

ФОТОИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

И.М.Бегеров, Н.В.Фатеев, В.П.Чеботаев

Приведены результаты эксперимента по фотоионизационному детектированию вынужденного комбинационного рассеяния на электронных переходах Na в атомном пучке. Наблюдался провал в сигнале нерезонансной двухфотонной ионизации Na под действием излучения на $\lambda_1 = 284,5$ нм и $\lambda_2 = 1,06$ мкм, связанный с комбинационным резонансом на запрещенном $3s - 4s$ переходе.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света уже много лет является мощным средством излучения структуры вещества¹. Появление лазеров позволило развить новые методы спектроскопии КР типа: бездоплеровской спектроскопии резонансного ВКР², когерентной антистоксовой спектроскопии КР (КАРС)³, субдоплеровской КР спектроскопии насыщения⁴ и перейти к изучению неактивных в поглощении колебательно-вращательных спектров молекул в газовой фазе вплоть до плотностей частиц $\sim 10^{12}$ см⁻³⁵. До сих пор в таких исследованиях применялись оптические методы регистрации КР.

В настоящей работе обсуждается возможность фотоионизационного способа регистрации спектров ВКР и приводятся результаты экспериментального детектирования процесса вынужденного электронного комбинационного рассеяния на переходах Na в атомном пучке. На рис.1 представлена схема энергетических состояний атома Na, которая иллюстрирует идею метода. Интересующий нас сигнал может возникать как результат конкуренции каналов двух- или в общем случае многофотонной ионизации с обычным вынужденным комбинационным рассеянием. В рассматриваемой схеме переходов полная вероятность двухфотонной ионизации атома к моменту времени τ с учетом промежуточного резонанса на переходе $3s(n) - 5p(m)$ может быть записана в соответствии с известной формулой Брейта – Вигнера как⁶:

$$W_i^0 \approx 2 \frac{\pi}{\hbar} \frac{|V_{nm}|^2 |V_{m\epsilon}|^2}{\Omega^2 + \gamma_m^2} \tau, \quad (1)$$

где $V_{nm} = \frac{d_{nm} E_1}{2\hbar}$ – матричный элемент дипольного взаимодействия поля с атомом на переходе $n - m$, $V_{m\epsilon}$ – матричный элемент перехода из резонансного состояния m в дипольно-связанное с ним состояние ионизационного континуума с энергией $\epsilon = \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2$, Ω – расстройка частоты излучения от резонанса с атомным переходом, γ_m – феноменологически введенная ширина резонансного уровня. $|V_{m\epsilon}|^2 = \frac{\hbar}{2\pi} \Gamma_i$, где Γ_i – ионизационная ширина резонансного уровня⁶, может быть рассчитана методом квантового дефекта по формулам Берджесса – Ситона, приведенным например, в⁷.

Вероятность ВКР вблизи резонанса на электронных переходах в бигармоническом поле может быть записана в виде²:

$$W_{\text{ВКР}} \approx \frac{|V_{nm}|^2 |V_{ml}|^2}{\Omega^2} \frac{\Gamma_{nl} \tau}{(\Omega_\mu - \Omega)^2 + \Gamma_{nl}^2}, \quad (2)$$

где V_{nm} и V_{ml} – матричные элементы дипольного взаимодействия атома с полем на переходах $n - m$ и $m - l$, Ω и Ω_μ – соответствующие расстройки частот полей от резонансных частот переходов, Γ_{nl} – ширина запрещенного перехода $n - l$.

Можно показать, что при наличии двух каналов ухода атома из основного состояния вероятность ионизации может быть представлена в виде:

$$W_i \approx W_i^0 (1 - W_{\text{ВКР}}) \quad (3)$$

в предположении, что $W_i^0 \ll W_{\text{ВКР}}$, справедливое при условии $V_{m\epsilon} \ll V_{ml}$. Тогда из (1) (2), (3) следует, что полная вероятность ионизации равна (при $\Omega \gg \gamma_m$, $\tau \cdot \gamma_2 \gg 1$):

$$W_i \approx \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{nm}|^2 |V_{m\epsilon}|^2}{\Omega^2} \tau \left[1 - \frac{|V_{nm}|^2 |V_{ml}|^2}{\Omega^2} \frac{\Gamma_{nl} \tau}{(\Omega_\mu - \Omega)^2 + \Gamma_{nl}^2} \right], \quad (4)$$

Из (4) видно, что эффект конкуренции каналов должен проявляться как провал в сигнале нерезонансной фотоионизации при настройке частот излучения на комбинационный резонанс $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{nl}$. Перестраивая частоту ω_1 или ω_2 можно получать спектры комбинационного рассеяния с разрешением, ограничиваемым эффектом Допплера, хотя в принципе возможно и его устранение различными способами.

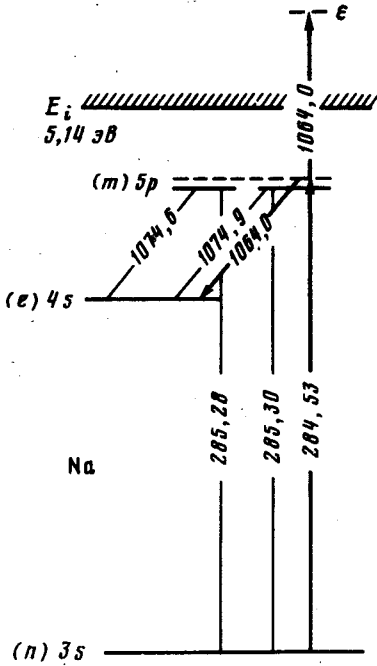


Рис. 1

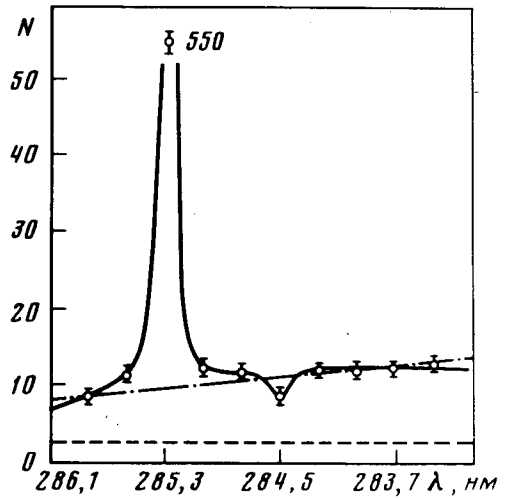


Рис. 2

Рис. 1. Схема рабочих уровней Na. Длины волн приведены в нанометрах

Рис. 2. Экспериментальная зависимость числа ионных импульсов в секунду N от длины волны на первой ступени. Пунктирная прямая показывает уровень шумов

Эксперимент был осуществлен в следующей схеме. Лазерное излучение на двух длинах волн, одна из которых была фиксирована ($\lambda_2 = 1,064$ мкм), а вторая могла плавно перестраиваться в ультрафиолетовой ($\lambda_1 = 284,0 \div 290,0$ нм) области спектра, фокусировалось на пучок атомов Na, создаваемый в вакуумной камере с помощью термического источника. Область пересечения атомного пучка со световым помещалась между параллельными никелевыми пластинами, к которым прикладывалось ускоряющее напряжение. Образующиеся в области взаимодействия ионы Na^+ выводились через отверстие в одной из пластин и направлялись на катод вторичного электронного умножителя. Получаемый импульсный сигнал усиливался и регистрировался с помощью схемы совпадений и счетчика импульсов. Перестраиваемое по частоте ультрафиолетовое излучение было получено путем удвоения в кристалле формата лития излучения лазера на растворе органического красителя с накачкой излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера в режиме модулированной добротности с высокой (~ 4 кГц) частотой следования импульсов. Лазер на свободной струе родамина-6 G в эти-

ленгликоле имел трехзеркальную оптическую схему резонатора с компенсированным астигматизмом и дифракционной решеткой в качестве диспергирующего элемента. На длине волны $\lambda_1 = 284,5$ нм была получена средняя мощность около 1 мВт. В качестве второй длины волны использовалось излучение основной частоты Nd : YAG-лазера со средней мощностью ~ 1 Вт и длительностью импульса ~ 150 нс.

На рис.2 приведены результаты измерений зависимости сигнала фотоионизации Na от длины волны ультрафиолетового излучения. На $\lambda_1 = 285,3$ нм наблюдается интенсивный сигнал, соответствующий насыщенной двухступенчатой ионизации через 5 p состояние. При выходе из резонанса сигнал резко падает и для больших расстроек соответствует нерезонансной двухфотонной ионизации Na из основного состояния. Некоторая асимметрия сигнала, видимо, отражает зависимость сечения фотоионизации от длины волны, а также возможный вклад нерезонансного возбуждения реальных уровней. В области $\lambda_2 = 284,5$ нм наблюдается провал в сигнале фотоионизации. Пунктиром показан уровень шумов в системе $\lambda_2 = 1,06$ мкм, который обусловлен ионизацией атомов Na фотозлектронами, выбиваемыми с поверхности пластин рассеянным ультрафиолетовым излучением. Как видно из схемы уровней Na, наблюдаемый провал связан с резонансом на комбинационной частоте, соответствующей запрещенному переходу $3s - 4s$. Ширина его в данном случае обусловлена шириной линии излучения Nd : YAG-лазера.

Таким образом осуществлена прямая демонстрация возможности фотоионизационного детектирования электронного комбинационного рассеяния в Na при полном числе атомов $\sim 10^5 \div 10^6$ в зоне взаимодействия. Распространение метода на молекулярные системы может обеспечить, на наш взгляд чувствительное и селективное детектирование молекул, в том числе сложных органических, на уровне обнаружения чрезвычайно малых концентраций, даст новую информацию об их структуре, будет важным дополнением к методам фотоионизационной масс-спектрометрии⁸.

Литература

1. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния жидкостей и кристаллов, М.: ФМ, 1968; Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света.
2. Бетеров И.М., Матюгин Ю.А., Чеботаев В.П. ЖЭТФ, 1973, 64, 1495.
3. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.г
4. Owyong A., Esherrick P. Optics Lett., 1981, 5, 421.
5. Byer R.L. et al. In: Laser Spectroscopy V, Springer Verlag, Heidelberg, 1981, p 233.
6. Делоне Н.Б., Федоров М.В. Труды ФИАН, 1980, 115, 42
7. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров, М.; Наука, 1977.
8. Antonov V.S., Letokhov V.S. Appl. Phys., 1981, 24, 89; Kompa K.L. Springer Series in Optical Sciences, 1981, 26, 7 182.