

УДК 544.556

ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ ГЕЛИЯ ТРЕХКРАТНО ИОНИЗИРОВАННЫМИ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

© 2023 г. Р. Е. Болтнев^{a, b, *}, А. В. Карабулин^{a, c}, И. Н. Крушинская^{b, **},
А. А. Пельменёв^b, В. И. Матюшенко^b

^aОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

^bФилиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
просп. Акад. Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^cФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: boltnev@gmail.com

**E-mail: irkrush@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Экспериментально продемонстрирована применимость лазерной абляции металлических мишеней для получения трехзарядных ионов атомов металлов, в том числе легкоплавких. Из анализа спектров люминесценции плазменного факела при лазерной абляции металлической мишени, погруженной в сверхтекучий гелий, определен основной канал формирования ионов гелия в плазме при плотности мощности лазерного излучения ниже порога пробоя гелиевой среды. Показано, что ионизация атомов гелия происходит в два этапа: формированием ионного комплекса HeM^{3+} и диссоциацией комплекса, вызванной его взаимодействием с атомом металла.

Ключевые слова: гелий, плазма, ионы, люминесценция, спектроскопия, лазерная абляция

DOI: 10.31857/S0023119323020067, **EDN:** NGSROI

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду наивысшего потенциала ионизации, 24.588 эВ [1], и наименьшей поляризуемости, 0.517 см³/моль [2], гелий считается самым инертным среди всех химических элементов. Поэтому все его известные к настоящему времени соединения, за исключением эксимерных молекул AHe^* , где А – нейтральный атом, образующий метастабильный комплекс с возбужденным атомом гелия, He^* , представляют собой ионные комплексы, существующие исключительно в газовой фазе.

Метастабильные атом и молекула, He_2^* , гелия, наряду с атомарными и молекулярными ионами, He^+ , He^{2+} и He_2^+ , He_2^{2+} , соответственно, являются очень активными химически частицами. Как правило, при реакции иона гелия с нейтральной частицей, М, происходит перенос заряда – частица ионизируется и в случае достаточной величины энергии связи, E_b , полученный комплекс может оказаться метастабильным. Обратный процесс – ионизация атома гелия может происходить при распаде комплекса, образованного атомом гелия

с двух- (M^{2+}) и трехкратно (M^{3+}) ионизированными атомами других элементов [3, 4], соответственно, через реакции:



Из всех атомарных ионов металлов взаимодействие с атомом гелия наиболее подробно исследовано для ионов переходных металлов первого ряда [5, 6]. Показано, что энергия связи комплексов HeM^{2+} может достигать 0.5 эВ (для HeCu^{2+}), а в случае HeM^{3+} – превышать 1.3 эВ (например, для HeCu^{3+} , HeMn^{3+} , HeFe^{3+} и HeCo^{3+}). При этом комплексы HeM^{3+} могут оказаться метастабильными либо даже стабильными если кривые потенциальных энергий для $\text{He} + \text{M}^{3+}$ и $\text{M}^{2+} + \text{He}^+$ пересекаются при достаточно высокой величине энергетического барьера, предотвращающего прохождение быстрой экзотермической диссоциации (реакции (2)). Другим интересным примером стабильного комплекса является HeY^{3+} [7]. Иттрий – самый легкий химический элемент, тре-

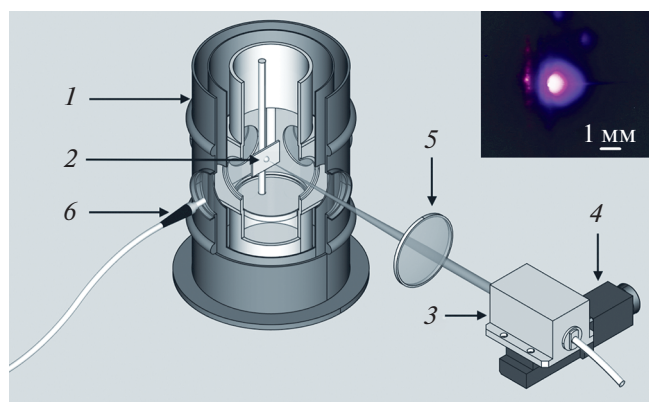
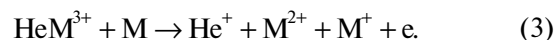


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – оптический криостат; 2 – металлическая мишень, погруженная в сверхтекучий гелий; 3 – лазер; 4 – автоматизированный транслятор; 5 – линза; 6 – световод к спектрометру. На вставке представлено фото плазменного факела при абляции галлиевой мишени и приведен масштаб.

тый потенциал ионизации которого, 19.89 эВ, ниже потенциала ионизации атома гелия, а для HeY^{3+} $E_b = 0.42$ эВ. Поэтому реакция (2) является для данного комплекса эндотермической. К настоящему времени экспериментально подтверждено существование комплексов HeV^{3+} , HeTa^{3+} , HeW^{3+} , HeRe^{3+} , HeRh^{3+} , HeIr^{3+} [8] и HeMo^{3+} [9]. Следует отметить, что все эти комплексы были получены при полевой десорбции материала катода в атмосфере гелия и зарегистрированы при помощи масс-спектрометрии. Видно, что все металлы, для которых было подтверждено формирование комплексов HeM^{3+} , относятся к тугоплавким, поскольку выход трехзарядных ионов из легкоплавких металлов ничтожен [8].

Для расширения круга исследуемых металлов на предмет формирования комплексов HeM^{3+} необходимо использование более универсального подхода, в качестве которого мы предлагаем лазерную абляцию металлических мишеней в атмосфере гелия. Значения порога для формирования плазмы лазерным излучением с длиной волны 1064 нм на поверхности большинства металлов не превышают $I_m \approx 0.5$ ГВт/см², тогда как пробой в жидком гелии происходит при плотности мощности $I_{\text{He}} \approx 10$ ГВт/см², а в газообразном гелии – при еще более высоких величинах. Таким образом, при использовании лазерного излучения с плотностью мощности $I < I_{\text{He}}$ появление люминесценции атомов гелия в плазме у поверхности мишени указывало бы на появление ионов гелия, поскольку основным каналом формирования He^* и He_2^* в плазме является рекомбинация ионов с электронами. Появление же ионов гелия можно связать именно с последовательностью реакции

формирования комплекса, $\text{He} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{HeM}^{3+}$, и его диссоциации на ион гелия He^+ и другие фрагменты,



Целью данной работы были проверка применимости лазерной абляции как универсального источника трехзарядных ионов металлов, образующих с гелием комплексы вида HeM^{3+} , и выяснение механизма формирования ионов гелия при распаде таких комплексов. Для этого регистрировались спектры люминесценции из плазменного факела при лазерной абляции металлической мишени, погруженной в сверхтекучий гелий (He-II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка состоит из заливного гелиевого криостата, оборудованного оптическими окнами из сапфира, системы откачки, твердотельного импульсного лазера, и компактного спектрометра. Температура He-II регулировалась скоростью откачки из криостата насыщенных паров гелия, давление которых измерялось датчиком давления Thugacont VD85. Основной системы откачки был форвакуумный насос DVP LC.305, позволяющий работать при температуре 1.5 К. Импульсный Nd:YAG-лазер с диодной накачкой STA-01 (длина волны 1064 нм, длительность импульса 0.4 нс, энергия в импульсе 0.1 мДж) был использован для абляции металлической мишени, погруженной в He-II [10]. Излучение лазера фокусировалось на поверхность мишени наружной линзой в пятно диаметром до 100 мкм, которое непрерывно перемещалось по горизонтали со скоростью порядка 1 мм/мин при помощи автоматизированного транслятора, на котором был установлен лазер. При фокусировке лазерного луча, падающего на поверхность мишени под прямым углом, линзами с фокусными расстояниями 28 и 10 см, плотность мощности лазерного излучения (I) в фокальном пятне достигала, соответственно ≈ 3.6 и 28 ГВт/см², что позволяло нам работать при плотностях мощности излучения ниже и выше порога оптического пробоя жидкого гелия, $I_{\text{He}} \approx 10$ ГВт/см² [11]. Чистота использованных металлов составляла 99.99, 99.98, 99.999, 99.4, 99.9 и 99.99% для никеля, кобальта, индия, ванадия, олова и галлия, соответственно. Мишень изготавливалась в виде пластинки размерами 2–3 см и толщиной не менее 0.5 мм.

Из-за постоянного перемещения фокального пятна излучение без какой-либо системы сбора из плазменного факела попадало в световод FCRL-7UV100-2. Спектры люминесценции регистрировались спектрометром AvaSpec-ULS2048XL-USB2, работающим либо в накопительном режи-

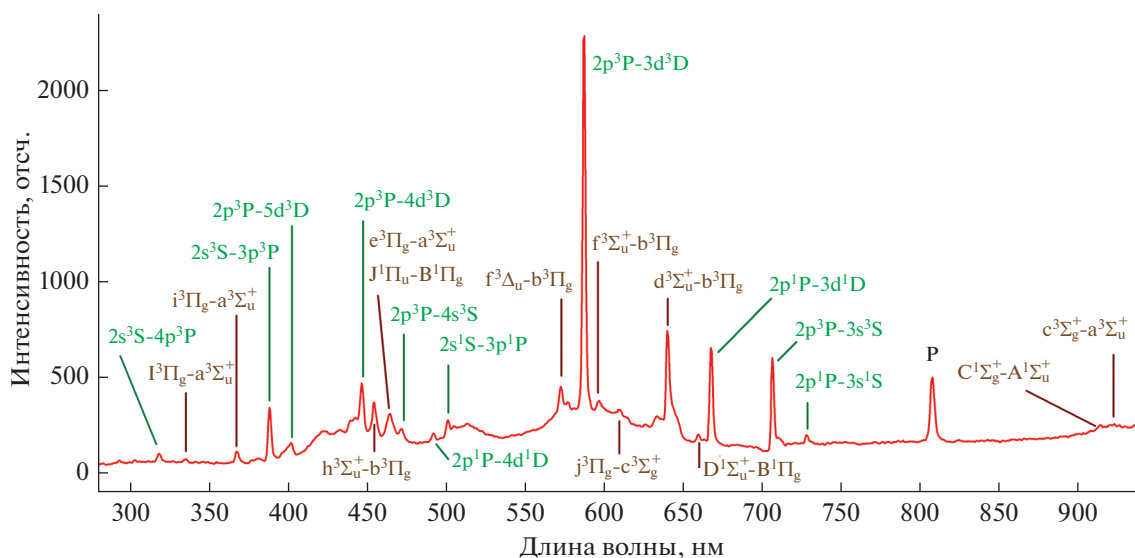


Рис. 2. Спектр люминесценции из области пробоя сверхтекучего гелия при плотности мощности лазерного излучения 28 ГВт/см^2 . Отмечены наблюдаемые атомарные и молекулярные переходы, обозначенные зеленым и коричневым цветами соответственно.

ме с временем экспозиции $\sim 1 \text{ с}$, либо в режиме LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) с усреднением сигнала по 1000 спектров, полученных при экспозиции 0.2 мс с оптимальной задержкой относительно лазерного импульса. Частота повторения лазерных импульсов составляла 4 кГц и 100 Гц для использованных режимов соответственно. Спектральное разрешение составляло 2.4 нм в диапазоне от 200 до 1100 нм .

Абляция производилась в He-II во избежание рассеяния лазерного излучения на пузырьках при кипении нормального жидкого гелия. Нахождение мишени в жидкой фазе гелия по сравнению с газообразной существенно замедляло скорость разлета плазмы и при частоте повторения импульсов 4 кГц позволяло регистрировать спектры в квазинепрерывном режиме, так как интервал между импульсами был гораздо меньше времени схлопывания пузырька в He-II, длящегося несколько миллисекунд [12]. Кроме того, жидкий гелий является особо чистым веществом с концентрацией примесей на уровне 10^{-11} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При допороговом значении $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$ мы не наблюдали пробоя и, соответственно, какой-либо люминесценции при фокусировке лазерного пучка в объеме He-II. При $I \approx 28 \text{ ГВт/см}^2$ — в фокусе линзы наблюдалась светящаяся точка, спектр излучения которой содержит много атомарных и молекулярных, относящихся к молекуле He_2^* , линий гелия (рис. 2). Наблюдаемые атомарные и молекулярные переходы обозначены

зеленым и коричневым цветом соответственно. Подобные спектры регистрировали из плазмы в области электрического пробоя жидкого гелия [13, 14]. Линия на 807 нм , обозначенная буквой “P”, относится к излучению диодов накачки используемого лазера и наблюдается во всех спектрах. Присутствие в спектрах атомарных и молекулярных линий гелия однозначно указывает на наличие в плазме ионов гелия, He^+ и He_2^+ , в результате рекомбинации которых с электронами и формируются возбужденные состояния нейтральных атомов и молекул гелия, дающие вклад в люминесценцию [13].

Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в объеме He-II мишеней из никеля и кобальта, приведены на рис. 3а и 3б, синяя и красная линии относятся к $I \approx 3.6$ и 28 ГВт/см^2 соответственно. Помимо атомарных линий атомов металлов оба спектра содержат линии, соответствующие атомарному (на $587.6, 667.5, 706.3, 728 \text{ нм}$) и молекулярному (на 573 и 640 нм) гелию. Видно, что все гелиевые линии имеют большую интенсивность при плотности мощности 28 ГВт/см^2 . Неидентифицированные линии отмечены звездочками.

Спектры, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в объеме He-II мишеней из индия и галлия при $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$, приведены на рис. 4а и 4б соответственно. Оба спектра представлены исключительно линиями нейтральных атомов. Спектр из индий-гелиевой плазмы (рис. 4а), полученный в LIBS режиме, состоит всего из 4 линий на $303.5, 325.8, 410$ и 451 нм . Спектр галлий-гелиевой плазмы тоже представлен четырьмя

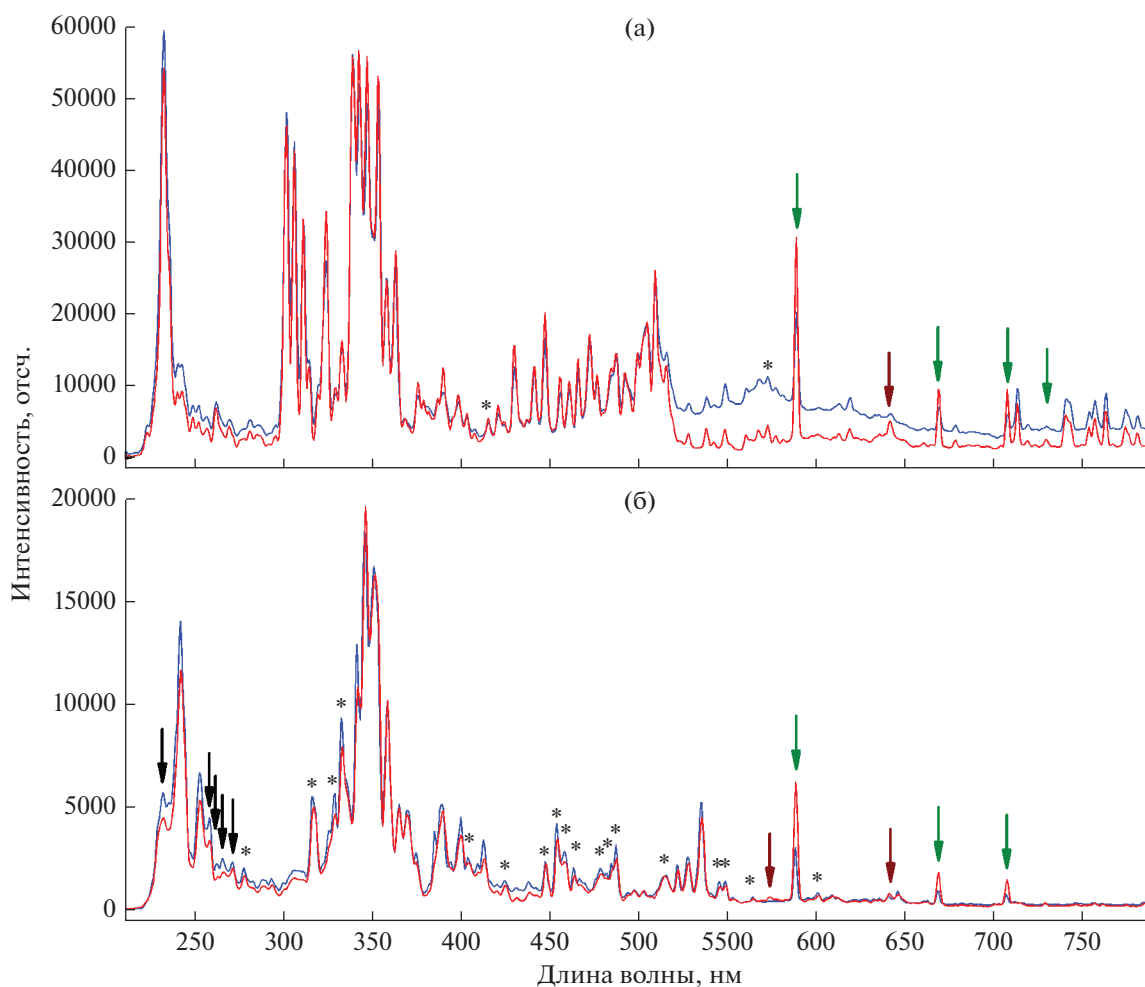


Рис. 3. Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в He-II мишеней из никеля (а) и кобальта (б) при $I \approx 3.6$ и 28 ГВт/см² (синяя и красная линии соответственно). Гелиевые линии атомов и молекул отмечены зелеными и коричневыми стрелками соответственно. Линии ионов кобальта, Co^+ , — черными стрелками. Неидентифицированные линии отмечены звездочками.

линиями металла 294, 403.3, 417.2 и 425.1 нм, а также имеет слабую линию на 587.6 нм (отмеченную звездочкой), происхождение которой мы обсудим позже.

Необходимо отметить, что при $I \approx 28$ ГВт/см², превышающей порог пробоя жидкости, люминесценция атомов гелия всегда наблюдалась в плазме как в объеме He-II, так и у поверхности металлов. С другой стороны, пробой на поверхности металлических мишеней происходил всегда, даже при $I \approx 3.6$ ГВт/см², и это вполне согласуется с тем фактом, что $I_m \approx 0.5$ ГВт/см² [15]. Известно, что при абляции материалов наносекундными импульсами первоначально происходят разогрев, плавление и испарение мишени, приводящие к формированию плазменного облака паров материала мишени, в котором затем происходит интенсивное поглощение лазерного излучения электронами, взаимодействующими с ионами. В

течение оставшейся части лазерного импульса происходят дальнейшие разогрев электронов и ионизация ионов, что приводит к формированию многозарядных атомарных ионов металлов. Так, при использовании лазеров с продолжительностью импульсов ≈ 8 нс и длиной волны 1064 нм при $I < 10$ ГВт/см² в плазменном факеле наблюдались многозарядные ионы тантала, вплоть до Ta^{8+} [16], вольфрама и молибдена, вплоть до W^{7+} и Mo^{7+} [17, 18]. Ионы алюминия, до Al^{3+} включительно, наблюдались при использовании аналогичного лазера уже при $I \approx 80$ МВт/см² [19]. Исходя из этих данных, мы можем полагать, что уже при $I \approx 3.6$ ГВт/см² ионы M^{3+} присутствуют в абляционном облаке перед мишенью. Известно, что однозарядные и многозарядные ионы многих металлов формируют относительно стабильные комплексы с атомом гелия [5, 6]. Нас интересуют именно M^{3+} , поскольку величина энергии ионизации двухзарядных ионов,

IE^{2+} , для большинства металлов превышает энергию ионизации атома гелия, 24.59 эВ. Считается, что комплексы HeM^{3+} , полученные в результате реакции $M^{3+} + He \rightarrow HeM^{3+}$, могут существовать если разница $IE^{2+} - 24.59$ превышает величину энергии связи между ионом и атомом гелия в комплексе [6]. При этом основным каналом распада таких комплексов считается реакция (2).

В табл. 1 приведены значения энергий ионизации атомов, одно- и двухзарядных ионов ряда металлов, а также в строках “Баланс реакции (2)” и “Баланс реакции (3)” значения величин для следующих выражений: $IE^{2+} - 24.59$ и $IE^{2+} - 24.59 - IE$ соответственно. Исходя из того, что типичные значения E_b таких комплексов ≈ 1 эВ – согласно расчетам для M^{3+} первого ряда переходных металлов Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu [5, 6], а также Al [20], большие величины разности $IE^{2+} - 24.59 - E_b$ позволяли ожидать, что ионизация атомов гелия должна происходить при распаде комплексов всех перечисленных в табл. 1 металлов. Тем не менее при абляции таких металлов как индий, олово и ванадий мы не наблюдали люминесценции атомов гелия при $I \approx 3.6$ ГВт/см². Это может быть объяснено тем, что $E_b \approx 1$ эВ оказывается достаточной для стабильности комплексов относительно распада по каналу (2). Как следует из табл. 1, люминесценция атомов гелия, свидетельствующая об их предварительной ионизации, наблюдалась именно для металлов с положительным балансом $IE^{2+} - 24.59 - IE > 0$, соответствующим альтернативному каналу диссоциации исходного комплекса – реакции (3). В предлагаемой схеме при достаточном сближении нейтрального атома металла с комплексом происходит реакция с переносом заряда – один из электронов атома захватывается ионом M^{3+} . При этом энергии, которая выделяется при рекомбинации, равной IE^{2+} , оказывается также достаточно для ионизации атома гелия и

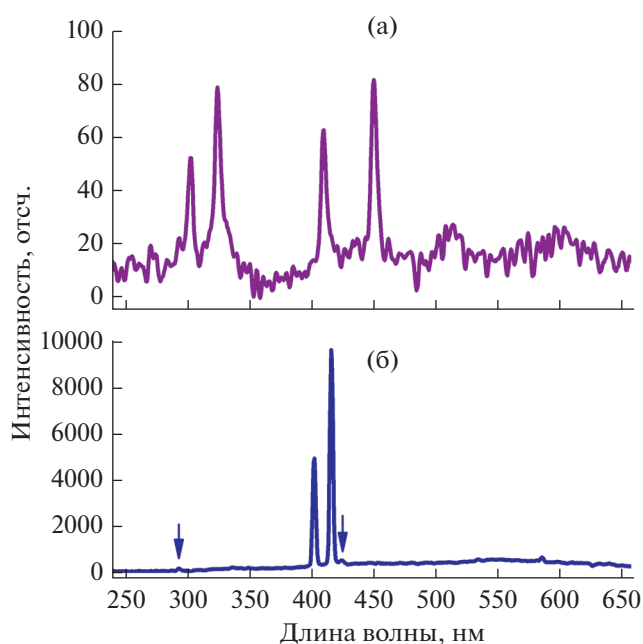


Рис. 4. Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в He-II мишеней из индия (а) и галлия (б) при плотностях мощности лазерного излучения 3.6 ГВт/см². Слабые линии атомов галлия отмечены стрелками.

диссоциации комплекса, после чего продукты реакции He^+ , M^{2+} и M^+ разлетаются за счет кулоновского взаимодействия.

Следует отметить, что к настоящему времени расчеты электронных конфигураций и свойств ионных комплексов HeM^{3+} выполнены для ограниченной группы металлов, а наши результаты позволяют предположить наличие довольно большой энергии связи ≈ 1 эВ в таком комплексе также для ионов галлия, олова и индия. При этом, в случае галлия, положительный баланс ре-

Таблица 1. Потенциалы ионизации атомов металлов, энергии связи комплексов HeM^{3+} и HeM^{2+} , энергетические балансы реакций (2) и (3)

Металл	Ni	Co	Ga	In	Sn	V
IE^* , эВ	7.64	7.88	6	5.79	7.34	6.75
IE^{+*} , эВ	18.17	17.08	20.52	18.87	14.63	14.63
IE^{2+*} , эВ	35.19	33.5	30.73	28.04	30.5	29.31
E_b , ** эВ	1.18	1.16				0.89
HeM^{3+}						
E_b^{**} , эВ	0.44	0.4				0.3
HeM^{2+}						
Баланс реакции (2)	10.6	8.91	6.14	3.45	5.91	4.72
Баланс реакции (3)	2.96	1.03	0.14	-2.34	-1.43	-2.02

* – данные из базы данных [1], ** – данные из статьи [6].

акции (3) выполняется только для комплексов в верхних возбужденных колебательных состояниях (в пределах 0.14 эВ от порога диссоциации) основного терма, что проявляется в наблюдении лишь наиболее интенсивной линии гелия на 587.6 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные экспериментальные исследования показали применимость лазерной абляции для получения трехзарядных ионов атомов металлов, в том числе легкоплавких (на примере галлия, с температурой плавления 303 К). Из анализа спектров люминесценции плазменного факела при лазерной абляции металлов в He-II определен основной канал формирования ионов гелия в плазме, проходящий в два этапа: формирование ионного комплекса из атома гелия и трехзарядного иона металла, $M^{3+} + He \rightarrow HeM^{3+}$, с последующей диссоциацией комплекса, вызванной его взаимодействием с атомом металла, $HeM^{3+} + M \rightarrow He^+ + M^{2+} + M^+ + e$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственных заданий ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500073-4) и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (№ АААА-А19-119071190040-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
2. Schmidt J., Gavioso R., May E., Moldover M. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 25. P. 254504.
3. Hughes J.M., von Nagy-Felsobuki E.I. // Eur. Phys. J. D. 1999. V. 6. № 2. P. 185.
4. Grandinetti F. // Int. J. Mass Spectrom. 2004. V. 237. № 2–3. P. 243.
5. Wilson D.J.D., Marsden C.J., von Nagy-Felsobuki E.I. // Chem. Phys. 2002. V. 284. № 3. P. 555–563.
6. Wilson D.J.D., Marsden C.J., von Nagy-Felsobuki E.I. // Phys Chem Chem Phys. 2003. V. 5. № 2. P. 252–258.
7. Wesendrup R., Pernpointner M., Schwerdtfeger P. // Phys. Rev. A. 1999. V. 60. № 5. P. R3347–R3349.
8. Müller E.W., Tsong T.T. // Prog. Surf. Sci. 1974. V. 4. P. 1–139.
9. Tsong T.T., Kinkus T.J. // Phys. Scr. 1983. V. T4. P. 201–203.
10. Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // High Energy Chem. 2022. V. 56. № 6. P. 493–498.
11. Sirisky S., Yang Y., Wei W., Maris H.J. // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 189. № 1–2. P. 53–59.
12. Buelna X., Popov E., Eloranta J. // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 186. № 3–4. P. 197–207.
13. Benderskii A.V., Zadoyan R., Schwentner N., Apkarian V.A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 3. P. 1542–1557.
14. Atrazhev V.M., Shakhatov V.A., Boltnev R.E., Bonifaci N., Aitken F., Eloranta J. // High Temp. 2017. V. 55. № 2. P. 165–173.
15. Cabalín L.M., Laserna J.J. // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 1998. V. 53. № 5. P. 723–730.
16. Torrisi L., Gammino S., Andò L., Làska L. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 7. P. 4685–4692.
17. Wu D., Mao X., Chan G.C.-Y., Russo R.E., Zorba V., Ding H. // J. Anal. At. Spectrom. 2020. V. 35. № 4. P. 767–775.
18. Wu D., Chan G.C.-Y., Mao X., Li Y., Russo R.E., Ding H., Zorba V. // Plasma Sci. Technol. 2021. V. 23. № 9. P. 095505.
19. Saxena A.K., Singh R.K., Joshi H.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. № 3. P. 035016.
20. Wright T.G., Lee E.P.F. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. № 1–2. P. 1–5.