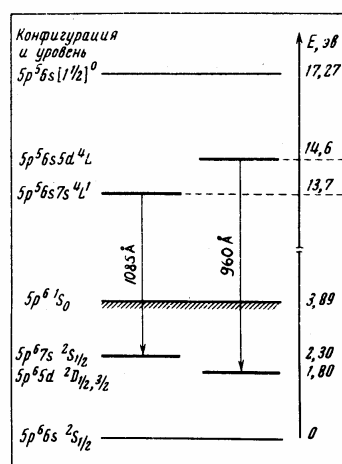


Рис.1. Схема рівнів цезію, яка пояснює походження знайдених емісійних ліній [2].

Власне, використана назва станів, відповідальних за раніше невідомі лінії, не цілком коректна, оскільки, очевидно, в цьому випадку маємо справу з такими станами, розпад яких шляхом викиду електрона (автоіонізації) суттєво сповіль-

нений. Згодом такі стани були названі 'квазіметастабільними' [3].

Надалі було виконано такі ж пошукові дослідження для інших лужних атомів (калій та рубідій), а пізніше й для лужно-земельних (кальцій, стронцій, барій). Важливу інформацію для ототожнення нових спектральних ліній постачали функції збудження (ФЗ), що для них були виміряні. Дані про виявлення нових спектральних ліній публікувалися в журналах «Оптика и спектроскопия», «Украинский физический журнал», «Журнал прикладной спектроскопии» тощо.

У подальшому весь одержаний матеріал про нові емісійні переходи було детально проаналізовано на базі останніх досягнень ВУФ спектроскопії (як емісійної, так

і фотопоглинання) лужних та лужно-земельних атомів, а також електронної спектроскопії АІС цих атомів при збудженні їх електронним ударом. Як результат вийшла підсумкова публікація [4]. В таблиці зібрано дані про всі знайдені емісійні лінії атомів лужних металів, що належать переходам з АІС на звичайні атомні рівні. Поряд з одержаними в експерименті величинами довжин хвиль та енергій збудження ліній в таблиці вміщено і їх значення, розраховані на основі енергій рівнів, відомих за даними інших авторів. Також подано енергії E_{max} , що відповідають максимумам ФЗ цих ліній, і оціночні значення перерізів збудження Q_{max} в максимумі.

Таблиця. Дані про випромінювальні розпади АІС, знайдені в спектрах атомів К, Rb, Cs при збудженні в електрон-атомних зіткненнях [4].

	Експеримент		Розрахунок		Ідентифікація	E_{max} , eV	Q_{max} , 10^{-17} см ²
	λ , нм	E_{exc} , eV	λ , нм	E_{exc} , eV			
K I	67.5 ± 0.2	20 ± 2	67.3	20.021	$3p^6 4p^2 P^0_{3/2} - 3p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$	—	—
	72.3 ± 0.2	19.8 ± 0.5	72.1	19.865	$3p^6 3d^2 D_{5/2} - 3p^5 4s 3d^4 P^0_{5/2}$	28	0.29
	75.5 ± 0.2	19.8 ± 0.5	75.3	19.865	$3p^6 4d^2 D_{5/2} - // -$	28	0.13
	77.0 ± 0.2	20 ± 2	76.9	19.865	$3p^6 5d^2 D_{5/2} - // -$	—	—
Rb I	82.4 ± 0.2	17.4 ± 1	82.4	16.633	$4p^6 5p^2 P^0_{3/2} - 4p^5 5s 5p^4 S_{3/2} ?$	22	0.28
	85.0 ± 0.2	17 ± 2	85.1	16.966	$4p^6 4d^2 D_{5/2} - 4p^5 5s 4d^4 P^0_{5/2}$	—	—
Cs I	96.0 ± 0.2	14.3 ± 1.5	95.9	12.927	$5p^6 6s^2 S_{1/2} - 5p^5 6s 5d^4 P^0_{3/2} ?$	16	1.1
	104.8 ± 0.3	14 ± 2	—	—	—	—	—
	108.5 ± 0.3	14.1 ± 1.5	108.8	13.201	$5p^6 5d^2 D_{5/2} - 5p^5 6s 5d^4 P^0_{5/2}$	14.5	5.8
	111.1 ± 0.3	14 ± 2	111.4	12.927	$5p^6 5d^2 D_{5/2} - 5p^5 6s 5d^4 P^0_{3/2}$	—	—
	119.6 ± 0.4	14 ± 2	—	—	—	—	—

Логічним продовженням циклу вищезгаданих робіт стала спроба знайти випромінювальні переходи з квазіметастабільних АІС атомів всередині самої системи АІС. Об'єктом для цього було обрано атом літію. Для нього з'явилась інформація про спостереження в експериментах з пучковоплівковим збудженням [5] низки слабких спектральних ліній в області 180-300 нм, які було попередньо ототожнено з переходами між квартетними АІС. Безпосереднім підтвердженням цьому можуть бути експериментальні дані про порого

збудження ліній. Ретельне дослідження спектрів випромінювання, які збуджувались при зіткненнях електронів з атомами літію, дозволило виявити невідомі доти спектральну лінію λ 293.4 нм та ще декілька слабших за неї більш короткохвильових ліній – $\lambda\lambda$ 193.1, 198.5, 204.0, 217.3 та 233.7 нм [6] (див. рис.2). Для лінії λ 293.4 нм була одержана також ФЗ та визначена величина порогу збудження, що становила 61.5 ± 0.5 eV. Пороги збудження інших згаданих ліній були більшими і склали 63 ± 1.0 eV. Беручи до уваги,

що величини енергетичних проміжків, які відповідають цим лініям, не перевищують 6 еВ, легко зрозуміти, що усі нові лінії є результатом комбінацій всередині системи АІС. ФЗ лінії 293.4 нм дає додатковий аргумент для віднесення її вихідного рівня до АІС, оскільки за своєю формою вона різко відмінна від ФЗ присутніх у спектрі ліній LiI та LiII.

З переходом на якісно вищу автоматизовану систему реєстрації з накопичуванням корисного сигналу при багатократному скануванні вимірюваного діапазону енергії збуджуючих електронів були повторно переіряні ФЗ спектральних ліній калію, що виходять з квазіметастабільних АІС [7]. Результати вимірів загалом підтвердили раніше одержані дані для ФЗ лінії 72.1 нм з непарного рівня $3p^5 4s 3d^4 P^o_{5/2}$. Вдалося також одержати ФЗ слабкої лінії 67.4 нм, віднесеної до переходу з парного рівня $3p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$ (див. рис.3).

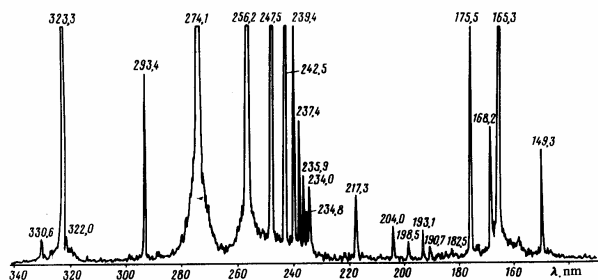


Рис.2. Спектр літію при енергії бомбардуєчих електронів 100 еВ [6].

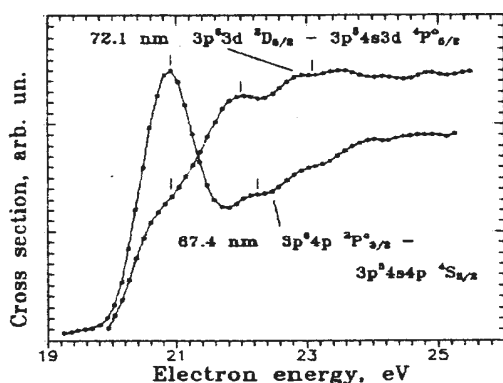


Рис.3. Функції збудження спектральних ліній атома калію, що належать переходам з АІС [7].

Як видно з рисунка, ФЗ лінії 67.4 нм має домінуючий максимум відразу за порогом збудження, чим суттєво відрізняється від ФЗ лінії 72.1 нм.

Нещодавно в роботі [8] шляхом вимірювання спектрів ежектованих електронів, що утворюються при зіткненнях електронів з атомами калію, було одержано припорогову ділянку ФЗ для вихідного рівня лінії 67.4 нм. Отже, можна констатувати факт одержання вперше ФЗ квазіметастабільного рівня $3p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$ по обох каналах його розпаду – радіаційному й електронному. Наявність припорогового максимуму на ФЗ цієї лінії, одержаній нами з оптичних вимірювань, підтверджується даними вимірювань ФЗ по спектрах ежектованих електронів. Походження цього максимуму, за [8], пов'язане з високоенергетичними K^- резонансами $3p^5 4s 4p^2$ конфігурації.

Вищезгадане стосується безпосередньої участі квазіметастабільних АІС у формуванні спектру випромінювання атомів в якості вихідних станів випромінювальних переходів. Проте на даний час відомо також і про непрямі процеси з участю короткоживучих АІС, що проявляються в випромінювальному каналі розпаду збуджених атомів.

Зрозуміло, що електронний розпад АІС не може безпосередньо заселяти рівні зв'язаного спектру атомів. Однак це виявляється можливим [9-11] за рахунок непружної взаємодії після зіткнення (ВПЗ) ежектованого та повільного розсіяного електронів, що знаходяться у неперервному спектрі в полі позитивного іона, завдяки якому відбувається ефективне захоплення повільного електрона іоном на збуджений атомний рівень.

В роботах [9, 10] розглядається прояв ВПЗ при збудженні атомних станів. Профіль структури на ФЗ, зумовлений ефектом ВПЗ після збудження АІС з енергією E_a та шириною Γ_a , описується залежністю

$$P_{ex}(E_1) = \exp\left[-\frac{\Gamma_a}{E_1 + E_b} \cdot \left(\frac{R}{E_1}\right)^{1/2}\right] \cdot \frac{\Gamma_a}{(E_1 + E_b)^2} \cdot \left(\frac{R}{E_1}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

де $E_1 = E - E_a$ – залишкова енергія розсіяного електрона після збудження АІС; E_b – енергія зв'язку дискретного атомного рівня, збуджуваного завдяки ВПЗ (відлічується від потенціалу іонізації); E – енергія налітаючого електрона; $R = 13.6058$ еВ (стала Ридберга). Максимум цієї структури, що спостерігається при деякій енергії налітаючих електронів $E = E_{max}$ (зв'язаний з E_1), відповідає найбільш ймовірному обміну енергією між ежектованим при розпаді АІС та розсіяним електронами з захопленням останнього у зв'язаний атомний стан. Зауважимо, що енергії таких максимумів повинні бути не менше енергій відповідних АІС. Величина E_1 зв'язана з енергією та шириною АІС, енергією зв'язку дискретного рівня і в класичному наближенні, згідно з [9], є розв'язком рівняння

$$(3E_1 + E_b) \cdot \Gamma_a \cdot \left(\frac{R}{E_1}\right)^{1/2} = (E_1 + E_b) \cdot (5E_1 + E_b) \quad (2)$$

Це рівняння одержується за умови $dP_{ex}(E_1)/dE_1 = 0$.

Енергія налітаючого електрона E_{max} , при якій функція збудження має максимум, більше енергії спорідненого АІС на величину найбільш ймовірного енергетичного обміну E_1 між ежектованим та розсіяним електронами, тобто $E_{max} = E_a + E_1$. Таким чином, величина зсуву E_1 уявного положення АІС відносно його дійсного положення визначається шириною АІС, а також енергією зв'язку дискретного рівня, який заселяється завдяки процесу ВПЗ.

В роботі [11] фактично вперше при оптичних вимірюваннях були виявлені прояви ефекту ВПЗ. На оптичних ФЗ спектральних ліній атома магнію, що збуджувалися при зіткненнях електронів з атомами (розкид збуджуючих електронів за енергією був $\Delta E \sim 0.1$ еВ), поблизу області локалізації нижніх АІС були знайдені максимуми з характерним зсувом їх

відносно енергетичних положень цих АІС. Вони були зсунуті в бік більших енергій, причому тим більше, чим меншою була енергія зв'язку вихідного рівня лінії. Експериментальні дані про зсуви уявних положень АІС, з якими було пов'язано походження знайдених максимумів, дали можливість оцінити величини їх ширин.

Зауважимо, що в [11] досліджувалися лише лінії різкої та дифузної серій (з рівнів 1S , 3S та 1D , 3D відповідно), які лежать у видимій області та ультрафіолеті. Головна ж серія атома магнію, за винятком першої (резонансної) лінії, попадає в область вакуумного ультрафіолету. Подібна ситуація має місце для атомів підгрупи цинку, а також деяких інших. У зв'язку з цим нами було розпочато роботи з метою заповнити вказану прогалину.

Наші перші дослідження у вказаному напрямку для магнію [13] (при $\Delta E \sim 0.8$ еВ) показали наявність помітного вкладу ВПЗ у заселення вихідних рівнів його головної серії. В подальшій роботі [14] приведено результати детального експериментального дослідження (при $\Delta E \sim 0.7$ еВ) та теоретичного аналізу ефекту ВПЗ для чотирьох членів головної серії атома магнію, що виходять з рівнів $np \ ^1P^o_1$ ($n=4 \div 7$), при збудженні атомів електронним ударом в діапазоні енергій від порогу до потенціалу двократної іонізації.

Як видно з рис.4, ФЗ досліджених членів головної серії однотипні як за їх поведінкою в цілому, так і за характером наявних особливостей. Найбільш значною особливістю є чітко виражений максимум за потенціалом іонізації, що переходить у слабо спадаюче "плато" із збільшенням енергії електронів. Ширина цього максимуму визначається величиною розкиду налітаючих електронів за енергією. На висхідній ділянці ФЗ помітні також по два уступи. Положення особливостей відмічені на рисунку стрілками.

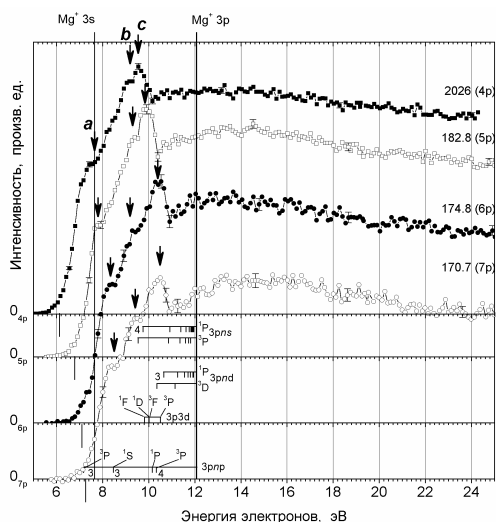


Рис.4. Функції збудження ліній головної серії атома магнію [14].

Порівняння енергій знайдених особливостей з енергіями нижніх АІС (вони нанесені на рис.4) показує, що дві з них (*a*, *c*) можуть бути пов'язані з механізмом заселення вихідних рівнів шляхом ефекту ВПЗ. Основний максимум (*c*) відповідає АІС $3p4s\ ^1P^o_1$, тоді як уступ (*a*), ймовірно, має бути приписаний до найнижчої автоіонізаційної конфігурації $3p^2$.

Аналогічні дослідження було виконано для головних серій ZnI та CdI, причому у випадку цинку з $\Delta E \sim 0.7$ еВ, тоді як у випадку кадмію з $\Delta E \sim 0.6$ еВ [15]. На рис.5 показано ФВ для трьох ліній атома цинку, які виходять з рівнів $np\ ^1P^o_1$ (158.9, 145.8, 140.4 нм, де $n=5, 6, 7$ відповідно), а на рис.6 – для трьох аналогічних ліній атома кадмію (166.9, 152.7, 146.9 нм, де $n=6, 7, 8$ відповідно). Як видно, у випадку цинку структура за потенціалом іонізації, яка має місце на ФЗ ліній головної серії, дещо багатша, ніж для кадмію.

На обох рисунках нанесено також відомі з літератури енергетичні положення атомних АІС. Зважаючи на ці дані, аналіз особливостей на одержаних ФЗ дозволяє пояснити деякі з них для ліній головних серій цинку та кадмію як результат додаткового заселення їх вихідних рівнів завдяки ефекту ВПЗ з участю АІС нижніх конфігурацій $3d^9 4s^2 4p$ (Zn)

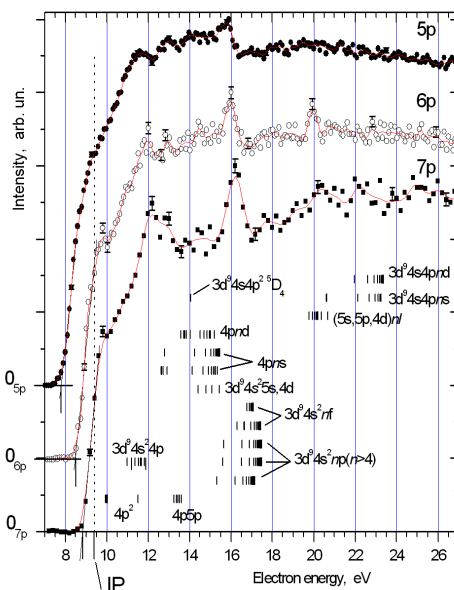


Рис.5. Функції збудження ліній головної серії атома цинку [15].

та $4d^9 5s^2 5p$ (Cd). Такими є максимуми при $\sim 11.5-12.2$ еВ для цинку та при $\sim 12-14$ еВ для кадмію.

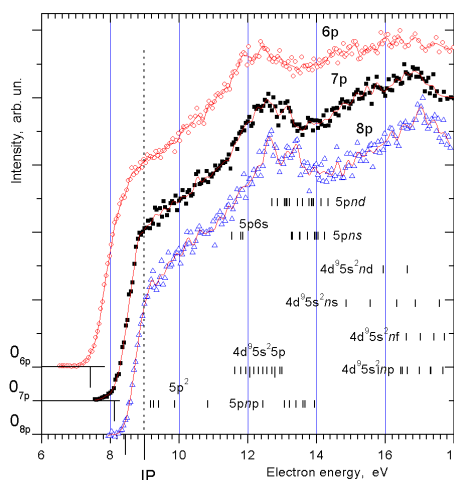


Рис.6. Функції збудження ліній головної серії атома кадмію [15].

Що стосується інших особливостей на ФЗ, то вони можуть бути пов'язані з утворенням короткоживучих станів негативних іонів (резонансів різного роду), при розпаді яких відбувається додаткове заселення вихідних рівнів досліджуваних ліній. Невисока монокінетичність електронних пучків, застосованих в цих експериментах, заважає більш точно інтерпретувати

вати структури ФЗ.

ВИСНОВКИ

Результати пошуку та дослідження вкладів АІС у емісійні спектри (принаймі, для атомів металів) дозволяють зробити висновок про різноманітність їх прояву у випромінювальному каналі. Так, встановлено існування низки спектральних ліній (раніше невідомих), що пов'язані з випромінювальними розпадами квазіметастабільних АІС при переходах не лише на звичайні стаціонарні рівні атомів, а й на рівні всередині самої системи АІС (ВУФ та УФ діапазон). Інтенсивність таких ліній за певних умов збудження може бути співмірною навіть з інтенсивністю резонансних ліній однозарядних іонів. Для атомів з АІС, що лежать близько над границею іонізації, суттєвий вклад в емісійні спектри дає канал заселення стаціонарних атомних рівнів через АІС шляхом механізму ВПЗ.

ЛІТЕРАТУРА

1. С.Э. Фриш, Оптические спектры атомов (ГИФМЛ, М.-Л., 1963)
2. И.С. Алексахин, Г.Г. Богачев, В.С. Вукстич, И.П. Запесочный, Письма в ЖЭТФ 18, 613 (1973)
3. A.J. Mendelson, C.P.J. Barty, M.H. Sher, J.F. Young, and S.E. Harris, Phys. Rev. A 35, 2095 (1987)
4. И.С. Алексахин, Г.Г. Богачев, И.П. Запесочный, С.Ю. Угрин, ЖЭТФ 80, 2187 (1981)
5. S. Mannervik, H. Cederquist, Phys. Scr. 27, 175 (1983)
6. И.С. Алексахин, Г.Г. Богачев, И.П. Запесочный, С.Ю. Угрин, Письма в ЖЭТФ 40, 459 (1984)
7. Г.Г. Богачев, И.С. Алексахин, УФЖ 41, 530 (1996)
8. A.A. Borovik (Jr), A.A. Borovik, O.I. Zatsarinny, K. Bartschat, Phys. Rev. A 73 062701 (2006)
9. G. Nienhuis, H.G.M. Heideman, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 8, 2225 (1975)
10. G.C. King, F.H. Read, R.C. Bradford, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 8, 2210 (1975)
11. О.Б. Шпеник, И.П. Запесочный, Е.Э. Контрош, Э.И. Непийпов, Н.И. Романюк, В.В. Совтер, ЖЭТФ 76, 846 (1979)
12. М.Ю. Кучиев, С.А. Шейнерман, УФН 158, 353 (1989)
13. G.G. Bogachev, 34th EGAS, Europhysics conference abstracts, (Sofia, Bulgaria, 2002), 418.
14. Г.Г. Богачев, Е.Ю. Ремета, Оптика и спектроскопия 103, (2007) (прийнята до друку)
15. H. Bohachov, E. Yu. Remeta, O. Zatsarinny, ICPEAC XXV, Book of Abstracts (Freiburg, Germany, 2007)

EMISSION VUV SPECTROSCOPY OF AUTOIONIZING STATES OF METAL ATOMS

H.G. Bohachov

Institute of Electron Physics, UNAS, 88017, Uzhgorod, Universitetska str., 21

A short review of experimental excitation investigations of quasimetastable auto-ionizing states at electron-metal atom collisions using VUV-emission spectroscopy methods realized under professor I.S. Aleksakhin leading is given. Some new studies of manifestation of autoionizing states in atomic emission spectra are described as well.