

На правах рукописи



Занозина Екатерина Михайловна

**РИДБЕРГОВСКИЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
АТОМОВ МЕТАЛЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

01.04.05 — оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2015

Работа выполнена в Акционерном обществе "Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований".

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук **Чернов Владислав Евгеньевич**

Официальные оппоненты:

Анциферов Павел Станиславович

кандидат физико-математических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт спектроскопии Российской академии наук" отдел атомной спектроскопии, сектор спектроскопии высокотемпературной плазмы, заведующий сектором

Очкин Владимир Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук", заместитель директора, отдел оптики низкотемпературной плазмы, заведующий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук", отдел микроволновой спектроскопии, г. Нижний Новгород.

Защита состоится 14 апреля 2016 г. в 15:10 на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет", адрес: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет" и на сайте www.science.vsu.ru/disser.

Автореферат разослан 11 марта 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.038.06

доктор физико-математических наук

Дрождин С. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Техника импульсной лазерной абляции и осаждения широко используется в современных экспериментах и исследованиях. Лазерная плазма, индуцированная сравнительно низкими потоками (около 10 Дж/см^2) имеет многочисленные приложения, например, лазерное парофазное осаждение для многоэлементного анализа или для получения и травления тонких пленок из органических и неорганических материалов, а также обработки и модификации поверхностей с целью придания им требуемых свойств (антикоррозионных, термостойких, износостойких, антифрикционных и т.п.). Техника спектроскопии лазерной плазмы (Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)) состоит в анализе спектра, испускаемого плазмой, созданной вблизи поверхности исследуемого образца с помощью импульса эксимерного лазера с плотность энергии около $1\text{--}30 \text{ Дж/см}^2$, работающего в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. По сравнению с обычными методами элементного химического анализа LIBS имеет много практических преимуществ, обуславливающих её применение во многих приложениях [8].

В частности, физические параметры низкотемпературной плазмы, создаваемой путём лазерной абляции, по многим параметрам близки к параметрам, характеризующим межзвездную среду и некоторые другие "холодные" астрономические объекты, такие как карлики, диски, планеты и протяжённые атмосферы вращающихся звезд, а также объекты на космологических расстояниях от Земли. Современные астрофизические и астрохимические исследования таких объектов всё чаще используют наблюдения в инфракрасной (ИК) области. Такое развитие ИК-астрономии обуславливает важность получения информации о новых атомных и молекулярных ИК-линиях, возбуждённых (ридберговских) состояниях, вероятностях переходов (силах осцилляторов). Например, идентификация атомных ИК-линий может быть использована для надёжного анализа температуры, гравитации и элементного состава ультрахолодных звёзд от М-карликов до коричневых карликов, а также гигантских планет за пределами Солнечной системы [9].

Хотя ИК-спектроскопия широко и эффективно используется в лабораторных исследованиях процессов, связанных с молекулами и кластерами, её приложение к атомным процессам затруднено сравнительно небольшим количеством линий атомов и ионов, известных в ИК-области [10]. Практически для всех элементов в настоящее время отсутствуют спектроскопические характеристики в диапазоне волн длиннее 1 микрона. Соответственно, и астрофизические источники (например, атласы звездных спектров) дают весьма небольшое количество идентифицированных атомных ИК-линий [11]. Новые лабораторные измерения ИК-спектров могли бы помочь идентификации астрофизических спектров и получению данных о ранее неизвестных атомных уровнях. Энергии таких уровней трудно вычислить со спектроскопической точностью, поэтому до последнего времени они могли быть определены лишь из ИК-астрономических наблюдений.

Спектральные области $800\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ (12.5 – 5.6 микрон) особенно трудны для наземных астрономических наблюдений из-за искажения получаемых спектров линиями поглощения земной атмосферы. Эта область ИК-спектра требует лабораторных наблюдений новых (прежде неизвестных) переходов между атомными уровнями с высокими значениями орбитального момента $l > 3$ и их сравнения с имеющимися спектрами звезд (например, Солнца).

В земных условиях атомы в таких состояниях легче всего создаются в вышеупомянутых процессах импульсной лазерной абляции, которые в настоящее время становятся широко используемой технологией, имеющей множество практических достоинств по сравнению с обычными методами элементного химического анализа [12, 13].

Многочисленные измерения проводились при наблюдении переходов на ридберговские состояния атомов с главным квантовым числом $n = 20-30$. В то же время, информация о промежуточно-возбужденных ридберговских состояниях с высокими орбитальными квантовыми числами $l > 3$ и главными квантовыми числами $n = 5-8$ довольно редко встречается в литературе; а для большинства атомов не опубликованы h и g -состояния. Отсутствие такой информации связано с вышеупомянутыми трудностями экспериментального наблюдения спектров в ИК-диапазоне длин волн короче 12.5 микрон.

Определенные трудности существуют также и в интерпретации экспериментальных ИК линий переходов между такими ридберговскими состояниями, которая невозможна без информации о вероятностях или силах осцилляторов соответствующих переходов. Современными расчётами таких матричных элементов в атомах (см., например, работу [14] и ссылки в ней) используют мощные ресурсоёмкие *ab initio* методы, которые имеют определённые ограничения. В частности, они плохо передают поведение волновых функций возбуждённых состояний, а точность вычисления с помощью этих методов энергий даже низковозбуждённых состояний далека от спектроскопической точности. С другой стороны, полуэмпирические методы (например, метод квантового дефекта (Quantum defect theory (QDT)) [15]) используют экспериментальные значения энергий в качестве входных параметров. QDT-расчёты хорошо приспособлены для описания ридберговских состояний с произвольным орбитальным квантовым числом l , в том числе промежуточно-возбужденных ридберговских состояниях.

Недавние измерения ИК спектров металлов с помощью использования техники Фурье-спектроскопии лазерной плазмы, проведенные в Институте физической химии им. Я.Гейровского в Праге [1-7] в значительной степени восполнили вышеупомянутый недостаток спектроскопических данных в диапазоне ИК спектра ниже 1800 см^{-1} .

В работе продемонстрирована техника Фурье-спектроскопии с временным разрешением с использованием машины *Bruker IFS 120 HR* и ее применение совместно с импульсным разрядом для изучения продуктов абляции металлов с помощью ArF эксимерных лазеров [16-18].

Цель данной работы состоит в анализе данных измерений продуктов лазерной абляции и получении на их основе новых спектроскопических характеристик (длин волн и ширины линий переходов в ИК-диапазоне, а также сил осцилляторов) атомов металлов. Объектом исследования являлись линии, возникающие при возбуждении электронейтральных атомов металлов (знак I, стоящий после атома обозначает его нейтральность).

Цель диссертационной работы

Цель диссертационной работы состоит в исследовании инфракрасных спектров лазерной плазмы с временным разрешением и получении новых точных спектроскопических характеристик атомов металлов (Li I, Na I, Rb I, Ca I, Mg I, Sr I, Zn I, In I) в инфракрасной области. В рамках данной цели были поставлены и решены следующие конкретные задачи:

- Обработка экспериментальных ИК спектров эмиссии из низкотемпературной плазмы,

полученной в результате лазерной абляции образцов металлов и их соединений.

- Вычисление матричных элементов (сил осцилляторов и вероятностей) радиационных переходов с участием промежуточно-возбужденных ридберговских состояний атомов с одним и двумя валентными электронами.
- Идентификация экспериментально измеренных атомных ИК переходов с состояний с высоким орбитальным моментом $l \geq 4$ с использованием вероятностей атомных переходов, вычисленных вышеуказанным методом.
- Нахождение ранее неизвестных и уточнение имеющихся значений энергий ридберговских g - и h -состояний атомов.

Научная новизна работы

- Проведена интерпретация спектров лазерной плазмы в ИК области, включающей диапазон $800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, ранее практически не исследованный в лабораторных условиях. Идентифицировано несколько десятков новых линий атомов металлов.
- Впервые приводятся значения энергий nf -, ng и nh -уровней атомов Li I, Na I, Rb I, Ca I, Mg I, Sr I, Zn I, In I для главных квантовых чисел $n = 5..8$. Для некоторых f и g уровней впервые найдена тонкая структура.
- Метод квантового дефекта, ранее использовавшийся для расчётов переходов в одноэлектронных атомах, адаптирован для вычисления матричных элементов радиационных переходов в атомах с двумя валентными электронами.

Практическая значимость

В диссертации приводится большое количество новых спектроскопических характеристик для атомов, отсутствующих в имеющихся базах данных. В перспективе полученные в диссертации данные могут быть включены в международную базу VAMDC. Результаты, изложенные в диссертации, могут быть также использованы в

- диагностике лазерной плазмы;
- оптике атмосферы и инфракрасной астрономии, интенсивно развивающейся в настоящее время;
- технике неразрушающего (спектрального) физико-химического анализа;
- спектроскопии и кинетики низкотемпературной плазмы.

Основные положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- Классификация 155 новых экспериментально наблюдаемых линий атомов металлов в ИК области $800\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ (4 для Li, 18 для Na, 21 для Rb, 28 для Ca, 3 для Mg, 19 для Sr, 47 для Zn, 15 для In).

- Определение 35 ранее неизвестных значений энергий уровней атомов металлов (3 для Li, 3 для Na, 4 для Rb, 8 для Ca, 2 для Mg, 10 для Sr, 5 для In). Уточнение измеренных ранее значений энергий.
- Массивы значений дипольных матричных элементов в атомах с двумя валентными электронами, рассчитанный с помощью специально адаптированного одноканального метода квантового дефекта.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague (September 4–8, 2012); 23th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Budapest (August 25–30, 2013); XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX), Воронеж (22–26 сентября 2013); Конкурс научных работ молодых научных сотрудников, аспирантов и инженеров памяти академика А.П.Александрова (ФГУП "ГНЦ РФ ТРИНИТИ" , г. Троицк, г. Москва, 2014г.)

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных работах [1–7] в международных рецензируемых журналах, входящих в базу данных отслеживания цитируемости Web of Science.

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Вся экспериментальная часть выполнялась коллегами из Чешской академии наук, а вклад диссертанта был определяющим в теоретической части работы. Все представленные в диссертации таблицы идентифицированных линий, уточненных энергий уровней, а также результаты расчета матричных переходов получены лично автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4х глав, заключения, библиографии и приложения. Общий объем диссертации составляет 182 страницы, из них 122 страницы текста, включая 17 рисунков и 29 таблиц. Библиография включает 226 наименований на 27 страницах. Приложение включает 7 таблиц на 33 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор по теме диссертации. Описаны современные приложения техники лазерной абляции и методов инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии. Обзор состоит из двух частей.

В разделе 1.1 кратко описан современный уровень развития ИК астрономии, используемой для астрофизического и астрохимического изучения холодных объектов, например, пылевых и плотных межзвездных облаков, карликовых звезд, планетных дисков, а также расширяющихся атмосфер эволюционирующих звезд, включая объекты на космологическом расстоянии от Земли. Кратко перечислены важнейшие экспериментальные установки космического базирования для астрономических наблюдений в ИК области. Обсуждается важность пополнения базы данных атомных характеристик новыми значениями энергетических уровней, атомных переходов и сил осцилляторов.

В разделе 1.2 излагаются экспериментальные методы, с помощью которых получены данные, используемые в диссертации – ИК Фурье-спектроскопия с временным разрешением (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)) совместно с техникой лазерной абляции металлов. Подробно описана экспериментальная установка, на которой проводилось исследование атомных спектров, а также специальные технические решения, необходимые для получения уникальных спектроскопических данных в диапазоне длин волн $800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, ранее практически не исследованном в лабораторных условиях.

Измерялись эмиссионные спектры соединений металлов при помощи FTIR спектроскопии лазерной плазмы. Металлический образец облучался высокочастотным импульсным наносекундным ArF лазером (ArF laser ExciStar S-Industrial V2.0 1000 - $\lambda = 193\text{ нм}$, длина волны 12 нс, частота 1.0 кГц, энергия 15 мДж) в вакууме (10^{-2} Тор). Излучение полученной плазмы фокусировалось в спектрометр с использованием ZnSe (127 мм) линзы для изучения спектрального диапазона ниже 2000 см^{-1} и с использованием CaF_2 (100 мм) линзы для диапазона $2000\text{--}7700\text{ см}^{-1}$. Спектры записывались при помощи модифицированного спектрометра Bruker Optics IFS 120 HR. Для исследования эмиссионных спектров плазмы в диапазоне выше 2100 см^{-1} был использован CaF_2 светоделитель и InSb детектор, а наличие светоделителя KBr и детектора MCT (теллурид кадмия-ртути) сделано возможным изучать спектры в области $800\text{--}2100\text{ см}^{-1}$.

На Рисунке 1 показана подробная схема эксперимента.

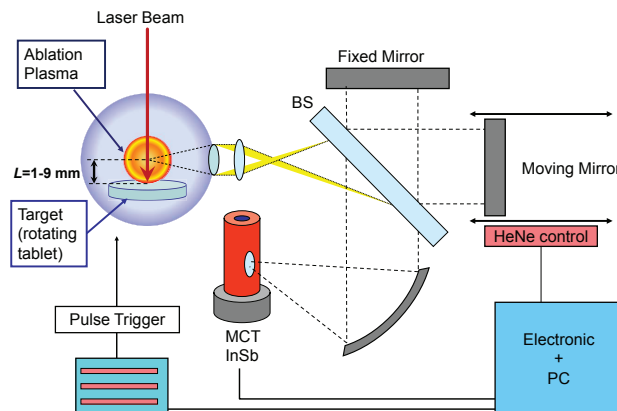


Рис. 1. Схема эксперимента

Во второй главе описаны основные методы, используемые для получения атомных спектров с временным разрешением в ИК диапазоне. Разработан численный метод расчета дипольных моментов атомных переходов с высоким орбитальным моментом $l \geq 4$.

В разделе 2.1 подробно описываются методы и приемы, используемые в работе при анализе полученных экспериментальных данных.

В подразделе 2.1.1 дано общее описание времяразрешенных спектров лазерной плазмы металлов с помощью Фурье-спектрометра и процедуры их обработки. Обсуждается важность наличия временного разрешения полученных спектров.

Примеры полученных временных профилей изменения интенсивности спектральных линий излучения некоторых атомов приведены на Рисунках 2.

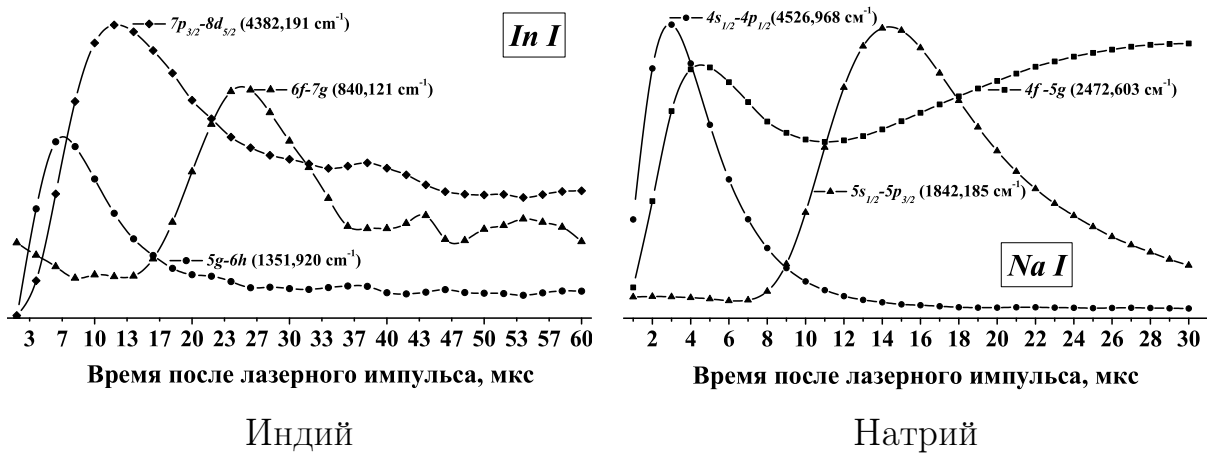


Рис. 2. Изменение во времени интенсивностей различных линий спектра лазерной плазмы на примере атомов индия и натрия

Из Рисунков 2 можно заметить, что временные профили различных линий могут значительно отличаться по своей форме. Даже в процессе одного эксперимента разные линии достигают своего максимума в разные периоды времени. Такая временная динамика профилей возникает из-за сложной комбинации столкновительных каскадов перезаселения излучающих уровней [16] и процессов переноса в продуктах абляции [19].

Измеренные временные профили позволяют судить о картине релаксации отдельных атомных переходов. Такая информация может быть полезна для диагностики заселенности электронных уровней нейтральных атомов и ионов в плазме, сформированной импульсной лазерной абляцией. Процессы релаксации населенностей уровней определяется сложными столкновительными процессами внутри плазмы, которые зависят от температуры и плотности плазмы, лазерной частоты, энергии импульса, что является целью дальнейших исследований и выходит за рамки данной работы. Небольшое внимание данной задаче уделено в подразделе 2.1.2. На Рисунке 3 приведены примеры графиков Больцмана для разных атомов, полученные из значений экспериментального спектра. Графики Больцмана показывают оценки температуры лазерной плазмы с точностью 400-500К, полученные из экспериментально измеренного спектра. Линейная аппроксимация позволяет найти значение температуры плазмы для каждого конкретного эксперимента. Точность такого рода оценки температуры достаточно мала, что говорит о том, что в эксперименте скорее всего не выполняется условие локального термодинамического равновесия. Но разброс точек

на графике Больцмана от прямой линии является не насколько критически большим, что позволяет использовать для расчета интенсивности A_{ik} условия локального термодинамического равновесия. Точности такого расчета должно хватать для задачи идентификации линий.

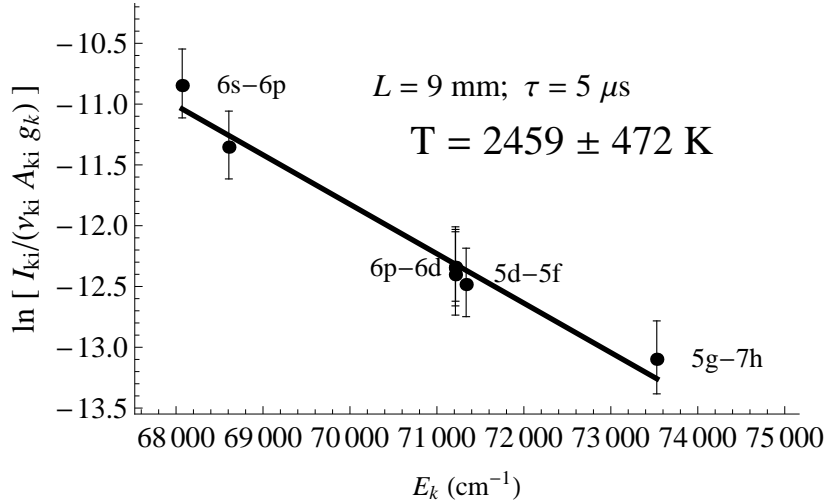


Рис. 3. Примеры графика Больцмана для спектра лазерной плазмы цинка

Полноценное изучение температуры лазерной плазмы и процессов заселения рибдерговских состояний требует постановки дополнительного эксперимента и разработки новых теоретических методов.

В подразделе **2.1.3** обсуждается способ калибровки спектров, анализируются источники погрешностей измеряемых величин и даются оценки этих погрешностей. В подразделе **2.1.4** обосновывается необходимость расчётов вероятностей переходов для классификации наблюдаемых спектральных линий. В подразделе **2.1.5** описывается процедура извлечения энергий атомных уровней из экспериментально измеренных частот переходов с участием этих уровней; приводится способ оценки погрешностей такой процедуры.

В разделе **2.2** даётся общее описание метода теоретического расчёта вероятностей переходов.

В подразделе **2.2.1** приводятся общие формулы расчёта атомных матричных элементов в приближении генеалогической схемы; отдельно приводятся формулы для случая одного электрона сверх заполненных оболочек.

В модели оптически тонкой плазмы в условиях локального термодинамического равновесия заселенность электронных уровней можно описать распределением Больцмана. Тогда относительные интенсивности определяются только дипольными матричными элементами переходов из состояния k в i (вероятностью перехода или силами осцилляторов)

$$I_{k \rightarrow i} \sim g_k A_{k \rightarrow i} \omega_{ik} e^{-E_k/kT}. \quad (1)$$

При теоретическом описании эмиссионных переходов в атомах с двумя электронами вне заполненных оболочек следует использовать общую формулу для силы линий:

$$S_{i \rightarrow k} = \langle S_i L_i J_i M_i \parallel D \parallel S_k L_k J_k M_k \rangle = S(S_i L_i; S_k L_k) Q_{ik}, \quad (2)$$

где

$$S(S_i L_i; S_k L_k) = (2S_i + 1) |\langle L_i \parallel D \parallel L_k \rangle|^2, \quad (3)$$

$$Q_{ik} = \frac{(2J_i + 1)(2J_k + 1)}{2S_i + 1} \begin{Bmatrix} L_i & J_i & S_i \\ J_k & L_k & 1 \end{Bmatrix}^2. \quad (4)$$

При расчете дипольных моментов для каждого конкретного атома следует подробно учитывать особенности его структуры, а также схему связи моментов. Радиальный дипольный матричный элемент можно рассчитать, используя различные приближенные модели, например, метод квантового дефекта.

В подразделе **2.2.2** дается краткое введение в одноканальную теорию квантового дефекта (Quantum Defect Theory (QDT)) и приводятся выражения для радиальных функций оптического (ридберговского) электрона в приближении этой модели.

В подразделе **2.2.3** описываются поправки на поляризацию остова при вычислении радиальных матричных элементов. В подразделе **2.2.4** кратко описаны процедуры программного кода, написанного в системе Wolfram *Mathematica*.

Программный код был автоматизирован для *множественных* расчётов и позволял выполнять несколько видов аналитических и расчетных операций:

1. Поиск возможного положения линий переходов атома на основе списка энергетических уровней, известного из существующих баз данных уровней и другой литературы, в том числе:
 - 1.1. поиск примерного расположения линий переходов с неизвестных ранее уровней с высоким орбитальным моментом с помощью формулы Ридберга и предположения о небольшой величине квантового дефекта;
 - 1.2. расчет значений сил линий методом QDT для оценки относительной интенсивности переходов в целях классификации линий.
2. Анализ экспериментально полученных массивов данных и извлечение характеристик линий переходов, в том числе:
 - 2.1. поиск оптимального времени после лазерного выстрела τ , когда эмиссионная линия максимально интенсивна;
 - 2.2. усреднение профиля линии на временном интервале вблизи максимума интенсивности;
 - 2.3. вычитание теплового фона из спектра;
 - 2.4. извлечение значения положения пика линии, а также значения ее ширины на полувысоте с помощью аппроксимации ее профилем Фойгта.
3. Построение графиков Больцмана с использованием извлеченных из эксперимента линий спектра.
4. Расчет значений энергий уровней для состояний, участвующих в исследуемых переходах.

5. Расчет дипольных матричных элементов (сил осцилляторов, сил линий и вероятностей переходов) в приближении QDT с использованием полученных новых значений энергетических уровней.
6. Экспорт результатов в `.tex`-файлы с подробным документированием экспериментальных и расчётных параметров.

В третьей главе приведены основные результаты исследования ИК спектров щелочных атомов Li I, Na I и Rb I.

В разделе 3.1 обсуждается исследование спектральных характеристик атома лития. Спектр атома лития представлен в обзоре [20] 34-мя линиями в области 1829–30925 см^{-1} . В настоящем эксперименте была обнаружена только одна линия из этой области (2149.871 см^{-1}), не вошедшая в перечень линий в обзоре [20]. В целом, в неисследованном ранее диапазоне 900–2200 см^{-1} было измерено 4 новых линии.

Взяв за основу известное из работы [21] значение величины энергетического уровня $5g$ и используя измеренные линии было получено три новых уровня Li I.

Уровни $6g$, $6h$, и $7h$ не были измерены ранее и в разделе 3.1 приведено сравнение измеренных в данной работе значений с вычислениями из работы [22]. Из сравнения значений энергетических уровней видно, что для уровня $5g$ значение 39096.75 см^{-1} , рассчитанное в работе [22] отличается примерно на 1 см^{-1} от измеренных ранее значений 39097.941(6) [20] и 39097.96 [21]. Все полученные методом Фурье-спектроскопии значения также сдвинуты примерно на 1 см^{-1} относительно значений, приведённых в работе [22]. Это свидетельствует в пользу приведённых в данном разделе уровней энергии.

В разделе 3.2 изучается спектр атома натрия в лазерной плазме, некоторые линии которого идентифицированы в солнечном спектре в процессе эксперимента ACE-FTS [23]. Солнечный атлас ACE-FTS покрывает диапазон 700–4430 см^{-1} с разрешением 0.02 см^{-1} .

Измерения атомного спектра Na I представлены в работе [24] в диапазоне 13559–8767 см^{-1} и в работе [25] в диапазоне 7885–4276 см^{-1} . К настоящему времени после этих работ (т.е. с середины прошлого века) сообщалось значение только одного ИК перехода в нейтральном атоме натрия: $4f$ – $5g$ переход с длиной волны 2472.622 см^{-1} [21]. В измерениях в полном катодоме линий с большими длинами волн не было зарегистрировано. Также не наблюдалась эмиссия ни с уровней ng с $n > 5$, ни с уровней nh . Все значения энергий уровней ng и nh атома Na I для $6 \leq n \leq 13$ доступные в базе NIST ASD [26], а также обзоре [27] — это значения, численно рассчитанные при помощи экстраполяции с более высоких nh и ng уровней с $n \geq 13$. Все эти значения не были ранее измерены экспериментально.

Значения энергий переходов для f -уровней атома Na I, которые приводятся в базе данных NIST [26] и обзоре [28], взяты из очень давних измерений 1929го года [29] или же из многоконфигурационных расчетов Дирака-Хартри-Фока.

В настоящем эксперименте при изучении ИК спектра атома Na I было получено 26 линий в диапазоне 700–7000 см^{-1} , включая 18 переходов нигде не измеренных ранее лабораторно. В результате этих измерений впервые были обнаружены уровни $7h$, $6h$ и $6g$, для которых положение линий ранее лишь предсказывалось теоретически. Также благодаря новым измерениям были получены более точные значения энергий 10 известных ранее уровней. Впервые в лабораторном эксперименте получилось различить дублетную структуру уровня $4f$.

В подразделе 3.3 рассматривается ИК спектр атома рубидия. Состояния атома Rb I с

большим l , такие как ng ($n > 5$) или nh уровни, никогда ранее не наблюдались. В литературе не существует данных по спектрам Rb I ниже 2500 см^{-1} , поэтому данный подраздел заполняет указанный пробел в доступных спектроскопических данных. Измерялся спектр излучения рубидия в диапазоне $800\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$. Для формирования исследуемой плазмы в качестве мишени для лазерной абляции использовался образец RbCl. Из полученных спектров в итоге были извлечены значения энергий уровней ng и nh с $n = 6, 7$.

В результате анализа FTIR спектров в **третьей главе** получены характеристики 4 новых линий атома Li I, 18 линий Na I и 21 линии Rb I. В Таблице 1 приведены длины волн спектральных линий, включающие переходы с f , g , h состояний, которые были впервые измерены лабораторно.

Таблица 1. Длины волн спектральных линий, впервые измеренные лабораторно, включающие переходы с f , g , h состояний

Переход	Li I см^{-1}	Na I см^{-1}	Rb I см^{-1}
$6g - 7h$		808.786(4)	809.453(13)
$5d_{\frac{5}{2}} - 4f_{\frac{7}{2}}$			1088.606(3)
$5d_{\frac{3}{2}} - 4f_{\frac{5}{2}}$			1091.594(4)
$5g - 6h$	1341.211(5)	1341.651(3)	1345.303(3)
$5f - 6g$	1341.494(8)	1343.194(9)	1361.468(10)
$5g - 7h$	2149.871(11)	2150.197(9)	
$5f - 7g$			2171.268(12)
$5d_{\frac{5}{2}} - 5f_{\frac{7}{2}}$			3574.242(8)
$5d_{\frac{3}{2}} - 5f_{\frac{5}{2}}$			3577.228(8)

Для атома Rb помимо переходов с g и h состояний, удалось наблюдать также дублетные линии с f состояний, позволяющие различить их тонкую структуру. На Рисунках 4 приведены части спектров исследуемых атомов, где удалось различить дублетную структуру линий.

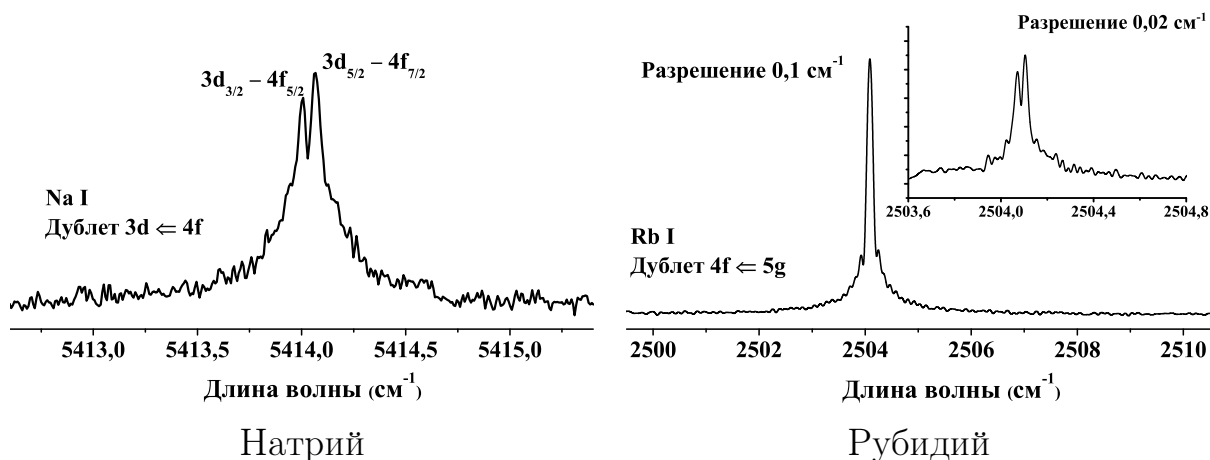


Рис. 4. Примеры дублетной структуры полученных лазерных спектров натрия и рубидия

Таблица 2. Значения экспериментально полученных f , g , h уровней исследуемых атомов

Уровень	Li I см ⁻¹	Na I см ⁻¹	Rb I см ⁻¹
7 <i>h</i>	41247.812(26)	39209.670(15)	31448.684(31)
6 <i>h</i>	40439.152(21)	38401.144(12)	30641.506(10)
7 <i>g</i>			31449.031(16)
6 <i>g</i>	40438.892(40)	38400.865(15)	30639.231(22)
5 <i>g</i>	39097.941(19)	37059.497(11)	29296.203(9) ($5g_{\frac{9}{2}}$) 29296.194(8) ($5g_{\frac{7}{2}}$)
5 <i>f</i>		37057.658(7)	29277.782(8) ($5f_{\frac{5}{2}}$) 29277.763(8) ($5f_{\frac{7}{2}}$)
4 <i>f</i>		34586.897(7) ($4f_{\frac{7}{2}}$) 34586.893(5) ($4f_{\frac{5}{2}}$)	26792.123(7) ($4f_{\frac{5}{2}}$) 26792.099(7) ($4f_{\frac{7}{2}}$)

Идентификация измеренных линий позволила уточнить положение многих энергетических уровней, из которых 3 уровня Li, 3 Na и 4 уровня Rb получены впервые. В Таблице 2 приведены значения экспериментально полученных f , g , h уровней исследуемых атомов.

Для идентификации экспериментальных линий использовались расчёты вероятностей переходов методом квантового дефекта. Сравнение рассчитанных дипольных матричных элементов с имеющимися в литературе данными показывает хорошую точность проведённых QDT-расчётов (см. таблицы в соответствующих подразделах).

Результаты, изложенные в **третьей главе**, опубликованы в статьях [1–3].

В **четвертой главе** приведены основные результаты исследования ИК спектров атомов с двумя валентными электронами Ca I, Mg I, Sr I, Zn I и In I.

В разделе 4.1 приведены результаты анализа спектра атома кальция. Лабораторные ИК спектры Ca I были частично ($\lambda < 2265$ нм) получены в измерениях эмиссии в полом катоде в конце 1960ч гг. С тех пор в литературе появились только лабораторные измерения ИК спектра Ca I из работы [30], где были проведены измерения спектров в диапазоне от 2000 до 9000 см⁻¹ в сильноточном полом катоде с использованием Фурье-спектрометра в Национальной обсерватории Китт-Пик с разрешением 0.01 см⁻¹.

В данной работе с использованием FTIR спектроскопии изучались эмиссионные спектры плазмы, полученной с помощью лазерной абляции мишени CaF₂. Получены ИК линии кальция в диапазоне 1300–2000 см⁻¹, в котором отсутствуют лабораторные измерения. Большинство значений энергий ридберговских состояний Ca I приведено в базе данных NIST ASD [26]. Следует отметить, что некоторые из них ($5g$ – $7g$ и $6h$) были получены не в лабораторных измерениях, а определены из солнечного спектра [30]. В данном разделе эти значения энергий уровней подтверждены из анализа лабораторных спектров

Раздел 4.2 посвящен спектроскопии атома магния, который как и атом кальция, важен при изучении свойства металличности звезд и влияния его на эволюцию и процессы формирования нашей Галактики. Детальная информация по инфракрасным спектрам кальция и магния важна для астрофизических задач, в том числе и при изучении спектра Солнца. Пример сравнения части полученных спектров кальция и магния с солнечным спектром ACE приведен на Рисунке 5.

За последние два десятилетия в инфракрасном диапазоне было проведено лишь два

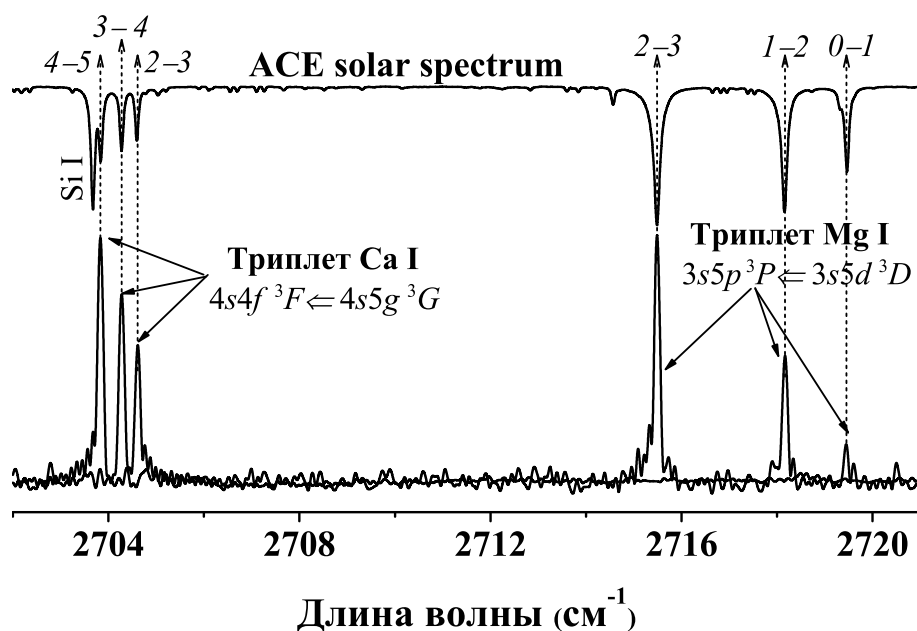


Рис. 5. Сравнение части полученных спектров кальция и магния с солнечным спектром ACE

измерения спектра Mg I. С использованием разряда в полном катоде в работе [31] были измерены спектры в диапазоне от 1800 до 9000 см^{-1} , при этом впервые лабораторно с помощью FTS измерений смогли наблюдать $3sng\ ^{1,3}G$ уровень атома Mg I с главным квантовым числом $n \leq 8$. В общей сложности в работе [31] опубликовано 116 линий Mg I с погрешностью не больше $10^{-3}\ \text{см}^{-1}$.

В данной работе анализируются спектры магния в диапазоне 1300–2000 см^{-1} , где лабораторные спектры ни разу ранее не наблюдались. Большинство полученных линий присутствуют в работе [31]. Исключение составляют переходы с $6g$, $7g$, и $7h$ состояний. Для некоторых других переходов в работе [31] приводится только одна линия дублета. Компоненты мультиплета неразличимы из-за малой интенсивности одной из компонент или близости значений волновых чисел. Тем не менее в анализируемом эксперименте вблизи 2291.50 см^{-1} удалось различить две линии вместо одной, указанной в [31]. Большинство измеренных длин волн согласуются либо с солнечным спектром ACE [23], либо с работой [31].

В разделе 4.3 описываются изучение спектра атома Sr I в ранее не исследованной области 1300–3000 см^{-1} . Наиболее изученными уровнями нейтрального Sr I являются первые низковозбужденные и высоковозбужденные ридберговские состояния. Информация по средневозбужденным уровням, например, $5snl$ с $n < 8$, нуждается в обновлении, поскольку база NIST [26] содержит данные более чем 70-летней давности.

Экспериментальные значения энергий уровней Sr I с $l > 3$ (g - или h - состояний) в настоящее время в литературе отсутствует, что связано с отсутствием измеренных спектров в инфракрасном диапазоне. В доступной литературе не существует информации по спектральным линиям Sr I ниже 3840 см^{-1} . В данной работе из анализа экспериментальных спектров получены энергии уровней $5g$, $6g$ и $6h$ атома Sr I.

В разделе 4.4 исследовался ИК спектр атома цинка. В настоящее время в литературе приведены только сравнительно старые спектроскопические данные по атому цинка. В дан-

ном раздела изучается ИК спектр цинка в диапазоне 1300–3100 см⁻¹, не изученном ранее. Также в ходе работы были получены некоторые новые линии в диапазоне 4100–6400 см⁻¹, с помощью которых было исправлено несколько неверных значений энергий уровней, имеющих в литературе. Анализ экспериментальных FTIR-спектров позволил также впервые получить значения энергий для нескольких уровней с высоким значением орбитального момента l .

В заключительном разделе **4.5** четвертой главы рассматривается атом индия.

Несмотря на многолетние исследования, энергетические уровни атома индия с $l > 3$ (например, g - или h -состояния) не были изучены. Переходы, включающие эти состояния, должны наблюдаться в инфракрасном диапазоне, однако в имеющейся литературе не опубликованы измерения спектра индия в диапазоне $\nu < 2500$ см⁻¹. В данном разделе был изучен спектр In I в диапазоне от 800 до 2500 см⁻¹ и представлены значения переходов и интенсивностей 34х эмиссионных линий атома индия, 17 из которых наблюдались экспериментально впервые. Это дало возможность обновить значения 12 энергетических уровней атома индия, 5 их которых (уровни ng ($n = 5, 6, 7$) и nh ($n = 6, 7$)) не были ранее опубликованы в литературе.

В результате анализа FTIR спектров лазерной плазмы **в четвертой главе** получены характеристики 28 новых лабораторных линий атома Ca I, 3 новые линии Mg I, 19 линий Sr I, 47 линий Zn I и 15 линий In I. В Таблице 3 приведены длины волн спектральных линий, включающие переходы с f , g , h состояний, которые были впервые измерены лабораторно.

Таблица 3. Длины волн спектральных линий, впервые измеренных лабораторно, включающие переходы с f , g , h уровней

Переход	Ca I см ⁻¹	Mg I см ⁻¹	Sr I см ⁻¹	Zn I см ⁻¹	In I см ⁻¹
$6g - 7h$					815.430(8)
$6f - 7g$					840.121(29)
$6g - 8h$				1339.250(40)	
$5g - 6h$	1374.276(5) (³ G ⁻³ H) 1374.696(8) (¹ G ⁻¹ H)	1356.182(2)	1380.499(3) (¹ G ₄ ⁻¹ H ₅) 1381.337(8) (³ G ₅ ⁻³ H ₆) 1381.501(24) (³ G ₄ ⁻³ H ₅) 1381.621(15) (³ G ₃ ⁻³ H ₄)	1349.587(10)	1351.920(3)
$5f - 6g$	1426.794(12) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄) 1467.915(4) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 1468.182(16) (³ F _{2,3} ⁻³ G _{3,4})	1406.529(9)	1333.099(3) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄) 1484.991(7) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 1485.992(3) (³ F ₃ ⁻³ G ₄) 1486.805(5) (³ F ₂ ⁻³ G ₃)	1378.117(20) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄) 1378.262(20) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 1378.388(18) (³ F _{2,3} ⁻³ G _{3,4})	1392.953(4)
$5d - 5f$	2015.695(5) (³ D ₃ ⁻³ F ₄) 2018.097(6) (³ D ₂ ⁻³ F ₃) 2019.608(5) (³ D ₁ ⁻³ F ₂)				
$5g - 7h$	2185.628(11)	2166.092(17)		2158.965(09)	2161.471(4)
$5f - 7g$	2244.032(4) (¹ F ⁻¹ G) 2285.497(11) (³ F ⁻³ G)	2219.241(13)		2189.059(43) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄) 2189.221(33) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 2189.350(31) (³ F _{2,3} ⁻³ G _{3,4})	2204.538(4)
$4f - 5g$	2703.832(7) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 2704.276(14) (³ F ₃ ⁻³ G ₄) 2704.613(7) (³ F ₂ ⁻³ G ₃)	2586.006(5) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 2586.060(1) (³ F ₃ ⁻³ G ₄) 2586.108(6) (³ F ₂ ⁻³ G ₃) 2586.326(6) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄)	2737.130(1) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 2739.692(2) (³ F ₃ ⁻³ G ₄) 2741.572(1) (³ F ₂ ⁻³ G ₃)	2535.015(13) (¹ F ₃ ⁻¹ G ₄) 2535.229(23) (³ F ₄ ⁻³ G ₅) 2535.378(25) (³ F ₃ ⁻³ G ₄) 2535.433(9) (³ F ₂ ⁻³ G ₃)	2559.586(8) 2559.638(1)
$5g - 8h$				2684.304(24)	
$4f - 7g$					4717.207(5)

С использованием полученных значений длин волн переходов были обновлены многие значения энергий для состояний с высоким значением орбитального момента. Также получены 8 уровней Ca, 2 Mg, 10 Sr и 5 уровней In, которые не были опубликованы ранее в существующих литературных источниках. Измеренные длины волн линий Ca и Mg

сравниваются со значениями, наблюдаемыми в спектре Солнца.

Все полученные линии были идентифицированы с использованием относительных сил линий, которые выражаются через дипольные матричные элементы переходов, вычисленные с помощью метода квантового дефекта. При вычислении сил осцилляторов и сил линий, использовалась формула 2, где для каждого конкретного атома подробно учитывались особенности его структуры, а также схема связи моментов. Все наблюдаемые в эксперименте энергетические уровни исследуемых атомов легко описывались спин-орбитальным расщеплением в приближении LS схемы связи. Радиальные матричные элементы вычислялись в приближении метода QDT. Сравнение рассчитанных дипольных матричных элементов с имеющимися в литературе данными дано в соответствующих таблицах. Сравнение показывает хорошую точность проведённых QDT-расчётов.

В Таблице 4 приведены значения экспериментально полученных g и h уровней исследуемых атомов.

Таблица 4. Значения экспериментально полученных g и h уровней исследуемых атомов

	Ca I см ⁻¹	Mg I см ⁻¹	Sr I см ⁻¹	Zn I см ⁻¹	In I см ⁻¹
8h				74053.547(28)	
7h	47060.468(24) 46249.112(19) (¹ H)	59428.854(18)		73528.222(23)	44428.653(22)
6h	46249.116(21) (³ H)	58618.944(8)	42873.641(12) (³ H ₆) 42873.602(26) (³ H ₅) 42873.616(17) (³ H ₄)	72718.844(24)	43619.102(22)
7g	47048.910(16) (¹ G) 47048.619(19) (³ G) 46231.672(20) (¹ G)	59423.539(11) (¹ G) 59423.532(9) (³ G)		73525.239(39) (³ G) 73525.190(48) (¹ G) 72714.263(32) (¹ H)	44424.807(21)
6g	46230.802(23) (³ G _{3,4}) 46231.033(16) (³ G ₅) 44874.416(17) (¹ G ₄)	58610.783(10)	42852.139(190) (¹ G ₄) 42850.831(230) (³ G ₃) 42851.474(23) (³ G ₄) 42851.407(19) (³ G ₅)	72714.280(32) (³ H)	43613.223(21)
5g	44874.827(17) (³ G ₃) 44874.834(21) (³ G ₄) 44874.858(17) (³ G ₅)	57262.764(8) (¹ G ₄) 57262.762(8) (³ G ₃) 57262.761(5) (³ G ₄) 57262.761(7) (³ G ₅)	41492.304(9) (³ G ₅) 41492.101(9) (³ G ₄) 41491.995(8) (³ G ₃)	71369.257(23) (¹ G ₄) 71369.251(19) (³ G ₄) 71369.249(21) (³ G ₃) 71369.258(29) (³ G ₅)	42267.182(22)

Результаты, приведенные в четвертой главе, опубликованы в статьях [4–7].

В Приложении приведены таблицы с рассчитанными методом квантового дефекта дипольными матричными элементами (силами осцилляторов и вероятностями переходов) для большого списка ИК-переходов, в т.ч. с участием уровней, впервые полученных в данной работе.

В Заключение перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

Публикации по теме диссертации

1. Civiš S., Ferus M., Zanozina E. M. et al. Na I spectra in the 1.4–14 micron range: transitions and oscillator strengths involving f-, g-, and h-states // *Astron. Astrophys.* 2012. Vol. 542. A35. P. 1–10.
2. Civiš, S., Zanozina, E. M., Kubelík, P. et al. Li I spectra in the 4.65–8.33 micron range: high- L states and oscillator strengths // *Astron. Astrophys.* 2012. Vol. 545. A61. P. 1–10.
3. Civiš S., Ferus M., Zanozina E. M. et al. Fourier transform infrared emission spectra of atomic rubidium: g- and h-states // *J. Phys. B.* 2012. Vol. 45, no. 17. 175002. P. 1–6.
4. Civiš S., Ferus M., Zanozina E. M., Chernov V. E. Infrared transitions and oscillator strengths of Ca and Mg // *Astron. Astrophys.* 2013. Vol. 554. A24. P. 1–6.
5. Civiš S., Ferus M., Zanozina E. M. et al. Time-resolved Fourier transform infrared spectra of Sr: h-, g-levels and oscillator strengths // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. Vol. 129. P. 324–332.
6. Civiš S., Ferus M., Zanozina E. M. et al. Zn I spectra in the 1300–6500 cm^{-1} range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. Vol. 134. P. 64–73.
7. Civiš S., Zanozina E. M., Ferus M. et al. Laser ablation of an indium target: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of In I in the 700–7700 cm^{-1} range // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. Vol. 29. P. 2275–2283.

Цитированная литература

8. Babánková D., Civiš S., Juha L. Chemical consequences of laser-induced breakdown in molecular gases // *Prog. Quantum Electron.* 2006. Vol. 30, no. 2-3. P. 75 – 88.
9. Lyubchik Y., Jones H. R. A., Pavlenko Y. V. et al. Atomic lines in infrared spectra for ultracool dwarfs // *Astron. Astrophys.* 2004. Vol. 416, no. 2. P. 655–659.
10. Ryde N. Stellar spectroscopy in the infrared at high spectral resolution // *Phys. Scr.* 2009. Vol. T134. P. 014001. 9th International Conference on Atomic Spectroscopy and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasma, Lund, Sweden, Aug. 07–10, 2007.
11. Lobel A. Oscillator strength measurements of atomic absorption lines from stellar spectra // *Can. J. Phys.* 2011. Vol. 89, no. 4. P. 395–402. Special Issue on the 10th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas.
12. Aragon C., Aguilera J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2008. Vol. 63, no. 9. P. 893–916.

13. Manrique J., Aguilera J., Aragón C. Determination of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy with curve-of-growth measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2011. Vol. 112, no. 1. P. 85–91.
14. Johnson W. R., Safronova U. I., Derevianko A., Safronova M. S. Relativistic many-body calculation of energies, lifetimes, hyperfine constants, and polarizabilities in ${}^7\text{Li}$ // *Phys. Rev. A*. 2008. Vol. 77. P. 022510.
15. Seaton M. J. Quantum defect theory // *Rep. Prog. Phys.* 1983. Vol. 46, no. 2. P. 167–257.
16. Civiš S., Matulková I., Cihelka J. et al. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Au in the 1800–4000- cm^{-1} region: Rydberg transitions // *Phys. Rev. A*. 2010. Vol. 81, no. 1. P. 012510.
17. Civiš S., Matulková I., Cihelka J. et al. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Ag in the (1300–3600)- cm^{-1} region: Transitions involving f and g states and oscillator strengths // *Phys. Rev. A*. 2010. Vol. 82, no. 2. P. 022502.
18. Kawaguchi K., Baskakov O., Hosaki Y. et al. Time-resolved Fourier transform spectroscopy of pulsed discharge products // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 369, no 3-4. P. 293–298.
19. Kawaguchi K., Sanechika N., Nishimura Y. et al. Time-resolved Fourier transform infrared emission spectroscopy of laser ablation products // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 463, no. 1–3. P. 38–41.
20. Radziemski L. J., Engleman R., Brault J. W. Fourier-transform-spectroscopy measurements in the spectra of neutral lithium, ${}^6\text{Li}$ I and ${}^7\text{Li}$ I (Li I) // *Phys. Rev. A*. 1995. Vol. 52, no. 6. P. 4462–4470.
21. Litzen U. The 5g Levels of the Alkali Metals // *Phys. Scr.* 1970. Vol. 1, no. 5-6. P. 253.
22. Chen C., Wang Z.-W. Energies of $1s^2ng$ and of $1s^2nh$ ($n = 5, 6, 7$ and 8) States for Lithium Isoelectronic Sequence // *Commun. Theor. Phys.* 2005. Vol. 43, no. 5. P. 886–890.
23. Hase F., Wallace L., McLeod S. D. et al. The ACE-FTS atlas of the infrared solar spectrum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2010. Vol. 111, no. 4. P. 521 – 528.
24. Risberg P. A Revision of the Term Systems for Na I and K I Based on Hollow-Cathode Observation // *Ark. Fys. (Stockholm)*. 1956. Vol. 10, no. 6. P. 583–606.
25. Johansson I. Spectra of the alkali metals in the lead-sulphide region // *Ark. Fys. (Stockholm)*. 1961. Vol. 20, no. 1-2. P. 135–146.
26. Ralchenko Y., Kramida A., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 5.0.0). 2013. URL: <http://physics.nist.gov/asd>.
27. Sansonetti J. E. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Sodium (Na I–Na XI) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2008. Vol. 37, no. 4. P. 1659–1763.

28. Kelleher D. E., Podobedova L. I. Atomic transition probabilities of sodium and magnesium. A critical compilation // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2008. Vol. 37, no. 1. P. 267–706.
29. Filippov A., Prokofjew W. Anomalous Dispersion of Sodium Vapor in the Visible and Ultraviolet // Z. Phys. 1929. Vol. 56, no. 7-8. P. 458–476.
30. Chang E., Engleman R., Geller M. The $3d^2\ ^1G$ state and the 4sng series in neutral calcium // Phys. Essays. 2000. Vol. 13, no. 2-3, SI. P. 198–205.
31. Biémont E., Brault J. W. The Infrared Spectrum of Magnesium ($1800 < \sigma < 9000\text{ cm}^{-1}$) and an Extension of the Term Systems of Mg I and Mg II // Phys. Scr. 1986. Vol. 34, no. 6B. P. 751.