

СПЕКТРОСКОПИЯ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.57:535.331

О СПЕКТРАХ РЕЗОНАНСНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ  
ФОТОИОНИЗАЦИИ

© 1995 г. В. В. Андиферов, Г. И. Смирнов, Г. Г. Телегин

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12.01.95 г.

Построена теория безактивационной перезарядки между атомами, резонансно взаимодействующими с когерентным излучением, и металлической поверхностью. Установлена зависимость спектральных резонансов фотопоглощения и поверхностной фотоионизации от нелинейных интерференционных эффектов взаимодействия дискретных уровней атома и континуума, образуемого квазинепрерывным электронным спектром нормального металла. Показано, что асимметрия спектра резонансной поверхностной фотоионизации проявляется в форме, типичной для автоионизационных резонансов Фано.

В последнее время весьма активно изучаются поверхностные эффекты в спектрах фотоабсорбции и фотодесорбции для частиц, взаимодействующих с поверхностью (см., например, [1 - 3]). Интересным примером такого рода эффектов служит появление асимметрии колебательного спектра вследствие передачи энергии между молекулой и поверхностью по механизму электронно-дырочных пар [1]. Богатую информацию о проблеме электрон-атомного взаимодействия, важной для физики плазмы, оптоэлектроники и ряда разделов атомной физики, могут дать также исследования поверхностной ионизации атомов, резонансно взаимодействующих с когерентным излучением [4 - 6]. О наблюдении эффектов резонансной поверхностной фотоионизации впервые сообщалось в работах [4, 5]. Цель настоящей работы - определение спектра вероятности лазерной фотоионизации атомов, локализованных или медленно движущихся вблизи металлической поверхности.

Вероятность ионизации за счет неупругого соударения медленного атома с поверхностью невелика. Если возбужденное состояние атома соответствует области разрешенной полосы металла выше уровня Ферми, то основным механизмом фотоионизации является безактивационная перезарядка между атомом и металлом. В работе [9] задача вычисления вероятности этого процесса была сведена к задаче об ионизации атома внешним электрическим полем [10]. В рамках рассматриваемой далее модели поверхностной фотоионизации показано, что дискретное возбужденное состояние атома, расположенного в непосредственной близости от металлической поверхности, уподобляется автоионизационному уровню на фоне континуума, образуемого квазинепрерывным электронным спектром нормальных метал-

лов. Спектры резонансного фотопоглощения и поверхностной лазерной фотоионизации в этой ситуации определяются нелинейными интерференционными эффектами взаимодействия континуума и дискретных уровней. Соответствующие спектральные контуры асимметричны подобно профилю резонанса Фано [11, 12]. Степень асимметрии резонансов фотопоглощения и фотоионизации задается отношением вероятности перехода в дискретное возбужденное состояние к вероятности перехода в индуцированный поверхностью континуум. Аналогичные интерференционные эффекты возникают при резонансном рассеянии лазерного излучения.

Дан анализ зависимости нелинейных интерференционных эффектов резонансной поверхностной фотоионизации от расстояния между металлом и атомом. Вполне естественно, что при удалении атома от поверхности резонанс фотопоглощения становится симметричным, а вероятность фотоионизации резко снижается.

Квантово-механическому описанию процесса поверхностной фотоионизации при поглощении излучения на переходе между основным состоянием атома  $n$  и возбужденным  $m$ , расположенным в отличие от основного выше уровня Ферми, отвечает полный гамильтониан

$$H = H_a + H_M + \hbar(U + V), \quad (1)$$

где сумма трех слагаемых  $H_{a,m}$  и  $\hbar U$  представлена модельным гамильтонианом Андерсона [13], которым определяются электронные состояния системы, состоящей из металла и взаимодействующего с ним двухуровневого атома. Гамильтонны операторы свободного атома

$$H_a = \sum_{j=m,n} E_j c_j^\dagger c_j \quad (2)$$

и невозмущенного металла

$$H_M = \sum_p E_p c_p^\dagger c_p \quad (3)$$

выражаются через фермионные операторы рождения  $c_j^\dagger$ ,  $c_p^\dagger$  и уничтожения  $c_j$ ,  $c_p$  электронов в атомном и металлическом состояниях;  $E_j$ ,  $E_p$  — энергия электронных состояний в атоме и полубесконечном металле соответственно. Оператор

$$U = \sum_{p,j} U_{pj} c_p^\dagger c_j + \text{з.с.} \quad (4)$$

описывает туннельное взаимодействие между состоянием металла и атомными состояниями  $j = m, n$ . Оно аналогично конфигурационному взаимодействию Фано между континуумом и автоионизационным состоянием [11]. Предполагается, что электромагнитное излучение взаимодействует только с атомными состояниями; это взаимодействие учитывает оператор  $V$ .

Общее решение уравнения Шредингера для данной задачи

$$i\hbar \partial_t \Psi = H \Psi \quad (5)$$

можно представить в виде линейной комбинации волновых функций  $\Psi_{j,p}$  стационарных состояний невозмущенной системы с гамильтонианом  $H_0 = H_a + H_M$ , причем с учетом квазинепрерывности электронного спектра металла суммирование по состояниям, различающимся энергией  $E_p$ , приближенно заменяется интегрированием

$$\Psi = \sum_j a_j \Psi_j + \int d\omega_p a_p \Psi_p; \quad \omega_p = E_p / \hbar. \quad (6)$$

Однако при расчете спектральных характеристик фотоионизации в поле бегущей волны удобно вместо системы уравнений для амплитуд вероятности состояний дискретного и сплошного спектра  $a_{j,p}$  использовать аппарат матрицы плотности. Специфические черты процедуры перехода от данной системы уравнений к кинетическому уравнению для матрицы плотности, обусловленные наличием континуума электронных состояний, нашли отражение в [14]. Вывод квантового кинетического уравнения, пригодного при любом взаимодействии частицы с внешним полем, был дан в работе [15].

Недиагональный элемент матрицы плотности  $\rho_{mn}$ , отвечающий боровской частоте радиационного перехода  $\omega_{mn}$ , в резонансном приближении имеет осциллирующий вид

$$\rho_{mn} = r_{mn} \exp[-i(\Omega t - kr)], \quad \Omega = \omega - \omega_{mn}, \quad (7)$$

$\omega = kc$  — частота светового поля. Считается, что атом в основном состоянии, лежащем ниже уровня Ферми, взаимодействует с металлом заметно

слабее, чем возбужденный атом. Соответствующие матричные элементы гибридизации удовлетворяют неравенству

$$|U_{pm}| > |U_{pn}|.$$

Пренебрегая влиянием излучения на населенность нижнего уровня атома  $\rho_{nn}$ , можно в этом случае ограничиться анализом системы уравнений для  $r_{mn}$  и населенности верхнего уровня  $\rho_{mm}$

$$(\partial_t + v_z \partial_z + \Gamma - i\Omega') r_{mn} = i(G_{mn} + \delta_{mn} - i\gamma_{mn}) \rho_{nn}, \quad (8)$$

$$\Omega' = \Omega - \delta_{mn} - kv,$$

$$(\partial_t + v_z \partial_z + \Gamma) \rho_{mm} = -\text{Im} [(G_{mn} + \delta_{mn} - i\gamma_{mn}) r_{nm}],$$

$$\Gamma = \Gamma_{mn} + \gamma_{mn}. \quad (9)$$

Разброс по скоростям атомов  $v$  населенности основного состояния  $\rho_{nn}(v)$  предполагается максвелловским

$$\rho_{nn}(v) = NF(v), \quad (10)$$

$$F(v) = (\sqrt{\pi} \bar{v})^{-3} \exp(-v^2 / \bar{v}^2),$$

где  $N$  — полное число атомов в единице объема,  $\bar{v}$  — среднетепловая скорость. Для неподвижных атомов полагаем  $\rho_{nn} = N$ . Через  $\Gamma_{mn}$  обозначена константа спонтанного распада возбужденного состояния атома;  $G_{mn} = E_0 d_{mn} / \hbar$ ;  $E_0$  — амплитуда бегущей волны,  $d_{mn}$  — матричный элемент электрического дипольного перехода. Параметры

$$\gamma_{mj} = \pi U_{mp} U_{pj} |_{\omega_p = \omega}, \quad (11)$$

$$\delta_{mj} = \sum_l \frac{2G_{ml} G_{lj}}{\omega^2 - \omega_l^2} + \frac{1}{\pi} \int \frac{\gamma_{mj}(\omega_p) d\omega_p}{\omega - \omega_p} \quad (12)$$

учитывают релаксационные процессы и энергетические сдвиги, обусловленные интерференционным эффектом туннельного взаимодействия состояний  $j = m, n$  с металлической поверхностью; в выражении (12) суммирование распространяется на все нерезонансные состояния. Величины  $\gamma_{mj}$ ,  $\delta_{mj}$  зависят от расстояния  $z$  между атомом и поверхностью [16]; поэтому они меняются в случае движущихся атомов, траектории которых направлены под углом к поверхности  $z = 0$ .

Линейная восприимчивость среды

$$\chi = 2\hbar |E_0|^{-2} G_{mn} \langle r_{mn} \rangle \quad (13)$$

и коэффициент резонансного поглощения света

$$\alpha = 4\pi k \text{Im} \chi \quad (14)$$

выражаются через элемент матрицы плотности  $r_{mn}$ , усредненный по ансамблю частиц. Для вычисления сечения поверхностной фотоионизации

$$\sigma = 16\pi \hbar k |E_0|^{-2} N^{-1} \langle \gamma_{mn} \rho_{nn} + 2\text{Re}(\gamma_{mn} r_{nm}) \rangle \quad (15)$$

необходимо наряду с  $r_{mn}$  определить также заселенность возбужденного состояния  $\rho_{mn}$ .

Решения уравнений (8), (9) в случае неподвижных атомов или при  $\bar{v} \ll \Gamma \gamma_{mn} / \partial_z \Gamma$  имеют вид

$$r_{mn} = i \rho_{nn} (G_{mn} + \delta_{mn} - i \gamma_{mn}) [\Gamma - i(\Omega - \delta_{mn})]^{-1}, \quad (16)$$

$$\rho_{mn} = \rho_{nn} \gamma_{mn}^2 (1 + q_{mn}^2) [\Gamma^2 + (\Omega - \delta_{mn})^2]^{-1}; \quad (17)$$

$$q_{mn} = (G_{mn} + \delta_{mn}) / \gamma_{mn}.$$

Параметр  $q_{mn}$  отражает наличие двух интерферирующих каналов при поглощении излучения, таких как переход в возбужденное состояние  $m$  и переход в полосу сплошного спектра шириной  $\gamma_{mn}$ ; причем величина  $q_{mn}^2$  пропорциональна отношению вероятностей этих процессов. В пределе  $z \rightarrow \infty$ , когда  $\gamma_{mj}, \delta_{mj} = 0$ , соотношения (16), (17) сводятся к известным результатам для частиц, не взаимодействующих с поверхностью,

$$r_{mn} = i \rho_{nn} G_{mn} (\Gamma_{mn} - i\Omega)^{-1}, \quad (18)$$

$$\rho_{mn} = \rho_{nn} G_{mn}^2 (\Gamma_{mn}^2 + \Omega^2)^{-1}. \quad (19)$$

Рассмотрим процесс резонансного взаимодействия излучения с атомами, расположенными на одинаковом расстоянии  $z = \text{const}$  от металлической поверхности. Этот вариант реализуется при осаждении поглощающих атомов на тонкой диэлектрической пленке, нанесенной на металл [17], когда для контура частотной зависимости коэффициента резонансного поглощения  $\alpha(\Omega)$ , согласно (14), (16), получаем

$$\alpha = 8\pi\hbar k N G_{mn} (q_{mn} - x) / |E_0|^2 \Gamma (1 + x^2), \quad (20)$$

$$x = (\Omega - \delta_{mn}) / \Gamma.$$

Асимметрия контура  $\alpha(\Omega)$  обусловлена интерференцией процессов перехода электрона в дискретное состояние  $m$  и континуум, образуемый металлической поверхностью.

Спектр резонансной поверхностной фотоионизации в соответствии с (15) - (17) определяется соотношением

$$\sigma = 16\pi\hbar k |E_0|^{-2} \gamma_{mn}^2 \Gamma^{-1} [\theta (1 + q_{mn}^2) - 2 + 2q_{mn} - x] / (1 + x^2); \quad \theta = \gamma_{mn} / \Gamma. \quad (21)$$

Форма резонанса поверхностной фотоионизации  $\sigma(x)$  существенно зависит от величины параметров  $q_{mn}$  и  $\theta$ . В целом частотный контур сечения поверхностной фотоионизации  $\sigma(x)$  подобен профилю автоионизационного резонанса Фано [11]. В зависимости от расстояния между поглощающими атомами и металлической поверхностью значение параметра  $\theta$  может меняться в интервале от 0 до 1 (в частности, при  $\Gamma_{mn} \ll \gamma_{mn}$  имеем  $\theta \approx 1$ ).

Как правило, уменьшение значений релаксационных констант  $\gamma_{mj}$  и энергетических сдвигов  $\delta_{mj}$  при удалении атома от металлической поверхности аппроксимируется экспоненциальной моделью [9,16]

$$\gamma_{mj} = \tilde{\gamma}_{mj} e^{-az}; \quad \delta_{mj} = \tilde{\delta}_{mj} e^{-az}. \quad (22)$$

В этой ситуации асимптотика падения сечения поверхностной фотоионизации при  $z \rightarrow \infty$  также представлена экспонентой

$$\sigma(z) \sim e^{-az}. \quad (23)$$

Используя приближение (22), определим вероятность безактивационной перезарядки между металлом и газом резонансно возбуждаемых атомов

$$W(z) = \frac{|E_0|^2}{8\pi\hbar k} \langle \sigma(z, v_z) \rangle, \quad (24)$$

и поток ионов

$$N_i = N \langle W \rangle = N \int_0^{\infty} W(z) dz, \quad (25)$$

индуцируемый излучением вблизи поверхности.

Координата равномернодвигающегося атома является функцией времени:  $z = z' + v_z t$ . Однако при  $\tilde{\gamma}_{mn} / \bar{v} \gg a \gg k$  влияние поступательного движения атомов на резонансную поверхностную фотоионизацию несущественно, и ее сечение дается формулой (21). С учетом неравенства

$$\gamma_{mj} \delta_{mj} \gg \Gamma_{mn} G_{mn}, \quad (26)$$

которое выполняется обычно в приповерхностном фотоионизационном слое шириной  $a^{-1}$ , асимметричное распределение по спектру средней вероятности фотоионизации  $\langle W \rangle$  можно представить в виде

$$\langle W \rangle = 2 [ (\tilde{\delta}_{mn}^2 - \tilde{\gamma}_{mn}^2) (\cos \beta - \bar{x} \arctg \varphi \cos 2\beta + \bar{x} \sin 2\beta \ln \xi) - 2\tilde{\gamma}_{mn} \tilde{\delta}_{mn} (\sin 2\beta - \bar{x} \arctg \varphi \sin 2\beta - \bar{x} \cos 2\beta \ln \xi) ] / \gamma a, \quad (27)$$

$$\gamma = (\tilde{\gamma}_{mn}^2 + \tilde{\delta}_{mn}^2)^{1/2}, \quad \bar{x} = \Omega / \gamma,$$

$$\varphi = \tilde{\gamma}_{mn} (\Omega - \tilde{\delta}_{mn})^{-1}, \quad (28)$$

$$\xi = [\tilde{\gamma}_{mn}^2 + (\Omega - \tilde{\delta}_{mn})^2]^{1/2} |\Omega|^{-1},$$

$$\beta \doteq \arctg (\tilde{\delta}_{mn} / \tilde{\gamma}_{mn}).$$

В частотной шкале резонанс фотоионизации имеет ширину порядка  $\tilde{\gamma}_{mn}$ , а степень его асимметрии определяется отношением  $\tilde{\delta}_{mn} / \tilde{\gamma}_{mn}$ . Из (25), (27)

следует простое выражение для ионного потока  $N_i$ , отвечающего центру линии поглощения ( $|\Omega| \ll \gamma$ ),

$$N_i = N [\bar{\gamma}_{mn} (\bar{\delta}_{mn}^2 - \tilde{\gamma}_{mn}^2) - 2\tilde{\gamma}_{mn} \tilde{\delta}_{mn} \tilde{\delta}_{mm}] / \gamma^2 a. \quad (29)$$

Если  $\tilde{\gamma}_{mn} \ll a\bar{v}$ , то атом со скоростью  $|v_z| \sim \bar{v}$  проходит за время жизни  $\tilde{\gamma}_{mn}^{-1}$  расстояние, превышающее характерную ширину фотоионизационного слоя  $a^{-1}$ . В этом предельном случае движение атомов оказывает заметное воздействие на процесс фотоионизации, вероятность которой описывается приближенной формулой

$$W(z) \equiv \frac{4\sqrt{\pi}}{a\bar{v}} \tilde{\gamma}_{mn} \tilde{\delta}_{mn} \exp \left[ -2az - \frac{\Omega^2}{(a\bar{v})^2} \right], \quad (30)$$

$$|\Omega| \gg \tilde{\delta}_{mm}.$$

Воспользовавшись этим выражением для  $W(z)$ , найдем изменившийся контур спектрального распределения среднего значения вероятности фотоионизации и ионного потока

$$N_i = \frac{2\sqrt{\pi}N}{a^2\bar{v}} \tilde{\gamma}_{mn} \tilde{\delta}_{mn} \exp \left[ -\frac{\Omega^2}{(a\bar{v})^2} \right]. \quad (31)$$

Ширина данного резонанса характеризуется обратным временем пролета фотоионизационного слоя  $a\bar{v}$ . С ростом температуры газа ионный поток ослабляется, т.е. для процесса поверхностной фотоионизации роль ширины  $a\bar{v}$  примерно аналогична роли, которую при резонансном поглощении в газах выполняет доплеровская ширина  $k\bar{v}$ .

Основным результатом данной работы является вычисление вероятности перезарядки между атомами, резонансно взаимодействующими с когерентным излучением, и металлической поверхностью при учете нелинейных интерференционных эффектов, обусловленных переходами в дискретное возбужденное состояние атома и образуемую металлом полосу сплошного спектра.

В изложенной форме теория непосредственно применима, например, для анализа спектра фотоионизации атомов натрия, возбуждаемых в состоянии  $3^2P_{1/2}$  и  $3^2P_{3/2}$  вблизи поверхности вольфрама. Поскольку уровни натрия расположены выше уровня Ферми, то резонансный переход с них в металл разрешен, а поверхностная ионизация атомов в основном состоянии, напротив, весьма затруждена.

При тепловой скорости атомов  $\bar{v} \sim 10^5$  см/с и параметрах поверхностной фотоионизации достаточно мощным излучением  $a \sim 10^7$  см<sup>-1</sup>,  $\tilde{\gamma}_{mn} \sim \tilde{\delta}_{mn} < \tilde{\gamma}_{mm}$ ,  $\tilde{\delta}_{mm} \sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup> [16, 18] оценка средней вероятности резонансной перезарядки, согласно (27), дает  $\langle W \rangle \sim 10^{12}$  с<sup>-1</sup>,  $\Omega \approx 0$ . Если плотность паров натрия  $N \sim 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, то определяемый формулой (29) ионный поток  $N_i \sim 10^{15}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> сравним по порядку величины с потоком атомов, налетающих на поверхность. Следовательно, в данной ситуации атомы ионизуются с практически предельной эффективностью. Применение перестраиваемого по частоте лазерного излучения для возбуждения атомов позволит регистрировать спектр ионного тока вблизи поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langreth D.S. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 2. P. 126 - 129.
2. Agassi D. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 6. P. 3873 - 3884.
3. Leung P.T., George T.F. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 134. № 4. P. 375 - 378.
4. Auschwitz B., Lactmann K. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. № 1. P. 230 - 233.
5. Мальшиев Г.Ф., Телегин Г.Г. // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 6. С. 1195 - 1198.
6. Kawai R., Lin K.C., News D.M. // Surf. Sci. 1988. V. 203. P. 161.
7. Зиновьев А.В., Луговской А.В., Усманов Т. // ЖЭТФ. 1990. Т. 96. № 4 (10). С. 1364 - 1374.
8. Закурдаев И.В., Миловзоров Д.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 5. С. 265 - 267.
9. Чаплик А.В. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 1. С. 332 - 338.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
11. Fano V. // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 6. P. 1866 - 1878.
12. Ravi S., Agarval G.S. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. № 8. P. 3354 - 3367.
13. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 1. P. 41 - 53.
14. Анциферов В.В., Вартазарян А.С., Смирнов Г.И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 2. С. 762 - 767.
15. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 4. С. 1295 - 1306.
16. Yu M.L., Lang N.D. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 2. P. 127 - 130.
17. Giaever I., Megerle K. // Phys. Rev. 1961. V. 122. № 4. P. 1101 - 1111.
18. Gadzuk J.W., Hartman J.K., Phodin T.N. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 2. P. 241 - 255.