

Физико-химические свойства поверхности и распад низколежащего изомера в ядре ^{229}Th

П.В.Борисюк, У.Н.Курельчук, О.С.Васильев, В.И.Троян, Ю.Ю.Лебединский, Е.В.Ткаля

Изучено влияние близости к поверхности CsI ядра ^{229}Th на вероятность распада его аномально низколежащего изомерного уровня. В результате экспериментальных и теоретических исследований показано, что поверхность CsI не образует химических связей с Th, не приводит к сколько-нибудь заметному изменению его валентных оболочек и является поэтому оптимальным вариантом подложки для измерения вероятности распада изомерного состояния ^{229}Th по каналу внутренней электронной конверсии. Рассчитан период полураспада изомера $^{229}\text{Th}^m$ в атоме тория в нейтральном химическом окружении.

Ключевые слова: торий, ядерный переход, атомы на поверхности, внутренняя электронная конверсия, электронная спектроскопия.

1. Введение

В последние два года были получены прямые доказательства существования аномально низколежащего уровня с энергией $E_{is} \leq 10$ эВ в ядре ^{229}Th [1–3]. При этом в работах [2, 3] было измерено в том числе и время жизни изомерного состояния. В условиях эксперимента [2] оно составило $(7 \pm 1) \times 10^{-6}$ с, а в [3] – около 23 мин. Такое различие обусловлено разными каналами распада изомерного ядра: в работе [2] это была внутренняя электронная конверсия, а в работе [3] – γ -излучение ВУФ диапазона с энергией фотонов около 7.1 эВ. Внутренняя конверсия является доминирующим каналом распада $^{229}\text{Th}^m$ в атомарном тории [4], тогда как γ -излучение можно наблюдать в ионах Th и при распаде изомерных ядер в диэлектрике с большой шириной запрещенной зоны [5, 6].

Исследования необычного изомерного состояния в ядре ^{229}Th важны по нескольким причинам. Это и возможность уточнения фундаментальных свойств природы [7, 8], и изучение особенностей взаимодействия ядра с атомной оболочкой и химическим окружением [4, 5, 9] и, наконец, физико-технические задачи, решение которых приведет к появлению нового ядерного стандарта времени [10] и лазера на ядерном переходе оптического диапазона [11].

П.В.Борисюк, У.Н.Курельчук, О.С.Васильев, В.И.Троян. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: unkurelchuk@mephi.ru

Ю.Ю.Лебединский. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9

Е.В.Ткаля. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119921 Москва, Воробьевы горы; Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Россия, 115191 Москва, Б. Тульская, 52; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 21 февраля 2018 г.

Для реализации этой программы исследований необходимо в деталях знать основные параметры изомерного перехода из возбужденного состояния $3/2^+$ (E_{is}) ядра ^{229}Th в его основное состояние $5/2^+$ (0.0), к которым относятся каналы распада, а также энергия и величина ядерного матричного элемента перехода. Последняя обычно фигурирует в виде приведенной вероятности ядерного перехода в единицах Вайскопфа $B_{W.u.}$ ($M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+$) а именно усредненного по начальным и просуммированного по конечным квантовым числам квадрата модуля ядерного матричного элемента перехода (подробно о $B_{W.u.}$ см. в [12]).

В настоящей работе мы показали, что сравнение измеренного в [2] времени жизни изомера по каналу внутренней конверсии с рассчитанным с использованием ядерного матричного элемента из работы [3] позволяет судить о свойствах физико-химического взаимодействия атомов Th с поверхностью подложки. Кроме того, мы провели серию специальных экспериментов, в которых определили химическое состояние тория на подложке CsI и выполнили ряд квантовохимических расчетов, моделирующих поведение атома Th вблизи поверхности CsI. Опираясь на полученные данные, мы рассчитали вероятность внутренней конверсии W_{IC} изомерных ядер $^{229}\text{Th}^m$ на поверхности CsI и показали, что она слабо зависит от энергии изомера E_{is} в диапазоне 7–17 эВ и соответствует распаду изомера в изолированных атомах Th. Результаты настоящей работы могут оказаться полезными для планирования дальнейших экспериментов по исследованию аномально низколежащего уровня в ядре ^{229}Th , а также для разработки ядерных часов и нового ядерного стандарта частоты.

2. Химическое состояние тория на подложке CsI

Химическое состояние атомов тория, осаждаемых на подложку CsI, исследовалось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-измерения проводились in situ в сверхвысоковакуумном (5×10^{-9} Тор) комплексе анализа поверхности на базе элек-

тронного спектрометра XSAM-800 (Kratos). Для возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение линии $\text{Al } K_{\alpha 1, \alpha 2}$ с энергией 1486.6 эВ. Экспериментальная погрешность измерения энергии связи составляла 0.05 эВ. Калибровка спектрометра проводилась по линии $\text{Au } 4f_{7/2}$ с энергией связи $E_b = 8.4$ эВ. Поскольку торий химически активен, то при напылении малого его количества на поверхность CsI в условиях остаточного вакуума (5×10^{-9} Тор) осажденный торий за время измерения РФЭ спектров успевает окислиться.

В эксперименте [2] по измерению времени распада возбужденного состояния для мягко осаждаемых атомов тория на поверхность микроканальной пластины, покрытой CsI, данное обстоятельство оказывается несущественным. Действительно, на масштабах времени распада атомы тория просто не успевают провзаимодействовать с кислородом остаточного газа в измерительной установке, т. к. скорость его доставки к поверхности даже при остаточном давлении $\sim 10^{-6}$ Тор не превышает $\sim 10^{15}$ ат. \times $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Возможность окисления тория атомами кислорода, которые могут присутствовать на исходной поверхности микроканальной пластины, также исключается. Для этого на поверхность предварительно воздействуют пучком высокоэнергетичных ионов гелия, что приводит к практически полной ее очистке от примесей легких углеродно-водородных соединений и адсорбированного кислорода. Наши предварительные РФЭС-измерения как исходной поверхности CsI, так и поверхности CsI, подвергшейся обработке ионами гелия с энергией 3 КэВ в течение нескольких минут, подтверждают данное обстоятельство. Поэтому химическое состояние на малых временах после осаждения определяется только взаимодействием тория с подложкой CsI.

Чтобы определить это состояние с помощью РФЭС, исключив его окисление во время измерения спектров, торий имплантировался в приповерхностный слой. Для этого торий осаждался на поверхность с помощью импульсного лазерного осаждения (ИЛО), при котором ионная компонента лазерной плазмы ускорялась в электрическом поле, создаваемой разностью потенциалов (15 кВ) распыляемой мишени металлического тория и образца CsI. Нейтральная компонента также осаждалась на поверхность и, окисляясь, образовывала тонкий слой ThO_2 . Для исследования Th, имплантированного в приповерхностную область, верхний окисленный слой удалялся путем травления поверхности ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ, скорость травления составляла ~ 10 Å/мин. Импульсная лазерная ионная имплантация проводилась с использованием излучения YAG:Nd $^{3+}$ -лазера ($\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульсов $\tau = 15$ нс, энергия в импульсе 100 мДж), работающего в режиме модулированной добротности.

На рис. 1 представлены спектры линий $\text{Th } 4f_{7/2}$, $\text{Cs } 3d_{5/2}$ и $\text{I } 3d_{5/2}$ после осаждения (линии 1) и после ионного травления (линии 2 и 3). Также для сравнения представлен спектр линии $\text{Th } 4f_{7/2}$, полученный для металлического тория с естественным окислом ThO_2 (линия 4). После осаждения линия $\text{Th } 4f_{7/2}$ представляет собой одиночный пик с $E_b = 335.8$ эВ, что соответствует ThO_2 . Линии $\text{Cs } 3d_{5/2}$ и $\text{I } 3d_{5/2}$ имеют энергию связи 725.8 и 620.2 эВ соответственно, что отвечает положению линий для исходной поверхности CsI. После ионного травления, удаляющего часть оксидного слоя, линия $\text{Th } 4f_{7/2}$ уширяется и появляется плечо со стороны меньших энергий связи. Линия

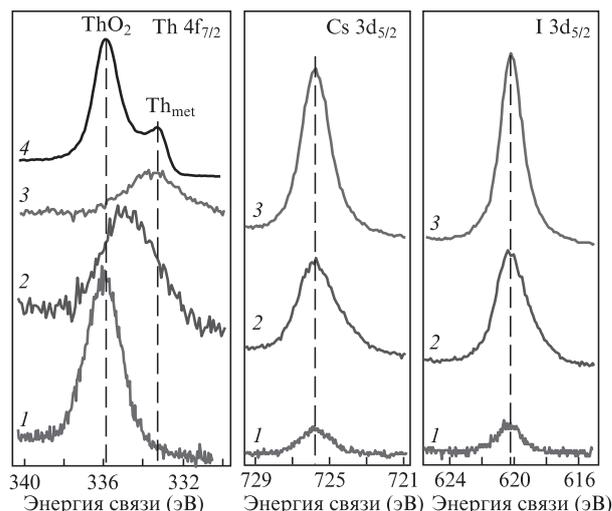


Рис. 1. РФЭ-спектры линий $\text{Th } 4f$, $\text{Cs } 3d$ и $\text{I } 3d$ после импульсной лазерной имплантации (1), после 1 мин ионного травления (2) и после 3 мин ионного травления (3); для сравнения приведена $4f$ -линия металлического Th с естественным окислом ThO_2 (4).

описывается двумя пиками, один из которых соответствует окислу, а второй – торью с меньшей ионностью связи, имеющему химический сдвиг относительно первого пика 2.3 эВ. Дальнейшее травление приводит к полному удалению оксидного слоя, и линия $\text{Th } 4f_{7/2}$ описывается одиночным пиком с $E_b = 333.4$ эВ. Положения линий $\text{Cs } 3d_{5/2}$ и $\text{I } 3d_{5/2}$ при этом не изменяются, что указывает на то, что ионное травление не приводит к деградации CsI и к изменению химического состояния его атомов. Положение линии $\text{Th } 4f_{7/2}$ после травления становится близким к положению линии $\text{Th } 4f_{7/2}$ в металлическом состоянии с $E_b = 333.2$ эВ (рис. 1, линия 4). Таким образом, можно сделать вывод, что торий, имплантированный в приповерхностную область CsI, не образует сильной химической связи с высокой ионностью.

Безусловно, система атомов тория, внедренных в матрицу CsI, отличается от системы адсорбированных атомов тория на его поверхности. Однако, принимая во внимание то, что даже имплантированные атомы тория не взаимодействуют с подложкой, мы можем утверждать, что мягко осажденный торий тем более не будет взаимодействовать с атомами подложки. Таким образом, атомы тория на подложке CsI можно рассматривать как систему физсорбированных, химически несвязанных атомов.

3. Квантовохимическое исследование системы Th–CsI

В дополнение к полученным экспериментальным результатам было проведено численное исследование адсорбции тория на поверхности CsI методом теории функционала плотности (ТФП) в приближении псевдопотенциала с помощью периодического кода Quantum Espresso [13]. Поверхность CsI была смоделирована в приближении периодической пластины CsI [110] 2×2 . Периодическая ячейка этой модели представляет собой пластину толщиной в два атомных слоя, вырезанных в направлении [110] гранцентрированной кубической решетки CsI, и слой вакуума толщиной ~ 25 Å над поверхностью, чтобы гарантировать отсутствие взаимодействия с соседними ячейками. В плоскости XY ячейка состоит из двух элементарных ячейек [110] CsI (рис. 2).

Сначала методом ТФП была проведена геометрическая оптимизация (релаксация) чистой поверхности CsI с фиксированным нижним слоем, затем над отрелаксированной поверхностью CsI был помещен атом Th и релаксация проведена снова. Оптимизация проводилась с параметрами сходимости по полной энергии менее 10^{-4} эВ и по действующим на атомы силам менее 10^{-2} эВ/Å. Самосогласованные ТФП-расчеты для чистой поверхности проводились в обобщенно-градиентном приближении обменно-корреляционной энергии в форме Пердю–Бурке–Эрнзерхоффа [14] и со скалярно-релятивистскими псевдопотенциалами для Cs и I из [15], полученными методом PAW для реконструкции полноэлектронных волновых функций, необходимых для вычисления полноэлектронной плотности [16]. Поверхность с торием оптимизировалась в обобщенно-градиентном приближении ТФП Пердю–Ванга (GGA PW91) [17] со скалярно-релятивистским PAW-PW91 псевдопотенциалом для Th. Структура в начале и в конце оптимизации схематически изображена на рис.2 в двух проекциях, стрелками указаны направления действующих на атомы сил.

Для исследования зарядового состояния тория на поверхности была рассчитана полная электронная плотность данной системы, проведен бейдеровский зарядовый анализ [18] с помощью программы [19]. В табл.1 приведены числа валентных электронов, заданные в псевдопотенциальной модели для нейтральных атомов и рассчитанные в системе по Бейдеру. Разности этих величин, т.е. эффективные заряды Cs, I и Th, составляют в среднем $-0.812e$, $+0.814e$ и $-0.009e$ соответственно, при этом абсолютная погрешность расчета чисел всех валентных электронов ячейки ($N_e = 138$) составила $+0.006e$. Различия в эффективных зарядах внутренних и поверхностных атомов Cs и I равны $+0.002e$ и 0 соответственно, т.е. незначительны.

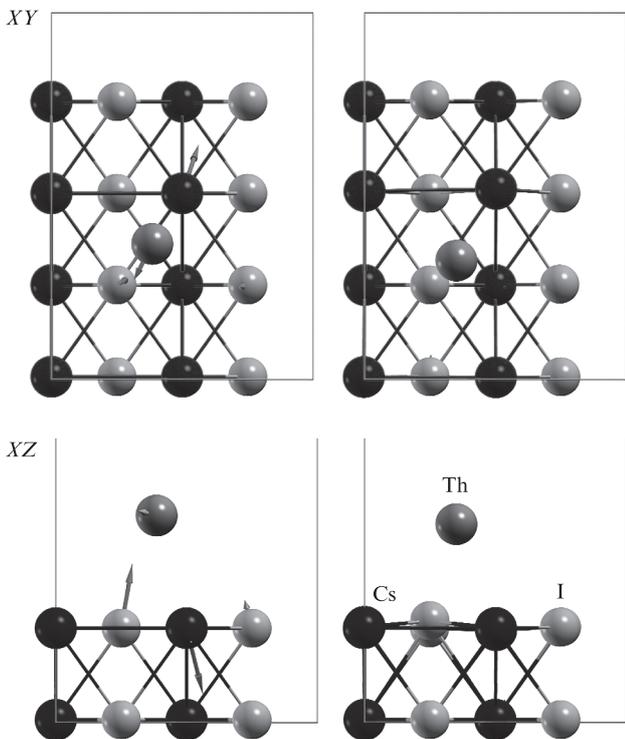


Рис.2. Периодическая ячейка модельной поверхности CsI [110] с осажденным атомом Th до и после оптимизации в проекции XY и XZ.

Табл.1. Эффективные заряды атомов в системе CsI–Th (средние значения по внутреннему и поверхностному слоям).

Атом	N_e (Val)	N_e (Bader)	N_e (Val)– N_e (Bader)
Cs (внутри)	9	8.187	-0.813
Cs (на поверхности)	9	8.189	-0.811
I (внутри)	7	7.814	0.814
I (на поверхности)	7	7.814	0.814
Th	10	9.991	-0.009
N_e (Val)		138	
N_e (Bader)		138.006	

Таким образом, из результатов проведенного численного исследования можно заключить, что происходит обмен примерно одним электроном между Cs и I, а утка заряда Th отсутствует в пределах погрешности, что означает отсутствие химической связи между торием и атомами поверхности.

4. Вероятность внутренней конверсии

Основным каналом распада низколежащего состояния в атоме Th является внутренняя конверсия [4]. Мы провели расчет вероятности внутренней конверсии с помощью компьютерного кода, разработанного И.М.Банд [20]. Результат представлен на рис.3 в виде зависимости вероятности конверсии для M1- и E2-переходов как функции энергии изомерного уровня E_{is} в рамках одночастичной модели Вайскопфа при $B_{W.u.}(M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+) = 1$. Из рис.3 видно, что $W_{IC}(M1; W)$ и $W_{IC}(E2; W)$ слабо зависят от энергии перехода в диапазоне $7 \text{ эВ} \leq E_{is} \leq 17 \text{ эВ}$. Это важное свойство внутренней конверсии в ^{229}Th , поскольку в настоящее время имеет место значительный разброс данных по величине E_{is} : $7.1 \pm 0.2 \text{ эВ}$ [3], $7.8 \pm 0.5 \text{ эВ}$ [21] и $6.3 - 18 \text{ эВ}$ [1].

Используя данные рис.3 легко показать, что при расчете вероятности распада низколежащего изомера в изолированном атоме Th или в ^{229}Th , находящемся на поверхности CsI, можно пренебречь вкладом как радиационного канала, так и E2-компоненты в процесс внутренней конверсии. Первое утверждение справедливо, поскольку коэффициенты внутренней конверсии очень велики. Например, $\alpha_{M1} = 5.6 \times 10^8$, $\alpha_{E2} = 2.9 \times 10^{15}$ для энергии $E_{is} = 10 \text{ эВ}$. Что касается вклада E2-компоненты, то, как видно из рис.3, $W_{IC}(M1; W)/W_{IC}(E2; W) \approx 10^6$. Таким

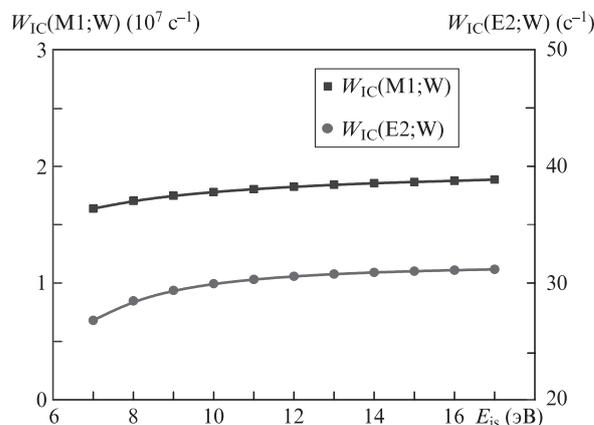


Рис.3. Вероятности внутренней конверсии для M1- и E2-переходов в атоме Th в рамках одночастичной модели Вайскопфа как функции энергии изомерного состояния E_{is} .

образом, если для $B_{W.u.}(M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+)$ взять величину на нижней границе диапазона ожидаемых значений, $0.28 \times 10^{-2} \leq B_{W.u.}(M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+) \leq 5.0 \times 10^{-2}$ [12], а также максимально возможную величину для приведенной вероятности межполосного E2-перехода $B_{W.u.}(M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+) \approx 30$, то даже в этом случае вклад E2-компоненты не превысит 2%. Это существенно меньше точности измерения периодов полураспада $T_{1/2}$ в [2, 3].

Теперь мы можем предсказать период полураспада изомера $^{229}\text{Th}^m$ в атоме тория, находящемся в нейтральном химическом окружении. В работе [3] для приведенной вероятности изомерного перехода при $E_{is} = 7.1$ эВ было получено $B_{W.u.}(M1; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+)$.

Тогда

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{B_{W.u.}(E2; 3/2^+ \rightarrow 5/2^+) W_{ic}(M1, W)} \approx 0.9 \text{ мкс.}$$

Полученный период полураспада почти на порядок меньше измеренного в работе [2]. Это легко объяснимо. В указанной работе изомеры $^{229}\text{Th}^m$ осаждались и распадались на подложке из никелевого сплава без предварительной очистки ее поверхности. Такие подложки практически полностью покрыты органикой и, главное, молекулами воды. Поскольку Th – химически-активный элемент, он сразу образует соединения с кислородом, окисляясь при этом и отдавая валентные электроны. (Время протекания таких химических реакций много меньше единиц микросекунд – характерного времени конверсионного распада изомера.) А так как внутренняя электронная конверсия при распаде $^{229}\text{Th}^m$ происходит как раз на валентных $7s_{1/2}$ - и $6d_{3/2}$ -электронах и никаких других, вероятность этого процесса в соединениях тория с кислородом должна уменьшиться. Что, по всей видимости, и наблюдалось в эксперименте [2].

5. Заключение

В результате детальных экспериментальных и теоретических исследований в настоящей работе показано, что распад аномально низколежащего изомера $^{229}\text{Th}^m$ по каналу внутренней электронной конверсии на поверхности подложки из CsI происходит с той же скоростью, что и в нейтральном атоме Th, т.к. Th не образует химических связей с поверхностью CsI. В этом смысле поверхность CsI удобна для проведения подобных измерений, поскольку она не влияет на параметры валентных состоя-

ний атома тория. Рассчитанный нами период полураспада $^{229}\text{Th}^m$ в нейтральном атоме тория и в расположенном на подложке CsI составляет примерно 0.9 мс при энергии изомерного уровня $E_{is} = 7.1$ эВ. Это почти на порядок меньше измеренного периода полураспада $^{229}\text{Th}^m$ на очищенной никелевой поверхности. Такое различие объясняется существенным изменением свойств валентных орбиталей Th после образования химических соединений с кислородом.

Работа была поддержана РНФ (проект №16-12-00001). При проведении работ были использованы ресурсы высокопроизводительного вычислительного центра НИЯУ МИФИ.

1. Von der Wense L., Seiferle B., Laatiaoui M., Neumayr J.B., Maier H.J., Wirth H.F., Mokry C., Runke J., Eberhardt K., Dullmann C.E., et al. *Nature*, **533**, 47 (2016).
2. Seiferle B., von der Wense L., Thierolf P.G. *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 042501 (2017).
3. Borisjuk P.V., Chubunova E.V., Kolachevsky N.N., Lebedinskii Yu.Yu., Vasilyev O.S., Tkalya E.V. arXiv: 1804.00299v1, <https://arxiv.org/pdf/1804.00299.pdf>.
4. Стрижов В.Ф., Ткаля Е.В. *ЖЭТФ*, **99**, 697 (1991) [*Sov. Phys. JETP*, **72**, 387 (1991)].
5. Ткаля Е.В. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 449 (2000) [*JETP Lett.*, **71**, 311 (2000)].
6. Tkalya E. V., Zherikhin A. N., Zhudov V. I. *Phys. Rev. C*, **61**, 064308 (2000).
7. Дыхне А.М., Ткаля Е.В. *Письма в ЖЭТФ*, **67**, 521 (1998) [*JETP Lett.*, **67**, 549 (1998)].
8. Flambaum V.V. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 092502 (2006).
9. Ткаля Е.В. *Письма в ЖЭТФ*, **70**, 367 (1999) [*JETP Lett.*, **70**, 371 (1999)].
10. Peik E., Tamm C. *Europhys. Lett.*, **61**, 181 (2000).
11. Tkalya E.V. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 162501 (2011).
12. Tkalya E.V., Schneider C., Jeet J., Hudson E.R. *Phys. Rev. C*, **92**, 054324 (2015).
13. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009).
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
15. Dal Corso A. *Computat. Mater. Sci.*, **95**, 337(2014).
16. Blochl P. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
17. Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
18. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules – a Quantum Theory* (Oxford: Clarendon Press, 1990).
19. Sanville E., Kenny S.D., Smith R., Henkelman G.J. *Comp. Chem.*, **28**, 899 (2007).
20. Band I.M., Fomichev V.I. *At. Data Nucl. Data Tabl.*, **23**, 295 (1979).
21. Beck B.R., Becker J.A., Beiersdorfer P., Brown G.V., Moody K.J., Wilhelmy J.B., Porter F.S., Kilbourne C.A., Kelley R.L. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 142501 (2007).