

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД В ОСНОВНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И СВЕРХУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ПРИ УДАРЕ О ПОВЕРХНОСТЬ ШИРОКОЗОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский,
В. Н. Смирнов, В. В. Хромов*

*Всероссийский научный центр «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»
199034, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 5 октября 2004 г.

Экспериментально исследованы столкновения возбужденных атомов цезия с поверхностями сапфира и стекла. Обнаружена близкая к единице вероятность тушения электронного возбуждения атома при его ударе о поверхность. С использованием времяпролетной методики определено распределение по скоростям невозбужденных атомов, отлетающих от поверхности. Установлено, что кинетические энергии основной части этих атомов в десятки раз превышают энергию теплового движения налетающих на поверхность атомов. Преобразование внутренней энергии атомов в их кинетическую энергию объясняется как результат безызлучательного электронного перехода с одновременным возбуждением колебаний узлов решетки диэлектрика. В рамках данного толкования механизма тушения возбуждения атома около поверхности объясняется значительное различие между энергиями отлета атомов после сверхупругого столкновения и в результате фотодесорбции адатомов.

PACS: 68.49.-h, 68.43.Tj, 34.50.-s

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы перехода энергии электронного возбуждения атомов и молекул в другие виды энергии играют определяющую роль в кинетике газового разряда, лазерной плазмы, гетерогенного катализа и многих других явлений. Благодаря значительным усилиям, направленным на их изучение, к настоящему времени имеются сведения о многих процессах, происходящих в газовой фазе, а также развиты их модельные трактовки [1–5]. В качестве примера укажем на процесс тушения резонансного возбуждения атома натрия ($3P_{1/2,3/2}$) в атмосфере молекулярных газов (NO , C_2H_4 и др.), для которого известны не только полные сечения тушения, но и распределение выделившейся энергии по поступательным, колебательным и вращательным степеням свободы [3–5]. Современные теоретические методы

качественно описывают эти экспериментальные результаты.

Столкновения возбужденных атомов с поверхностью твердого тела почти не исследованы из-за экспериментальных трудностей. Экспериментальные данные получены только для вероятностей тушения метастабильных атомных и молекулярных состояний при ударах о поверхность некоторых диэлектриков и металлов [5]. Нет не только теории процессов, происходящих при ударе возбужденного атома о поверхность диэлектрика, но и интерпретаций механизма релаксации электронного возбуждения и распределения его энергии между степенями свободы сталкивающихся систем.

В настоящей работе исследуется преобразование энергии электронного возбуждения атома цезия при его ударе о поверхность стекла и сапфира в энергию отлета невозбужденного атома. При этом энергия части отлетающих атомов превышает их энергию при полете, т. е. происходит сверхупругое рассея-

*E-mail: tigran@jamnet.spb.su

ние. Также обсуждаются подходы к теоретическому описанию этих процессов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе сообщается о результатах экспериментов по прямому наблюдению процесса преобразования энергии электронного возбуждения атома в кинетическую энергию при ударе о поверхность твердого тела. Атомы цезия с тепловой энергией переводились в возбужденное состояние с помощью интенсивного резонансного излучения непосредственно перед ударом о поверхность. Избыточная кинетическая энергия отлетевших от поверхности атомов, приобретенная за счет тушения электронного возбуждения, измерялась по времяпролетной методике.

Эксперимент проводился при комнатной температуре в цилиндрической стеклянной кювете длиной 60 мм с двумя плоскими окнами из стекла или сапфира, наполненной насыщенными парами цезия. При комнатной температуре давление паров цезия ($1.6 \cdot 10^{-6}$ Торр) достаточно мало, чтобы столкновениями атомов между собой в объеме кюветы можно было пренебречь.

Кювета с парами цезия (рис. 1) просвечивалась излучением непрерывного полупроводникового лазера с распределенной обратной связью (SDL-5712), настроенного на центр атомной линии цезия ($\lambda = 852.1$ нм). Луч этого лазера (мощность 40–60 мВт) проходил перпендикулярно оси кюветы на фиксированном (7–10 мм) расстоянии от одного из окон параллельно его плоскости и регистриро-

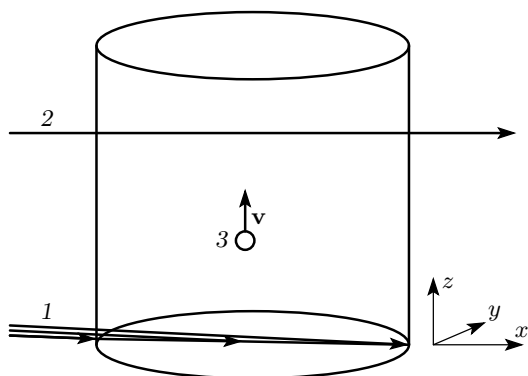


Рис. 1. Схема возбуждения подлетающих к поверхности атомов и регистрации атомов, отлетевших от поверхности: 1 — возбуждающий луч; 2 — пробный луч; 3 — атом, отлетающий от поверхности

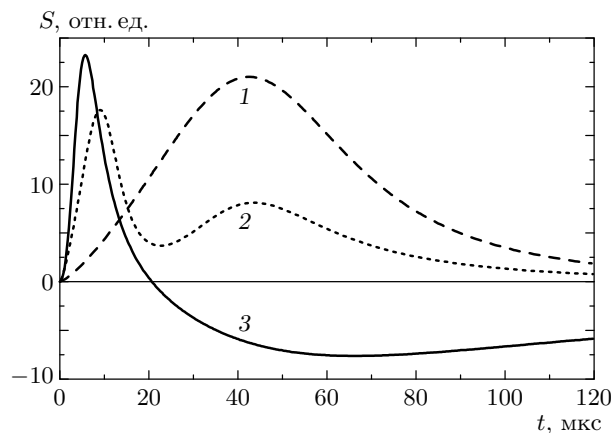


Рис. 2. Времяпролетные спектры атомов, отлетевших от поверхности сапфира: 1 — фотодесорбция; лазер, возбуждающий поверхность, отстроен от атомной линии ($\lambda = 840$ нм); 2 — сверхупругое рассеяние и фотодесорбция; лазер, освещающий поверхность, настроен в резонанс со свободными атомами ($\lambda = 852.1$ нм); 3 — сверхупругое рассеяние; по сравнению со случаем кривой 2 мощность возбуждения уменьшена в 10 раз

вался фотодиодом с широкополосным усилителем. Изменения интенсивности излучения лазера, вызванные изменением поглощения паров в кювете, записывались на экране осциллографа с памятью С8-17. Эти изменения вызывались импульсным излучением перестраиваемого лазера на растворе красителя, генерирующего в области 820–860 нм. Мощность лазера составляла 10^4 – 10^5 Вт/см², ширина спектра порядка 10 см⁻¹. Луч лазера на красителе направлялся под скользким углом к внутренней поверхности одного из окон кюветы, с тем чтобы возбуждать пары цезия непосредственно перед ударом о поверхность. Импульс лазера на красителе запускал развертку осциллографа. Чувствительность установки определялась частотными шумами полупроводникового лазера и составляла в пересчете на минимально измеримое изменение числа поглощающих атомов на пути луча лазера порядка 10^5 атомов. В этих расчетах мы принимали сечение резонансного поглощения равным $\sigma = 3 \cdot 10^{-12}$ см², что соответствует доплеровскому механизму уширения атомной линии при температуре, близкой к комнатной. Отношение сигнал/шум в экспериментах составляло 5–6; на рисунках, представленных ниже, показаны усредненные осциллограммы, полученные в эксперименте.

На рис. 2 (кривая 1) показана типичная осциллограмма импульса изменения поглощения в кювете

те в случае, когда частота излучения импульсного лазера на красителе перестраивалась в диапазоне 830–840 нм, не возбуждая пары цезия в кювете. Импульс изменения интенсивности прошедшего через кювету излучения полупроводникового лазера (по знаку он соответствует увеличению коэффициента поглощения паров) естественно связать с увеличением числа атомов в кювете, вызванным действием импульса лазера на красителе на атомы, адсорбированные на входном окне кюветы (сигнал фотодесорбции атомов, аналогичный описанному в [6]). Зная время появления этого сигнала после импульса лазера на красителе (начало развертки) и расстояние от окна кюветы до регистрирующего луча полупроводникового лазера, можно оценить среднюю скорость и энергию фотодесорбированных атомов. Последняя составила 0.03–0.04 эВ, что хорошо согласуется с данными, полученными в [6] для фотодесорбции атомов натрия с поверхности сапфира и в [7] для аналогичного процесса для атомов цезия.

На рис. 2 (кривая 2) приведена такая же осциллограмма для случая, когда частота излучения лазера на красителе настроена на частоту резонансного перехода атома цезия ($\lambda = 852.1$ нм). Как видно на этом рисунке, сигнал фотодесорбции изменился лишь по амплитуде (из-за уменьшения мощности генерации лазера при его перестройке в более длинноволновую область), а ближе к началу развертки появился новый сигнал того же знака (увеличение поглощения). Было проверено, что оба этих сигнала наблюдаются лишь при точной настройке частоты регистрирующего полупроводникового лазера на частоту атомного перехода, т. е. они однозначно свидетельствуют об увеличении концентрации атомов цезия в области регистрации. Характерна зависимость этих двух сигналов от мощности воздействующего излучения лазера на красителе. Сигнал фотодесорбции линеен по мощности [6, 7], и при ослаблении интенсивности воздействующего излучения в 5–10 раз он полностью пропадает (его амплитуда становится меньше шумов регистрирующей установки), тогда как первый (по времени) сигнал практически не уменьшается по амплитуде, но несколько изменяет свою форму (кривая 3 на рис. 2). Независимость амплитуды наблюдаемого сигнала от мощности воздействующего излучения лазера на красителе (в некотором диапазоне мощностей) естественно объясняется насыщением атомной линии при используемых мощностях лазерного излучения и свидетельствует о его связи с возбуждением атомов в объеме кюветы.

Форма сигнала, представленная кривой 3 на

рис. 2, соответствует ожидаемой. Действительно, после возбуждения резонансным излучением лазера на красителе часть атомов, находящихся в непосредственной близости от окна, долетает до него в возбужденном состоянии. После столкновения с поверхностью и тушения электронного возбуждения атомы отскакивают от поверхности со скоростями, большими равновесных, нагоняют ранее рассеявшиеся на поверхности невозбужденные атомы и увеличивают плотность числа частиц в зоне регистрации. Разумеется, отсутствие вклада этих атомов в равновесной части рассеяния проявляется как уменьшение плотности числа частиц в зоне регистрации ниже равновесного значения. Таким образом, при действии возбуждающего лазера на поверхности возникает источник высокоэнергетичных атомов и, одновременно, равный ему по полному числу испущенных частиц отрицательный источник атомов с равновесным тепловым распределением по скоростям. Оба источника можно считать мгновенными, так как время жизни возбужденного состояния атома того же порядка, что и длительность возбуждающего импульса. Поэтому удары возбужденных атомов о поверхность происходят лишь в течение времени порядка длительности возбуждающего импульса, которая составляет 25 нс и, следовательно, много меньше, чем характерные времена пролета от поверхности до зоны регистрации.

Измерение относительного числа сверхупруго-рассеянных атомов позволяет сделать определенные выводы и о вероятности тушения возбужденных атомов на поверхности. Действительно, максимальная величина потока возбужденных атомов на поверхность составляет половину равновесного потока, равного $(1/4)Nv$, где N — концентрация атомов в объеме кюветы, а v — средняя скорость тепловых атомов. Давление насыщенных паров цезия при комнатной температуре равно $1.6 \cdot 10^{-6}$ Торр, при этом $N = 5 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$. Для средней скорости получаем оценку $v = 2.2 \cdot 10^4$ см/с. Таким образом, при вероятности тушения, равной единице, максимальный поток рассеянных атомов составляет $2.8 \cdot 10^{14}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ (в условиях полного насыщения атомного перехода). При известных диаметрах регистрирующего и возбуждающих пучков и расстоянии между ними можно рассчитать число атомов, попадающих в зону регистрации после действия импульса возбуждающего излучения. Эта величина составляет $4 \cdot 10^6$, что хорошо согласуется с наблюдаемой экспериментально. Тем самым подтверждается предположение о том, что вероятность тушения электронного возбуждения при столкновении атома с поверхностью близка

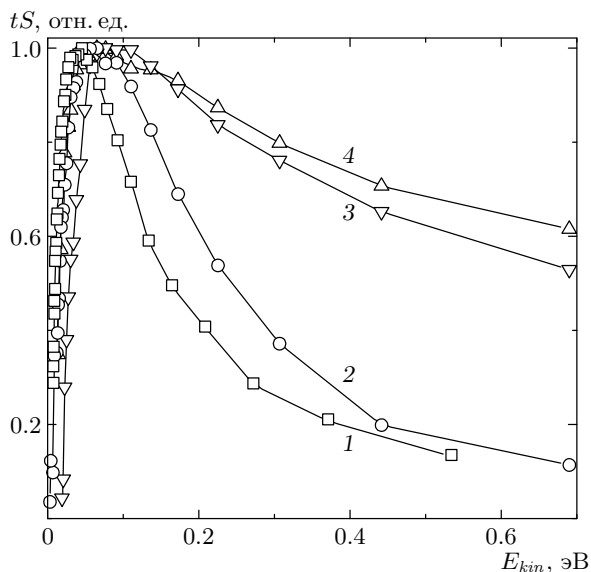


Рис. 3. Распределения атомов по кинетической энергии отлета E_{kin} . Энергетические распределения при фотодесорбции со стекла (1) и сапфира (2) приведены для сравнения со случаем сверхупругого рассеяния на сапфире (3) и на стекле (4)

к единице.

Угловое распределение отлетающих атомов изменялось по уменьшению амплитуды сигнала от сверхупругорассеянных атомов при сканировании луча возбуждающего лазера вдоль поверхности входного окна от его центра к краю. Эти угловые характеристики в пределах точности эксперимента хорошо согласуются с законом Ламберта (косинусное распределение углов рассеяния). Вместе с тем последующее измерение параметров исследуемых поверхностей стекла и сапфира с помощью высокочувствительного профилометра показало, что даже после глубокой шлифовки и полировки на поверхности этих материалов остаются шероховатости размерами 1,8–2,4 нм по высоте для стекла и 4–6 нм для сапфира. Размеры шероховатости вдоль поверхности составляют 0,2–0,5 мкм, при этом доля плоских участков, параллельных поверхности, пренебрежимо мала. В этом смысле полученный результат измерений угловых характеристик сверхупругого рассеяния атомов не отражает истинного углового распределения процесса, а может быть полностью обязан шероховатости поверхности.

На рис. 3 времяпролетные спектры перестроены таким образом, чтобы дать представление о распределении отлетающих от поверхности атомов по энергиям. С этой целью по времени пролета до зоны ре-

гистрации определена скорость, а затем и кинетическая энергия атомов, а величина сигнала помножена на время пролета, с тем чтобы учесть неравномерное искажение масштаба при переходе от распределения по времени пролета к распределению по кинетической энергии. Отрицательные части распределений, соответствующие недостатку атомов с кинетическими энергиями порядка сотых долей электронвольта, на рис. 3 не представлены. Также не представлена высокоэнергетическая часть спектра, так как передний фронт измеренных экспериментально импульсов изменения поглощения пробного луча существенно искажен световой наводкой возбуждающего излучения на фотодетектор. Тем не менее из этих спектров видно, что характерная кинетическая энергия рассеянных атомов составляет заметную долю энергии электронного возбуждения (1,45 эВ) и в десятки раз превышает среднюю тепловую энергию атомов. Средняя кинетическая энергия рассеянных атомов намного больше и средней кинетической энергии десорбированных атомов. В то же время разница между энергетическими распределениями атомов, рассеянных на поверхностях стекла и сапфира, невелика.

3. МЕХАНИЗМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ

Для объяснения явления сверхупругого рассеяния следует прежде всего установить механизм почти полного тушения электронного возбуждения атомов за время их удара о поверхность. Энергия возбуждения атома, составляющая 1,45 эВ, мала для передачи ее электронам таких широкозонных диэлектриков, как сапфир и стекло. С другой стороны, эта энергия велика по сравнению с энергией оптических фононов в этих материалах. Поэтому процессы одноквантового возбуждения диэлектрика атомом не могут быть эффективными.

Электронное возбуждение может быть передано диэлектрику посредством многофононных процессов. Однако последовательное возбуждение большого числа фононов за время удара атома о стенку маловероятно. Перевод ядерных осцилляций диэлектрика из нижних энергетических состояний в высоковозбужденные возможен в едином акте при специальных условиях. Мы покажем, что в наших условиях возможен эффективный многофононный процесс преобразования энергии электронного возбуждения атома в его движение и в колебания узлов решетки диэлектрика.

Корректное описание взаимодействия возбужденных атомов с приграничной областью диэлектриков остается пока слишком трудной задачей даже для модельных численных методов. Мы будем исходить из того, что за время перехода внутренней энергии атома в подложку в процесс вовлекается только близкая к атому область диэлектрика. Узлы решетки в этой области вместе с атомом образуют квазизамкнутую во время перехода динамическую систему — комплекс, в котором и происходит преобразование энергии. После перехода атомного возбуждения в комплекс энергия колебаний его узлов передается в объем диэлектрика, но это уже не влияет на отлет атома.

Концепция комплекса использовалась нами ранее [6] для объяснения особенностей фотодесорбции адатомов щелочных металлов с поверхности прозрачных диэлектриков. По оценке, данной в работе [6], в комплексе находится несколько десятков (около сорока) ядер. Отметим, что диаметр атома цезия в несколько раз (примерно в три) больше расстояния между соседними узлами в диэлектрике.

Таким образом, исходная малоизученная задача сводится к относительно хорошо исследованной в молекулярной физике проблеме, связанной с тушением люминесценции атомов при их соударениях с молекулами и фотоотщеплении атома от молекул. Известно, что в соударениях с небольшими молекулами тушение люминесценции атома обусловлено неадиабатическим переходом в области сближения (пересечения) их термов. Этот переход может сопровождаться возбуждением сильных колебаний ядер в молекуле и передачей значительной части внутренней энергии движению атома [3–5]. Как будет показано ниже, из-за большого числа ядер, входящих в комплекс, неадиабатический процесс в рассматриваемом нами случае несколько отличается от того, который происходит при соударениях атомов с небольшими молекулами, и требует специального рассмотрения.

Преобразование электронного возбуждения атома в движение ядер комплекса мы объясняем так. Потенциальная энергия комплекса складывается из энергии деформации электронных орбиталей атома у поверхности, энергии взаимодействия ядра атома с диэлектриком и энергии смещения атомом положений равновесия узлов. Зависимости потенциальной энергии комплекса от расстояния z атома от поверхности, разумеется, разные при разных его электронных состояниях. Полная энергия комплекса складывается из указанной потенциальной энергии и энергии движения ядер комплекса. Будем

называть термами зависимости от z полной энергии комплекса без кинетической энергии атома.

Как отмечалось ранее, для эффективной передачи электронного возбуждения движению ядер требуется пересечение термов. У нас нет оснований предполагать наличие пересечений термов с одинаковыми энергиями колебаний узлов. Однако такие пересечения возможны, если энергии колебаний в состояниях, соответствующих различным термам, значительно различаются. В частности, возможно пересечение терма, соответствующего состоянию возбужденного атома и малых колебаний узлов, с термом, соответствующим состоянию невозбужденного атома и сильных колебаний узлов. В этом случае возможен эффективный переход из первого состояния во второе.

Требование пересечения термов является необходимым, но не достаточным для обеспечения эффективной передачи электронной энергии движению ядер комплекса. Эффективность процесса, в котором происходит сильное изменение движения ядер, определяется матричным элементом перехода, зависящим от перекрытия волновых функций ядерных движений в начальном и конечном состояниях. Вообще говоря, это перекрытие экспоненциально мало, если начальные и конечные колебательные состояния ядер, как в указанном выше случае, значительно различаются. Однако возможно и существенное перекрытие волновых функций слабых и сильных колебаний ядер. Это видно из следующего.

Адиабатически медленное приближение атома к поверхности не возбуждает колебаний узлов, но вызывает их смещения, которые зависят от электронного состояния атома. Ядерные движения в комплексе удобно описывать в представлении нормальных мод комплекса. Пренебрегая эффектом Душинского [8], будем считать, что сами нормальные моды комплекса не зависят от электронного состояния атома. Тогда каждой нормальной координате q комплекса сопоставляются две потенциальные кривые: $U_1(q)$ для основного и $U_2(q)$ для возбужденного состояний атома (рис. 4). Перекрытие колебательных волновых функций в верхнем и нижнем электронных состояниях определяет эффективность перехода между ними. Когда атом находится далеко от поверхности ($z \rightarrow \infty$), потенциал $U_2(q)$ является смещенной по вертикали точной копией $U_1(q)$. Переходы между такими состояниями вообще невозможны. Когда атом оказывается на конечном расстоянии z от поверхности, потенциалы $U_1(q)$ и $U_2(q)$ смещаются и деформируются по-разному, так что интеграл перекрытия становится отличным от нуля. В

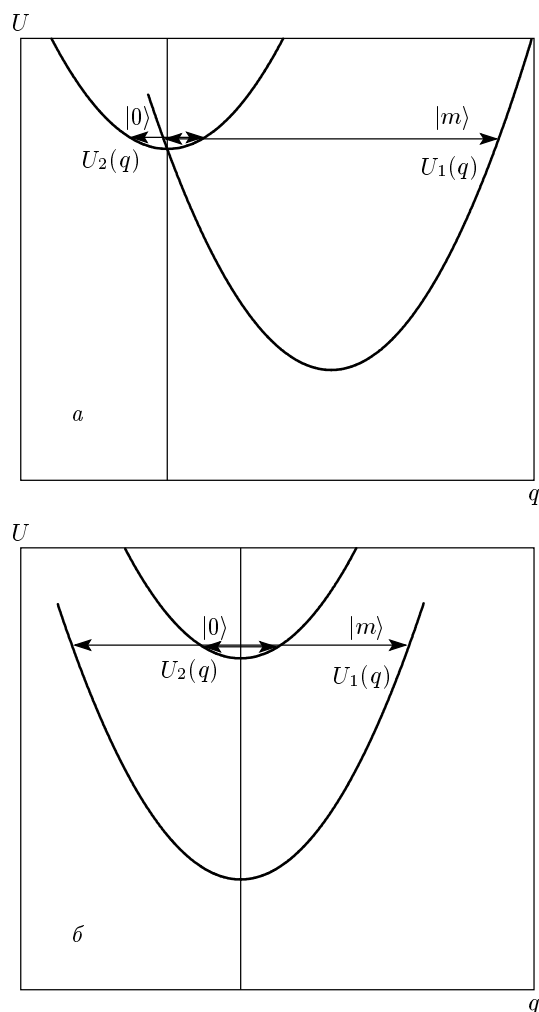


Рис. 4. Потенциальные энергии одной из нормальных мод. Потенциал $U_1(q)$ соответствует основному электронному состоянию атома, а $U_2(q)$ — возбужденному. Потенциалы неактивных мод испытывают только вертикальное смещение при изменении электронного состояния атома (а). Наиболее полное перекрытие колебательных волновых функций активных мод достигается, когда пересечение происходит в области дна возбужденного состояния (б)

случае сверхупругого рассеяния возбужденного атома начальным состоянием осциллятора нормальной моды q является основное колебательное состояние в потенциале $U_2(q)$. В соответствии с принципом Франка – Кондона наиболее эффективный переход в возбужденное колебательное состояние в потенциале $U_1(q)$ происходит в том случае, когда кривая $U_1(q)$ пересекает кривую $U_2(q)$ в области минимума зависимости $U_2(q)$. Количественную оценку интеграла перекрытия можно получить, если считать оба потенциала одинаковыми квадратичными функ-

циями. Тогда в зависимости от места пересечения степень перекрытия имеет резкий максимум [8] и достигает значения $(2\pi m)^{-1/2}$, где m — номер конечного колебательного состояния в потенциале $U_1(q)$, в которое происходит переход. Если считать, что характерные частоты нормальных мод в комплексе находятся в области ИК-поглощения света в диэлектрике, а энергия электронного перехода составляет около 1 эВ, то $m \sim 10$ и степень перекрытия может быть достаточно большой.

Отметим здесь два обстоятельства. Первое — при сильном возбуждении нормальных мод амплитуды колебания узлов комплекса вообще невелики, так как у основной части мод энергия их возбуждения распределена более или менее равномерно между всеми узлами. Это оправдывает допущение приближения малых смещений узлов в данном рассмотрении. Второе — возможно, что не для всех нормальных мод обеспечивается требуемое пересечение парабол при перемещении атома по оси z . Мы полагаем, что для части мод это пересечение получается при разных положениях атома вблизи поверхности. Моды, у которых пересечение достигается, будем называть активными.

Эффективность интересующего нас неадиабатического перехода определяется как рассмотренными выше факторами, так и оператором перехода между электронными состояниями. В формализме адиабатических состояний [8] последний связывается с движением атома и определяется как его импульсом, так и степенью зависимости волновых функций электрона атома от z . Эквивалентное, но более наглядное описание неадиабатической связи можно получить в диабатическом базисе, учитывающем какую-либо приближенную симметрию. В нашем случае пренебрежение зависимостью поверхностного потенциала от латеральных координат приводит к приближенной осевой симметрии и к возможности классификации электронных состояний по нормальной проекции орбитального момента. Тогда переход между пересекающимися термами Σ и Π естественно связать с касательными к поверхности электрическими полями (не обязательно стационарными, если учесть колебания узлов), которые вблизи поверхности диэлектрика могут быть значительными. Для количественной оценки вероятности тушения необходимы отсутствующие в настоящее время детальные сведения о потенциалах взаимодействия атома с поверхностью. Однако из того, что сечения тушения ряда атома в соударениях с некоторыми молекулами достигают газокинетических значений [1], следует, что описанный механизм неадиабатического пе-

рехода может обеспечить наблюдавшуюся на опыте единичную вероятность тушения электронного возбуждения при ударе атома о поверхность.

Данный анализ показывает, что тушение электронного возбуждения атома у поверхности диэлектрика может происходить эффективно посредством передачи части внутренней энергии атома движению узлов диэлектрика, но с сохранением атомом (в соответствии с принципом Франка–Кондона) кинетической энергии, приобретенной в процессе притяжения к поверхности.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данное описание безызлучательного тушения электронного возбуждения атома у стенки диэлектрика позволяет представить процесс сверхупругого удара атома о его поверхность следующим образом.

Возбужденные атомы, двигаясь к поверхности по возбужденному терму, имеют возможность многократно дезактивироваться в актах передачи внутренней энергии активным модам. Вероятность одного акта дезактивации невелика. Каждый возбужденный атом, движущийся к поверхности, встречается на своем пути много раз с возможностью дезактивироваться. Благодаря этому происходит полная дезактивация атомов при малой вероятности одного акта. Так как в каждом акте передаются разные энергии, в отлетающем потоке представлены разные кинетические энергии атомов (см. рис. 3).

Благодаря действию поверхностного притягивающего потенциала, налетающий атом приобретает в этой области значительную кинетическую энергию. При неадиабатическом переходе столкновительному комплексу, состоящему из атома и подложки, передается только энергия электронного возбуждения, кинетическая энергия налетающего атома в этом процессе не участвует. В итоге атом, находящийся в основном состоянии после тушения, отлетит после упругого удара о стенку с энергией, равной кинетической энергии в точке неадиабатического перехода за вычетом энергии связи атома в потенциале основного состояния. Если глубина возбужденного потенциала в точке неадиабатического перехода существенно больше, чем основного, то энергия отлета может быть значительной.

Механизм процесса фотодесорбции адатомов по сути тот же, что и сверхупругого рассеяния, но протекает он иначе из-за различия начальных условий.

При фотодесорбции сначала адсорбированный атом находится в основном электронном состоянии, а колебания узлов решетки не возбуждены. При этом равновесные положения узлов смещены относительно их равновесных положений в отсутствие адсорбированного атома. Поглощение фотона адсорбированным атомом переводит систему на другой терм, в котором узлы, в соответствии с принципом Франка–Кондона, сначала остаются в исходных положениях, а затем приходят в движение, так как возбужденному терму соответствует другая равновесная конфигурация узлов. Как и в случае сверхупругого удара, наилучшим образом возбуждаются те нормальные колебания узлов, у которых равновесные положения значительно смещены. Возбужденный адсорбированный атом также начинает двигаться в области дна верхнего терма, при этом наиболее вероятен его неадиабатический переход в основное состояние невозбужденного терма, так что в большинстве случаев он остается связанным с поверхностью (квантовый выход фотодесорбции мал), но энергия поглощенного фотона равномерно распределится по всем степеням свободы адсорбционного комплекса. Поэтому десорбция происходит только в тех относительно редких случаях, определяемых статистикой распределения полной энергии комплекса по ядрам, когда значительная часть энергии электронного возбуждения переходит в энергию движения адсорбированного атома, а не в колебания узлов решетки твердого тела, что приводит к хорошо известным характеристикам процесса фотодесорбции — максвелловскому распределению десорбированных атомов по скоростям отлета (см. рис. 2, 3), зависимости эффективной «температуры» адсорбционного комплекса от энергии фотона и т. д. Наиболее же вероятной оказывается дезактивация с переходом адсорбированного атома в связанное основное состояние [6]. Наблюдаемым процессом в этом случае является фотоиндуцированная диффузия, наблюдавшаяся нами ранее [9].

Таким образом, основная причина различия между энергиями отлета атома при фотодесорбции и ударе второго рода связана с наличием значительной кинетической энергии у атома во втором случае в момент неадиабатического перехода. Отметим, что это различие проявляется и в распределении энергии отлетевших атомов. При фотодесорбции ширина максвелловского распределения определяется долей энергии фотона, приходящейся на один осциллятор адсорбционного комплекса, и составляет величину порядка 0.05 эВ. При ударе второго рода ширина распределения определяется вариацией раз-

ности между кинетическими энергиями атома в возбужденном и основном состояниях в точке неадиабатического перехода, что существенно больше, чем в первом случае.

Здесь мы не касаемся влияния на скорость отлета потерь энергии при ударе невозбужденных атомов о диэлектрик. Хотя эти потери могут быть значительными (по данным работы [10] коэффициент аккомодации энергии может быть больше 0.75) и заметно влиять на спектр скоростей отлетающих атомов, такие потери не могут существенно изменить значительное различие в энергиях отлета фотодесорбированных атомов и атомов, испытавших сверхупругое рассеяние.

Данную трактовку процесса удара второго рода атома о поверхность диэлектрика нетрудно представить в теоретической форме. Однако изложение здесь такой теории вряд ли уместно, так как для описания полученных экспериментально форм спектров по энергиям отлетающих атомов требуются детальные сведения о взаимодействиях частиц в комплексе. В настоящее время мало сведений даже о потенциале взаимодействия атомов с диэлектриками.

Работа была поддержана РФФИ (грант № 01-02-17016), грантом Президента РФ для поддержки научных школ (№ НШ-270.2003.2), а также ICTS (грант № 2679).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Никитин, *Теория элементарных атомно-молекулярных реакций*, ч. 1., Химия, Москва (1971).
2. Б. М. Смирнов, *Возбужденные атомы*, Энергоиздат, Москва (1982).
3. P. Boschwinna, W. Meyer, I. V. Hertel, and W. Reiland, *J. Chem. Phys.* **75**, 5438 (1981).
4. I. A. Silver, N. C. Blais, and E. H. Kwei, *J. Chem. Phys.* **71**, 3412 (1979).
5. I. V. Hertel and W. Reiland, *J. Chem. Phys.* **74**, 6757 (1981).
6. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, А. В. Горланов, Ю. Н. Максимов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *ЖЭТФ* **97**, 1077 (1990).
7. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, Ю. Н. Максимов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *ЖЭТФ* **112**, 362 (1997).
8. Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, Наука, Москва (1983).
9. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *Опт. и спектр.* **95**, 830 (2003).
10. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский, В. Н. Смирнов, В. В. Хромов, *Опт. и спектр.* **95**, 885 (2003).