

Новые линии и уровни в УФ спектре Nd I

© А.Б. Дьячков, А.А. Горкунов, А.В. Лабозин, С.М. Миронов, В.Я. Панченко, В.А. Фирсов, Г.О. Цветков[†]

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

[†] e-mail: glebtsvetkov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.08.2017 г.

Методом лазерного резонансного возбуждения и ионизации исследован спектр переходов в высоколежащие нечетные состояния атома неодима в УФ диапазоне длин волн 317 ÷ 323 nm. Из 72 обнаруженных переходов 55 зарегистрированы впервые. Для наиболее ярких линий (18) идентифицированы нижние уровни переходов, определены энергии верхних уровней (31 023.813–33 437.403 cm⁻¹), измерены изотопические сдвиги между ¹⁴²Nd и ¹⁴⁴Nd. На пяти переходах измерены сдвиги для всех четных стабильных изотопов неодима (142 ÷ 150).

DOI: 10.21883/OS.2018.01.45351.175-17

Введение

Настоящее исследование является продолжением работ по поиску эффективной схемы лазерной ступенчатой фотоионизации изотопа ¹⁵⁰Nd, который считается наиболее подходящим веществом для поиска двойного безнейтринного β-распада и измерения массы нейтрино [1,2]. Наш интерес к изотопам неодима связан также и с тем, что обогащенные изотопы ¹⁴⁶Nd и ¹⁴⁸Nd (природное содержание 17.2 и 5.7% соответственно) при активации нейтронами являются исходным материалом для получения ¹⁴⁷Nd и ¹⁴⁹Nd, которые затем в результате β-распада превращаются в ¹⁴⁷Pm и ¹⁴⁹Pm. Изотопы ¹⁴⁷Pm используются в качестве малогабаритных источников электроэнергии, а ¹⁴⁹Pm — как терапевтический радиофармацевтический препарат [3]. Первые результаты по лазерному выделению весовых количеств ¹⁵⁰Nd из природного неодима продемонстрированы нами в работе [4]. Ионизация производилась по трехступенчатой схеме излучением лазеров на красителях (ЛК) видимого диапазона (порог ионизации 44 562 cm⁻¹), накачиваемых излучением лазера на парах меди. Существенным недостатком трехступенчатой фотоионизации оказалось почти полное отсутствие в спектре неодима ярких автоионизационных переходов из высоколежащих четных состояний [5,6]. Возможной альтернативой является двухступенчатая схема с использованием квантов УФ и видимого диапазона и автоионизацией из нечетного состояния.

Эта работа посвящена изучению оптических свойств атома неодима в области УФ возбуждения (свыше 31 000 cm⁻¹). Несмотря на большой массив данных об энергетических уровнях Nd I (более 600 уровней [7]) и обширное исследование спектра в диапазоне 296 ÷ 700 nm с температурной классификацией 2863 линий [8], изученность спектра остается крайне неполной с большим количеством неклассифицированных уровней и переходов. Так, в диапазоне > 31 000 cm⁻¹ идентифицировано всего 16 нечетных уровней [7], причем только на один из уровней ($E = 33\,028.29\text{ cm}^{-1}$, $J = 5$ [9]) пра-

вилами отбора разрешен оптический переход из основного состояния ⁵I₄. Указанный спектральный диапазон, с одной стороны, доступен для прямого возбуждения излучением лазера на красителе, удвоенным по частоте (в нелинейном кристалле). С другой стороны, почти все известные уровни предположительно соответствуют электронной конфигурации $4f^45d6p$, что подразумевает большой изотопический сдвиг для возможного перехода из основного состояния $4f^46s^2$. Согласно [10], сдвиг такого перехода мог бы составить величину $\Delta^{142-144} = 2.5 \div 3\text{ GHz}$ (для изотопических сдвигов порядка 1 GHz $\Delta^{148-150} > \Delta^{142-144}$). Это в несколько раз превышает максимальные сдвиги переходов видимого диапазона [11] и весьма привлекательно для процесса лазерного селективного возбуждения.

Результаты

Исследования проводились методом лазерного ступенчатого резонансного возбуждения и ионизации на установке, которая в разных модификациях описана в публикациях [12–14]. Возбуждение и ионизация атомов осуществлялись излучением двух импульсных одномодовых лазеров на красителе, накачиваемых лазерами на парах меди. Видимое излучение одного ЛК удваивалось по частоте в нелинейном кристалле β-BBO. Лазерные лучи пересекали пучок атомов неодима под прямым углом непосредственно в камере масс-спектрометра. В эксперименте лазер первой ступени возбуждения сканировался по длине волны в диапазоне 634 ÷ 646 nm (краситель Cresyl Violet в этаноле), и соответственно после удвоения частоты в диапазоне 317 ÷ 323 nm (средняя выходная мощность 0.1 W, длительность импульсов 15–18 ns, частота повторения импульсов 10 kHz). Второй лазер стабилизировался на длине волны $\lambda_2 = 5959.349\text{ \AA}$ (краситель PM597 в *n*-гептане, 2 W) и являлся основным каналом ионизации атомов через континуум. При попадании излучения первого лазера в резонанс с переходом

Таблица 1. Длины волн (вакуумные) переходов и энергии высоколежащих нечетных состояний ^{142}Nd . Знаками (*) и (°) отмечены линии из [8] и [15] соответственно, Δ — сдвиг перехода между изотопами ^{142}Nd и ^{144}Nd . Интенсивность результирующего фотоионного сигнала обозначена римскими цифрами I, II, III, которые соответствуют возрастанию сигнала в пять раз

Длина волны перехода, Å	Уровни энергии, cm^{-1}	Δ , GHz	Длина волны перехода, Å	Уровни энергии, cm^{-1}	Δ , GHz	
3134.8033*	II	1128.056–33027.984	–1.34	3204.367	I	
3175.172	I		3205.548	I		
3175.626	I		3206.486	I	≥ 3681.696 –	
3176.353	I		3206.7358*	II	1128.056–32312.415	
3177.201	I	≥ 3681.696 –	3207.378	I		
3177.976	I		3207.743	I		
3179.264	I		3208.5845*°	II	0–31166.391	
3180.344	I		3208.904	I		
3181.104	I		3209.4261*	II	1128.056–32286.275	
3181.752	I		3209.974	I		
3182.792	I		3211.2188*	II	1128.056–32268.880	
3183.260*	I	≥ 3681.696 –	3211.234	I		
3184.1713*	III	1128.056–32533.402	–1.20	3211.668	I	
3184.735	I		3211.848	I		
3185.816	I		3213.168	I		
3186.906	I		3213.175	I		
3188.381	I	0–31363.880	–1.03	3213.259	I	
3188.508	I		3213.867	I		
3189.104	I		3214.2088*	II	0–31111.856	
3190.071	I		3215.213	I		
3191.6166*	III	0–31332.085	–0.55	3215.333	I	
3191.9974*	II	0–31328.346	–0.94	3215.988	I	
3192.839	I		3216.039	I		
3193.122	I		3217.422*	I	1128.056–32208.836	
3193.700	I		3217.8350°	II	0–31076.796	
3193.949	I		3218.4553*	II	2366.597–33437.403	
3194.1694	III	0–31307.043	–0.26	3220.128	I	
3195.3329*	III	0–31295.644	–0.34	3220.888	I	
3197.424	I		3222.348	I		
3198.5833*	III	1128.056–32391.897	–1.04	3223.0910*	II	2366.597–33392.715
3199.388	I		3223.3304°	II	0–31023.813	
3200.157	I		3224.263	I		
3200.788	I		3224.441	I		
3201.914	I		3224.676	I		
3202.408	I		3224.991	I		
3204.267	I		3225.289	I		

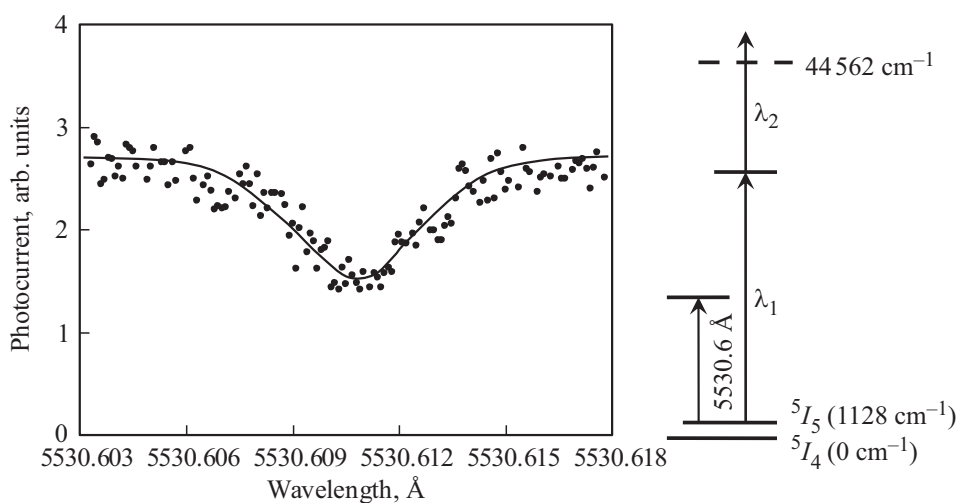


Рис. 1. Оптическая схема и пример записи фотоионного тока при сканировании длины волны дополнительного ЛК вблизи перехода $\lambda = 5530.611 \text{ \AA}$ ($1128.056 - 19\,209.262 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5 \rightarrow 4$), $\lambda_1 = 3198.583 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 5959.349 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Уровни энергии, на которых были обнаружены переходы из основного 5I_4 (0 cm^{-1}) и нижнего метастабильного состояний 5I_5 (1128 cm^{-1})

Длина волны перехода, Å	Уровни энергии, cm^{-1}
3027.736	0–33027.984
3073.764	0–32533.402
3087.192	0–32391.897
3094.786	0–32312.415

образовавшиеся фотоионы вытягивались экстракционной системой в фильтр масс квадрупольного масс-спектрометра и регистрировались вторичным электронным множителем.

Возбуждение атомов (с последующей их ионизацией) могло происходить с нескольких нижних уровней, заметно населенных при температуре испарения неодима 1900 К: 5I_4 (энергия 0 cm^{-1} , заселенность 56%), 5I_5 (1128 cm^{-1} , 27%), 5I_6 (2366 cm^{-1} , 10%), 5I_7 (3681 cm^{-1} , 4%), 5I_8 (5048 cm^{-1} , 1%). Для идентификации нижних уровней обнаруженных переходов использовался дополнительный лазер (краситель РМ567 в этаноле), который последовательно сканировался вблизи следующих известных ярких переходов Nd I: из основного состояния 5I_4 ($0-17976.888 \text{ cm}^{-1}$, 5562.710 Å , $J = 4 \rightarrow 3$); из первого метастабильного состояния 5I_5 ($1128.056-19209.262 \text{ cm}^{-1}$, 5530.611 Å , $J = 5 \rightarrow 4$, рис. 1); из второго метастабильного состояния 5I_6 ($2366.597-20432.386 \text{ cm}^{-1}$, 5535.328 Å , $J = 6 \rightarrow 6$). Световой импульс этого лазера приходил в рабочую зону атомного пучка раньше импульсов возбуждения и ионизации (на длительность импульса $\sim 18 \text{ ns}$) и в резонанс при импульсной световой интенсивности порядка 10^3 W/cm^2 заметно перераспределял атомы между уровнями перехода, снижая заселенность нижнего. В случае если данный уровень являлся нижним и для исследуемого УФ перехода, в эксперименте регистрировалось заметное снижение фотоионного сигнала (рис. 1).

Нижние (и соответственно верхние) уровни были определены для 18 из 21 наиболее ярких линий (табл. 1). Для трех переходов нижние уровни, вероятно, лежали

в области энергий $\geq 3681.696 \text{ cm}^{-1}$, поскольку ни на одном из трех переходов влияния дополнительного лазера на сигнал фотоионизации не было зафиксировано. В табл. 1 приведены длины волн 72 зарегистрированных в эксперименте переходов. Из них 17 линий хорошо совпали по длине волны с линиями из ранних работ [8,15]; остальные 55 линий, по-видимому, обнаружены впервые. Энергии уровней и изотопические сдвиги переходов приведены для ^{142}Nd и ^{144}Nd .

Точность измерений длин волн переходов II и III и энергий верхних уровней составляла 0.0003 Å и 0.003 cm^{-1} соответственно и определялась точностью абсолютных измерений длин волн измерителем длин волн LM007 (Laser2000, GmbH). Для линий I точность была понижена до 0.001 Å . Ошибка в определении изотопических сдвигов составляла 30 MHz (здесь и далее). Все обнаруженные переходы являются слабыми. Так, например, уровень насыщения линии 3134.803 Å (II, табл. 1) (плотность световой мощности насыщения $\sim 1 \text{ W/cm}^2$) оказался на два порядка выше уровня насыщения яркого перехода 5622.11 Å ($4f^46s^2-4f^35d6s^2$, 0.009 W/cm^2).

Полный атомный момент J для большинства верхних уровней (табл. 1), согласно правилам отбора, определен в пределах значений: (3,4,5), (4,5,6), (5,6,7) в зависимости от момента J нижнего уровня (4,5 или 6). Для четырех уровней неопределенность момента была понижена до двух значений (4,5), так как на данные уровни помимо переходов с первого метастабильного состояния 5I_5 были зарегистрированы переходы из основного состояния 5I_4 (лазер с красителем SR640). Уровни энергий представлены в табл. 2. Отсутствие перехода $0-32286.275 \text{ cm}^{-1}$ однозначно определило значение момента верхнего уровня $J = 6$. Нам не удалось обнаружить резонанса между основным состоянием и нечетным уровнем 33028.29 cm^{-1} , $J = 5$, указанным в [9]. Ближайший зарегистрированный нами переход из основного (и также нижнего метастабильного состояния) отстоял по частоте от заявленного резонанса на 9 GHz ($33027.984 \text{ cm}^{-1}$). Следует отметить, что в отличие от [9] в наших экспериментах проводились прямые измерения длин волн переходов.

В табл. 3 приведены изотопические сдвиги, измеренные для всех четных изотопов неодима (с уровней 0 и 1128 cm^{-1}). В таблице представлены только

Таблица 3. Изотопические сдвиги переходов, измеренные для четных изотопов Nd; длины волн и энергии уровней соответствуют ^{142}Nd

Длина волны перехода, Å	Уровни энергии, cm^{-1}	Изотопический сдвиг перехода, GHz				
		142–144	144–146	146–148	148–150	142–150
3134.803	1128.056–33027.984	–1.34	–1.28	–1.40	–1.83	–5.86
3184.171	1128.056–32533.402	–1.20	–1.12	–1.23	–1.57	–5.12
3188.381	0–31363.880	–1.05	–1.01	–1.15	–1.39	–4.60
3209.426	1128.056–32286.275	–1.38	–1.28	–1.36	–1.76	–5.78
3223.330	0–31023.813	–1.08	–1.03	–1.11	–1.30	–4.52

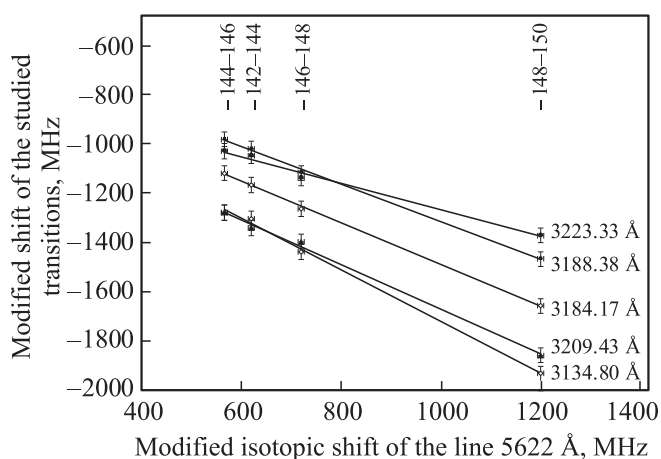


Рис. 2. График Кинга для исследованных переходов относительно линии 5622 Å [16]: ось абсцисс — модифицированный изотопический сдвиг [17,18] линии 5622 Å, ось ординат — модифицированный сдвиг исследованных переходов; все значения сдвигов умножены на $2/144 \times 146$.

переходы с наибольшими сдвигами. Результаты измерений изотопических сдвигов также представлены в виде графика Кинга (King plot, рис. 2) относительно сдвигов на переходе 5622 Å ($0-17\,786.936\text{ cm}^{-1}$) [16]. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Наклон прямых к горизонтальной оси (тангенс угла) дает отношение полевых (объемных) сдвигов каждого перехода к сдвигу на переходе 5622 Å. Поскольку полевой сдвиг линии 5622 Å известен: для пары $^{144}\text{Nd}-^{146}\text{Nd}$ он составляет $+38 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ [19], это позволяет сделать оценку полевого сдвига для обнаруженных переходов. В табл. 4 приведены отношение сдвигов (Z) и полевые сдвиги переходов для пары изотопов $^{144}\text{Nd}-^{146}\text{Nd}$. Для других пар изотопов полевой сдвиг может быть пересчитан, используя значения изменения среднеквадратичного радиуса распределения заряда ядра [18].

Таблица 4. Полевой сдвиг $^{144}\text{Nd}-^{146}\text{Nd}$ для исследованных переходов, Z — отношение полевого сдвига исследуемого перехода к сдвигу на переходе 5622 Å [16]

Длина волны перехода, Å	Z	Полевой сдвиг, GHz
3134.803	-1.00 (9)	-1.14 (10)
3184.171	-0.85 (9)	-0.97 (10)
3188.381	-0.73 (9)	-0.83 (10)
3209.426	-0.91 (9)	-1.04 (10)
3223.330	-0.54 (9)	-0.62 (10)

Заключение

В ходе экспериментального поиска эффективной двухступенчатой схемы лазерной ионизации ^{150}Nd , а именно поиска переходов первой ступени возбуждения с большими изотопическими сдвигами получен достаточно большой массив спектроскопических данных. В спектральной области 317–323 nm обнаружено 55 новых линий NdI. Для 18 наиболее ярких линий идентифицированы нижние уровни переходов и определены энергии верхних нечетных состояний: $E = 31\,023.813-33\,437.403\text{ cm}^{-1}$ с $J = 3-7$, измерены сдвиги между изотопами ^{142}Nd и ^{144}Nd . На пяти переходах сдвиги измерены для всех четных изотопов неодима (142–150). Определено значение полного момента для уровня $E = 32\,286.275\text{ cm}^{-1}$: $J = 6$, уточнено значение энергии уровня $E = 33\,027.984\text{ cm}^{-1}$, $J = 5$ из работы [9]. Следует отметить, что последние спектроскопические данные NdI были опубликованы почти 15 лет назад [20,21], и теоретический анализ полученных результатов должен способствовать дальнейшей интерпретации сложной атомной структуры данного элемента. Поиск эффективной двухступенчатой схемы ионизации будет продолжен в спектральном диапазоне длин волн 300–313 nm.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01180).

Список литературы

- [1] *Артемов В.А., Брахман Э.В., Васильев С.И. и др.* // Ядерная физика. 1996. Т. 59. № 1. С. 10.
- [2] *Elliot S.R., Vogel P.* // Ann. Rev. Nucl. Pattinson. Sci. 2002. V. 52. P. 115.
- [3] *Knapp F.F. (Russ), Dash A.* Radiopharmaceuticals for Therapy. Springer India. 2016. 347 p.
- [4] *Бабичев А.П., Григорьев И.С., Григорьев А.И., Доровский А.П., Дьячков А.Б., Ковалевич С.К., Кочетов В.А., Кузнецов В.А., Лабозин В.П., Матрахов А.В., Мионов С.М., Никулин С.А., Песня А.В., Тимофеев Н.И., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Шаталова Г.Г.* // Квант. электрон. 2005. Т. 35. № 10. С. 879.
- [5] *Зюзиков А.Д., Мишин В.И., Федосеев В.И.* // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. В. 3. С. 480.
- [6] *Цветков Г.О.* // Автореф. канд. дис. М., 2005.
- [7] *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* // Atomic Energy Levels. The Rare-Earths Elements. Washington: NBS (US). 1978. P. 124.
- [8] *King A.S.* // Astrophys. J. 1933. V. 78. N 1. P. 9.
- [9] *Aufmuth P., Bernard A., Kopp E.-G.* // Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters. 1992. V. 23. P. 15.
- [10] *Ahmad S.A., Saksena G.D.* // Spectrochim. Acta B. 1983. V. 38. N 7. P. 1065.
- [11] *Van Leeuwen K.A.H., Eliel E.R., Post B.H., Hogcrvorst W.* // Z. Phys. A-Atoms and Nuclei. 1981. V. 301. P. 95.

- [12] Дьячков А.Б., Ковалевич С.К., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Шаталова Г.Г. // Квант. электрон. 2012. Т. 42. № 10. С. 953.
- [13] D'yachkov A.B., Firsov V.A., Gorkunov A.A., Labozin A.V., Mironov S.M., Panchenko V.Y., Semenov A.N., Shatalova G.G., Tsvetkov G.O. // Appl. Phys. B. 2015. V. 121. P. 425.
- [14] D'yachkov A.B., Firsov V.A., Gorkunov A.A., Labozin A.V., Mironov S.M., Saperstein E.E., Tolokonnikov S.V., Tsvetkov G.O., Panchenko V.Y. // Eur. Phys. J. A. 2017. V. 53. P. 13.
- [15] Paul F.W. // Phys. Rev. 1936. V. 49. P. 156.
- [16] Hansen J.E., Steudel A., Walther H. // Z. Physik. 1967. V. 203. P. 296.
- [17] King W.H. // J. Opt. Soc. Am. 1963. V. 53. P. 638.
- [18] Heilig K., Steudel A. // Atom. Data and Nucl. Data Tables. 1974. V. 14. P. 613.
- [19] King W.H., Steudel A., Wilson M. // Z. Physik. 1973. V. 265. P. 207.
- [20] Смирнов Ю.М. // Теплофиз. выс. темп. 2003. Т. 41. № 2. С. 211.
- [21] Biémont E., Quinet P., Svanberg S., Xu H.L. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. V. 37. P. 1381.