

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ПУЧКОВ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ НА ХОЛОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛАМИ (КЛАСТЕРАМИ)

*Г. Н. Макаров**

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

А. Н. Петин

*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2006 г.

Изучено взаимодействие интенсивных пучков колебательно-высоковозбужденных молекул SF_6 , CF_3I с конденсированными на холодной поверхности ($T_s \approx 80-85$ К) молекулами (кластерами). В экспериментах исследовалась вероятность отражения возбужденных мощным лазерным ИК-излучением в высокие колебательные состояния (с энергией $0.3 \text{ эВ} \leq E_{vib} \leq 2.0 \text{ эВ}$) и невозбужденных молекул от холодной металлической поверхности, покрытой молекулами (кластерами), а также вероятность прохождения возбужденных и невозбужденных молекул через охлажденные металлические многоканальные пластинки и конусы, установленные под углом к оси пучка. Получены зависимости вероятностей отражения молекул от поверхности и прохождения молекул через многоканальные пластинки и конусы от параметров возбуждающего лазерного излучения и параметров падающего молекулярного пучка, а также от угла падения молекулярного пучка на поверхность. Показано, что колебательно-высоковозбужденные молекулы с гораздо большей вероятностью проходят через пластинки и конусы и отражаются от поверхности, чем невозбужденные молекулы. Полученные результаты дают основание полагать, что предложенным методом можно проводить разделение молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу.

PACS: 33.80.-b, 42.62.Fi, 36.40.-c, 28.60.+s

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомно-молекулярные процессы на поверхности, в том числе индуцированные лазерным излучением, интенсивно исследуются во многих лабораториях [1–17]. Это обусловлено как фундаментальными, так и практическими аспектами довольно сложных и многообразных явлений, происходящих при взаимодействии атомов и молекул с поверхностью (процессы передачи, перераспределения и релаксации энергии, химические реакции на поверхности, гетерогенный катализ, травление, напыление пленок для микроэлектроники, конденсация и образование туманов, смогов и т. д.).

Большой интерес представляет также изучение процессов взаимодействия (захвата, передачи энергии, адсорбции, десорбции, отражения) колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями. Результаты таких исследований важны не только для понимания происходящих на поверхности процессов на микроскопическом уровне, но также для применения этих процессов на практике, например, для лазерной селекции молекул или проведения направленных фотохимических реакций [3, 4, 6, 10, 16]. Указанные процессы пока мало изучены. Имеющиеся в литературе результаты в основном относятся к исследованию процессов адсорбции и десорбции, а также ре-

*E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

акций на поверхности (чаще всего на поверхности монокристаллов Pt, Pd), молекул алканов (метана, этана, пропана, бутана и пентана) [3, 10, 13–15], что обусловлено, главным образом, важностью указанных процессов для каталитического получения водорода и некоторых других соединений. Тем не менее можно выделить по крайней мере ряд результатов, которые являются хорошо установленными в экспериментах по исследованию взаимодействия атомов и молекул с поверхностью (см., например, работы [3, 15]). Во-первых, в случае физической адсорбции атомов или молекул на холодную чистую или покрытую частицами поверхность в большинстве случаев не существует потенциального барьера для захвата частицы [3, 15]. Поэтому вероятность захвата уменьшается с увеличением энергии E_i атома или молекулы. Это связано с тем, что для того чтобы при высоких значениях E_i произошел процесс захвата, должна теряться значительно большая часть падающей энергии [3, 15]. В частности, захват потенциальной ямой с эффективной глубиной ε будет иметь место в том случае, когда часть падающей энергии, которая теряется при столкновении, превышает величину $E_i/(E_i + \varepsilon)$ [3]. Во-вторых, время жизни атома (или молекулы), адсорбированного на поверхности, определяется энергией десорбции E_{des} и температурой поверхности T_s [15]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{des}/kT_s),$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, по порядку величины сопоставимый с периодом колебаний частиц ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ – 10^{-11} с), k — постоянная Больцмана. Наконец, вероятность десорбции молекулы с поверхности зависит от энергии связи E_b молекулы с поверхностью и температуры поверхности T_s [3, 15]:

$$P \propto \exp(-E_b/kT_s).$$

При отсутствии потенциального барьера для адсорбции энергия связи и энергия десорбции равны: $E_b = E_{des}$ [15].

В случае поверхности, покрытой молекулами, величина E_b — это энергия связи с молекулами на поверхности или энергия связи молекул в кластерах. Поэтому если полная энергия молекулы в пучке, падающем на холодную поверхность, которая покрыта молекулярными (кластерными) слоями, меньше энергии связи молекул в кластерах, а также энергии связи молекулы с поверхностью, то молекула будет захвачена потенциалом взаимодействия и останется на поверхности. Если же полная энергия молекулы больше указанных выше величин, то молекула может отразиться от поверхности. Однако это лишь

упрощенная модель. За счет быстрых процессов релаксации, которые имеют место при взаимодействии молекул с поверхностью [1–3, 15], энергия молекулы может полностью или частично теряться, а также перераспределяться между различными степенями свободы. Это может привести к тому, что потенциальный барьер не будет преодолен и молекула также будет захвачена поверхностью.

Вместе с тем, чем больше энергия молекулы, тем больше времени требуется для полной ее релаксации [1–3]. Поэтому коэффициент отражения молекул от поверхности (или доля отраженных молекул) зависит от энергии молекул, а также от ее распределения между различными степенями свободы [3, 17]. За счет многофотонного ИК-поглощения [18–20] можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. Поэтому можно полагать, что вероятность отражения колебательно-высоковозбужденных молекул от конденсированных на поверхности молекулярных (кластерных) слоев будет значительно больше вероятности отражения холодных (невозбужденных) молекул.

Именно это и было продемонстрировано недавно в работах [21, 22] в экспериментах по прохождению молекул SF_6 и CF_3I через охлажденную многоканальную пластинку, а в работе [23] — по прохождению молекул CF_3I через охлажденный конус. Нами было показано [21, 22], что пучок молекул SF_6 , возбужденных в высокие колебательные состояния (с энергией $0.3 \text{ эВ} \leq E_{vib} \leq 2.0 \text{ эВ}$), с гораздо большей вероятностью проходит через охлажденную до $T_s \approx 80$ – 85 К многоканальную металлическую пластинку, установленную под углом к оси пучка, чем невозбужденные молекулы. В работе [23] аналогичные результаты были получены в экспериментах по исследованию прохождения колебательно-высоковозбужденных и невозбужденных молекул CF_3I через охлажденный металлический полый усеченный сходящийся конус. Результаты указанных исследований показали [21–23], что вероятности (эффективность) прохождения колебательно-возбужденных молекул через многоканальную пластинку и конус довольно критически зависят от частоты и плотности энергии возбуждающего излучения ИК-лазера. Это открывает потенциальную возможность использования процессов прохождения колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул через многоканальную пластинку и конус и отражения от поверхности для лазерной селекции молекул в пучке по изотопному

и/или компонентному составу. Однако для применения указанных процессов для селекции молекул необходимо более детальное исследование характеристик прохождения молекул через охлажденные многоканальные пластинки и конусы, а также отражения молекул от холодной поверхности, покрытой молекулами (кластерами). Именно результаты таких исследований и представлены в настоящей работе. Отметим, что число молекул, находящихся на единичной площади поверхности, в наших экспериментах существенно (более чем в 10–20 раз) превышает число молекул в одном молекулярном слое (около 10^{14} мол./см², см. ниже).

Нами довольно подробно изучены зависимости вероятности отражения молекул от поверхности и прохождения молекул через многоканальную пластинку и конус от параметров возбуждающего лазерного излучения и параметров падающего молекулярного пучка, а также от угла падения молекулярного пучка на поверхность. Показано, что колебательно-высоковозбужденные молекулы с гораздо большей вероятностью проходят через многоканальные пластинки и конусы и отражаются от поверхности, чем невозбужденные молекулы. Полученные характеристики сопоставляются со спектральными и энергетическими характеристиками многофотонного ИК-поглощения молекул SF₆ в импульсном молекулярном пучке. Установлено, что имеет место довольно хорошая корреляция между данными по прохождению молекул через многоканальные пластинки и данными по многофотонному поглощению молекул. Полученные результаты дают основание полагать, что предложенным методом можно проводить разделение молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу. Ниже приводится подробное описание экспериментальной установки и метода, а также представлены результаты выполненных исследований.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД

Основными элементами экспериментальной установки являются импульсный молекулярный пучок и мощный импульсный СО₂-лазер, а также система регистрации параметров молекулярного пучка и лазерного излучения. Суть метода поясняет рис. 1. В экспериментах интенсивный (более 10^{20} мол./ср·с) широкоапертурный (расходимость $\omega_b \approx 0.17$ ср) импульсный молекулярный пучок падал на охлаждаемые жидким азотом медный хладопровод и прикрепленную к нему многоканальную пластинку. Пластика была изготовлена из дюралюминия, ее тол-

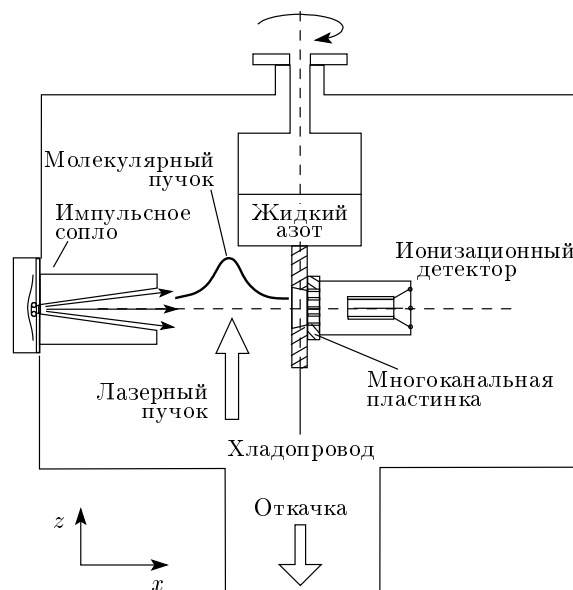


Рис. 1. Схема эксперимента

щина $L = 4$ мм, диаметр каналов в ней $d_0 = 0.5$ мм. Каналы расположены по схеме плотной упаковки. Расстояние между центрами отверстий 0.75 мм. Температура пластинки измерялась с помощью термопары и составляла $T_s \approx 80$ –85 К. Расстояние от среза сопла до поверхности многоканальной пластинки равнялось 93 мм. Чтобы исключить возможность работы пластинки в «прозрачном» режиме, она поворачивалась на угол $\alpha \geq 12^\circ$ по отношению к оси падающего пучка.

В экспериментах по исследованию прохождения молекул через охлаждаемый полый усеченный сходящийся конус [23] последний прикреплялся к хладопроводу вместо многоканальной пластинки (см. рис. 1). Входной и выходной диаметры отверстий конуса составляли соответственно 9 и 4 мм. Длина конуса была равна 25 мм. Конус был изготовлен из меди. В случае экспериментов по исследованию отражения молекул от поверхности на хладопровод со стороны падающего молекулярного пучка прикреплялась медная пластинка. С помощью охлаждаемой диафрагмы диаметром 4 мм, которая располагалась на расстоянии примерно 60 мм от сопла, нами выделялся сравнительно узконаправленный пучок молекул SF₆, который падал на охлаждаемую пластинку. Расстояние от сопла до поверхности пластинки составляло 87 мм. Хладопровод с пластинкой поворачивался на угол 80° . Отраженные от поверхности молекулы детектировались приемником (см. ниже).

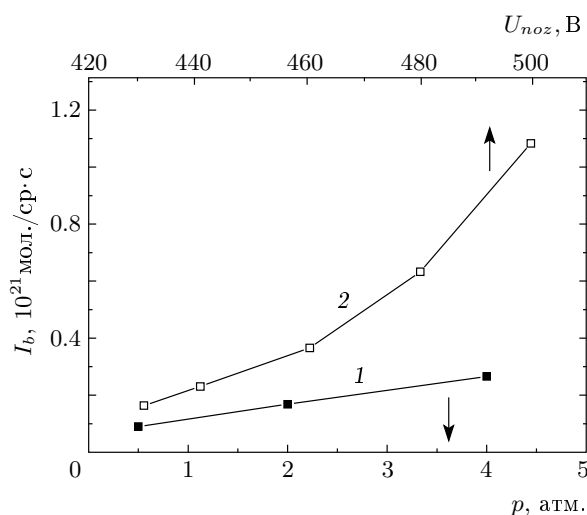


Рис. 2. Зависимости интенсивности I_b пучка молекул SF_6 от давления газа над соплом (кривая 1) и от напряжения U_{noz} импульса тока, подаваемого на сопло для его открытия, при $p = 1.5$ атм (кривая 2)

Для получения молекулярного пучка в экспериментах использовалось импульсное сопло типа токовая петля [24]. Диаметр отверстия 0.75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло 70–100 мкс (по полувысоте импульса открывания). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 0.1 до 6 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26° . Длина конуса 30 мм. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась диффузионным насосом до давления примерно $3 \cdot 10^{-6}$ Торр. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от $8 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{17}$ мол./имп. Метод измерения числа молекул в импульсе подробно описан в работах [19, 20, 25, 26]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения импульсов до 1 Гц.

Интенсивность I_b молекулярного пучка определялась [19, 25, 26] на основе результатов измерений числа N_b молекул в пучке, его длительности τ_b и расходимости ω_b : $I_b = N_b / (\omega_b \tau_b)$. Длительность пучка измерялась с помощью пироэлектрического приемника [27, 28]. В условиях данных экспериментов длительность пучка на расстоянии 90 мм от сопла (вблизи поверхности хладопровода) составляла $\tau_b \approx 150$ мкс. Отметим, что интенсивность молекулярного пучка зависит как от давления газа над соп-

лом (рис. 2, кривая 1), так и от напряжения импульса электрического тока, подаваемого на сопло для его открытия (рис. 2, кривая 2). В зависимости от того, какой метод проще было реализовать в конкретных измерениях, мы выбирали тот или иной из указанных методов.

Колебательное возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным (10^6 – 10^7 Вт/см²) излучением импульсного CO_2 -лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж. Лазерный луч пересекал молекулярный пучок под прямым углом на расстоянии около 1.5–2 см от поверхности многоканальной пластинки или входного отверстия конуса. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли примерно 10×10 мм². В большинстве экспериментов была реализована двухпроходная схема возбуждения молекул в пучке. В этом случае после пересечения молекулярного пучка лазерный пучок под небольшим углом отражался в обратном направлении. Это позволяло возбуждать примерно в два раза больше молекул в пучке. В ряде экспериментов реализовывалась также четырехпроходная схема облучения молекул. В этом случае мы могли возбуждать около 50–60% молекул в падающем пучке.

Подчеркнем снова, что в описываемых экспериментах мы имеем дело с взаимодействием колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями, т. е. с довольно толстым слоем конденсированных на поверхности молекул, а не с отдельными молекулами или кластерами, находящимися в виде отдельных объектов на поверхности. Молекулярные слои на поверхности и стенках каналов многоканальной пластинки формируются за счет конденсации на них холодных (невозбужденных) молекул падающего пучка. Следует отметить, что когда на поверхности много молекул (больше одного слоя, т. е. больше 10^{14} мол./см²), они могут существовать в виде кластеров [29]. В наших экспериментах в результате использования довольно интенсивных импульсных молекулярных пучков (см. рис. 2) условия для формирования на холодной поверхности и стенках каналов пластинки большого числа молекулярных слоев (более 10–20) реализовывались уже при падении на многоканальную пластинку только одного отдельного импульса или лишь передней части импульса, где молекулы не облучались лазерным излучением (см. рис. 1).

Молекулы, проходящие через многоканальную пластинку, а также молекулы исходного пучка детектировались с помощью ионизационного датчика

давления — лампы ПМИ-2. Она была установлена таким образом, что проходящие через пластинку молекулы непосредственно попадали в лампу. Многоканальная пластинка и лампа могли вращаться вместе вокруг общей вертикальной оси (см. рис. 1), что позволяло варьировать угол падения α пучка на пластинку, а следовательно, и прозрачность пластинки. Поскольку сигнал от ионизационной лампы пропорционален давлению или числу молекул (и не зависит от их колебательной энергии), эта методика позволяет определять относительное число молекул, проходящих через многоканальную пластинку, как без лазерного возбуждения, так и при их возбуждении лазерным излучением. Сигнал от ионизационной лампы подавался на измеритель давления ВИТ-2 и самописец НЗ07/1.

Отметим, что для детектирования молекул входного пучка и молекул, прошедших через многоканальную пластинку, нами использовался также пироэлектрический метод детектирования, который подробно описан в работах [19, 20, 27, 28]. Указанный метод использовался нами также для измерения поглощенной молекулами энергии из поля лазерного импульса. Пироэлектрический приемник, как и ионизационная лампа, мог вращаться вокруг общей вертикальной оси (см. рис. 1) с пластинкой или конусом. Исследовалась зависимость пироэлектрического сигнала, индуцированного на приемнике проходящими через пластинку молекулами, от параметров молекулярного пучка и параметров лазерного импульса, а также от угла падения молекулярного пучка на пластинку. При этом с целью увеличения чувствительности метода прошедшие через пластинку молекулы возбуждались вторым импульсным CO_2 -лазером. Это позволяло, во-первых, точно устанавливать факт прохождения молекул через многоканальную пластинку и, во-вторых, определять долю прошедших молекул по величине энергии, поглощенной из импульса второго лазера. Оба используемых метода дали практически одинаковые результаты. Представленные ниже данные получены с помощью ионизационного датчика.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Угловая зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку и конус

В экспериментах исследовалось прохождение молекул через охлажденную многоканальную пластинку как без возбуждения, так и при их возбуждении лазерным импульсом. Установлено (рис. 3), что

в случае колебательного возбуждения молекул вероятность их прохождения через пластинку значительно выше, чем без возбуждения. На рис. 4 показана зависимость от угла α отношения $\eta = I_L/I_0$ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF_6 , прошедшими через пластинку, в случае возбуждения молекулярного пучка (I_L) и без возбуждения (I_0). Видно, что при углах $\alpha \geq 12^\circ$ это отношение растёт с увеличением угла и достигает значения $\eta \approx 1.8$ при $\alpha = 22.5^\circ$. Несколько меньшее значение η по сравнению с единицей при малых углах α связано с тем, что при используемой нами плотности энергии возбуждающего лазерного излучения имела место диссоциация небольшой доли молекул и вылет образующихся фрагментов из пучка. При малых плотностях энергии возбуждения, когда молекулы не диссоциировали, это отношение при малых углах равнялось единице. Отметим, что лазерным излучением в данных экспериментах облучалась примерно треть молекул в падающем пучке. Следовательно, с учетом того, что при используемых энергиях накачки практически все молекулы в облучаемом объеме возбуждались в высокие колебательные состояния [19, 20, 30], вероятность P_L прохождения высоковозбужденных молекул в условиях, когда $\eta \approx 1.8$, примерно в 3.4 раза больше вероятности P_0 прохождения невозбужденных молекул:

$$\frac{2}{3}P_0 + \frac{1}{3}P_L = 1.8P_0,$$

откуда $P_L/P_0 = 3.4$.

Аналогичные результаты были получены также в экспериментах по исследованию прохождения молекул CF_3I через охлажденный сходящийся конус. Возбуждалось колебание ν_1 молекулы ($\nu_1 \approx 1075.0 \text{ см}^{-1}$ [31]). Изучено прохождение молекул через теплый ($T_s \approx 295 \text{ К}$) и охлажденный ($T_s \approx 80\text{--}85 \text{ К}$) конус. Установлено, что в случае охлажденного конуса при $\alpha = 0$ сигнал примерно в 7.5 раз меньше, чем в случае теплого конуса. Указанное отношение сигналов лишь немного меньше отношения R площадей входного и выходного отверстий конуса: $R = S_{in}/S_{out} \approx 9$. Это указывает на то, что, во-первых, основная часть молекул CF_3I , попадающих на холодные стенки конуса, захватывается ими. Через конус беспрепятственно проходят только те молекулы, которые распространяются внутри телесного угла, определяемого размерами выходного отверстия сопла, а также небольшая часть молекул, отраженных от холодных стенок конуса. Во-вторых, практически все молекулы, падающие на входное отверстие, при $T_s \approx 295 \text{ К}$ и $\alpha = 0$ проходят через ко-

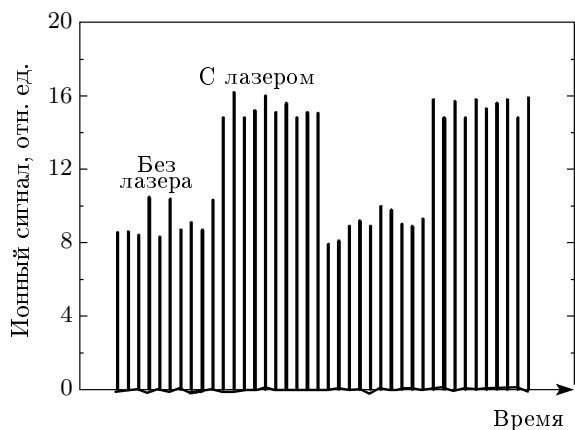


Рис. 3. Диаграмма, показывающая прохождение молекул SF₆ в пучке через охлажденную до T_s ≈ 80–85 К многоканальную пластинку без возбуждения, а также при колебательном возбуждении лазерным импульсом. Угол падения молекулярного пучка на пластинку составляет α = 22.5°. Частота возбуждающего излучения 945.98 см⁻¹ (линия 10P(18) CO₂-лазера). Плотность энергии излучения Φ = 2.0 Дж/см². Давление SF₆ над соплом 1.5 атм

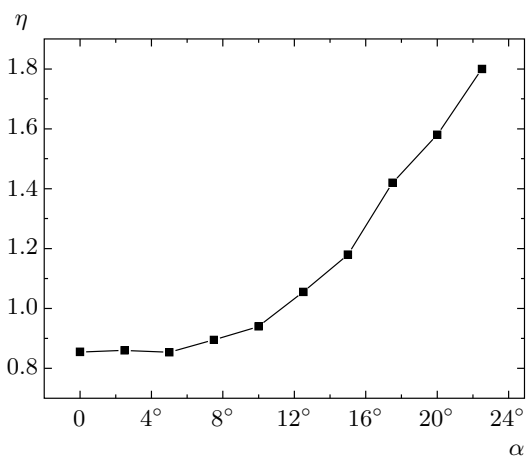


Рис. 4. Зависимость отношения сигналов η = I_L/I₀ от молекул SF₆, прошедших через многоканальную пластинку, полученных в случае колебательного возбуждения молекул (I_L), а также без их возбуждения (I₀), от угла падения α молекулярного пучка на пластинку. Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис. 3

нус. Вместе с тем по мере увеличения угла α даже при T_s ≈ 295 К не все молекулы, входящие в конус, проходят через него. Часть молекул отражается от стенок и не проходит через конус. В то же время

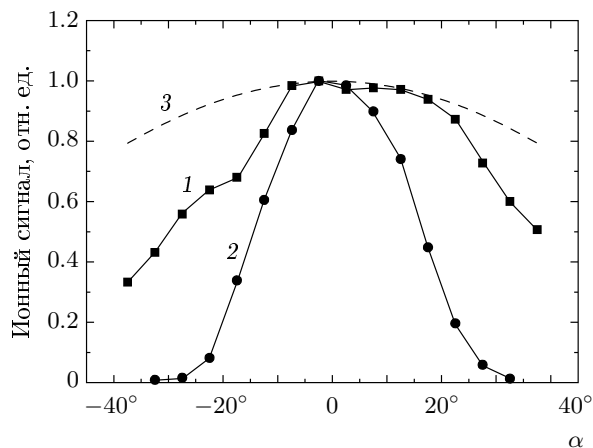


Рис. 5. Зависимости сигналов от молекул CF₃I, прошедших через конус, от угла падения α, полученных с теплым (кривая 1) и охлажденным (кривая 2) конусом. Максимальные значения сигналов нормированы, для наглядности, к единице. Кривая 3 (cos α) приведена для сравнения. Давление CF₃I над соплом составляет 2 атм

доля проходящих через конус молекул довольно велика (более 55% при α = 30°).

Ситуация кардинально другая в случае охлажденного конуса. На рис. 5 приведены нормированные на значение в максимуме зависимости ионного сигнала, индуцированного проходящими через теплый (кривая 1) и охлажденный (кривая 2) конус молекулами CF₃I, от угла падения α молекулярного пучка на конус. Когда угол поворота конуса достигает значения α ≈ 20° и конус перестает быть «прозрачным» для падающих частиц (этот угол в условиях эксперимента составляет α ≈ 19.5°), вероятность (эффективность) прохождения молекул CF₃I через охлажденный конус резко падает. При углах α ≥ 25° доля проходящих молекул мала (менее 10%). Однако эффективность прохождения молекул через охлажденный конус существенно возрастает, когда молекулы в пучке возбуждаются интенсивным излучением лазерного импульса.

3.2. Зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку от интенсивности исходного пучка

На рис. 6 показана зависимость отношения η = I₁/I₀ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF₆, прошедшими через многоканальную пластинку, в случае возбуждения молекул в пучке (I₁) и без их возбуждения (I₀) от интенсивности

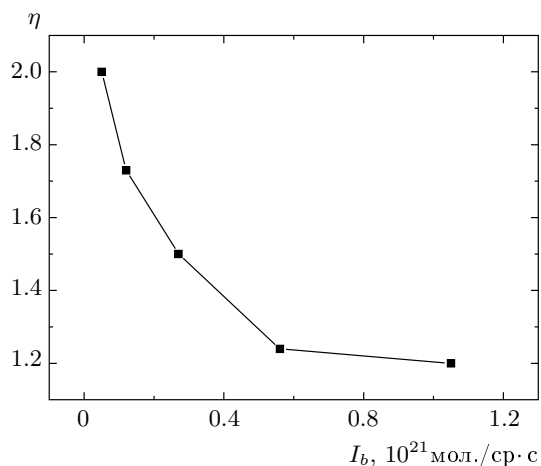


Рис. 6. Зависимости отношения сигналов от молекул SF_6 , прошедших через многоканальную пластинку и полученных в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения, от интенсивности молекулярного пучка. Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис. 3

I_b молекулярного пучка. Видно, что с увеличением интенсивности пучка отношение уменьшается и при интенсивностях $I_b \geq 10^{21}$ мол./ср·с приближается к единице. Рассмотрим причины такого поведения указанной выше зависимости. Когда интенсивность падающего пучка сравнительно мала, длина свободного пробега Λ молекул в пучке, определяемая соотношением $\Lambda \sim 1/n\sigma$ (n — концентрация молекул SF_6 в пучке, σ — газокинетическое сечение столкновений SF_6), больше длины каналов в пластинке ($\Lambda > L$). В этом случае, если пластинка работает в непрозрачном режиме, практически все проходящие через нее молекулы сталкиваются со стенками каналов. Все они (или, по крайней мере, часть из них) могут быть захвачены холодными стенками каналов пластинки. Вероятность захвата молекул велика. Именно в этих условиях эффект лазерного возбуждения проявляется максимально. С увеличением интенсивности падающего пучка, когда длина свободного пробега молекул в каналах пластинки становится меньше диаметра и длины каналов ($\Lambda < L, d_0$), начинает преобладать доля молекул, которые не сталкиваются с холодными поверхностями каналов пластинки [32–34], и поэтому они не могут быть захвачены поверхностью. Эти молекулы проходят через многоканальную пластинку, испытывая лишь взаимные столкновения. Естественно, при этом вероятность прохождения перестает зависеть от того, возбуждена молекула или

нет. При больших интенсивностях молекулярного пучка доля таких молекул превалирует, поэтому эффект лазерного воздействия резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении интенсивности пучка и вовсе исчезает.

Приведенные на рис. 6 результаты показывают, что для получения максимального значения $\eta = I_L/I_0$ необходимо работать в условиях, когда $\Lambda > L$. Следовательно, в наших экспериментах ($L = 4$ мм, $\sigma = 2.5 \cdot 10^{-15}$ см² [35]) концентрация молекул в пучке должна удовлетворять условию $n \leq 10^{15}$ см⁻³, а интенсивность пучка $I_b \leq 2 \cdot 10^{21}$ мол./ср·с. Полное число молекул, истекающих из сопла за один импульс, при этом должно составлять $N_b \leq 5 \cdot 10^{16}$.

3.3. Зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку от плотности энергии возбуждающего излучения

На рис. 7а приведены зависимости отношения $\eta = I_L/I_0$ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF_6 , прошедшими через охлажденную пластинку, в случае возбуждения молекулярного пучка (I_L) и без возбуждения (I_0) от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения. Указанные зависимости приведены для трех частот возбуждения: 949.5, 946.0, 944.2 см⁻¹.

Эти частоты совпадают соответственно с максимумом, высокочастотным и низкочастотным крыльями спектра многофотонного поглощения молекулами SF_6 в условиях используемого нами импульсного молекулярного пучка (см. ниже п. 3.4 и рис. 8). Видно, что эффективность прохождения молекул через пластинку существенно растет с увеличением плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Это указывает на то, что вероятность отражения молекул от холодной поверхности стенок пластинки сильно зависит от колебательной энергии молекул. Так, максимальный сигнал, индуцированный проходящими через конус молекулами, наблюдался нами при возбуждении молекул SF_6 на частотах линий $10P(16)$ – $10P(24)$ полосы генерации 10.6 мкм CO_2 -лазера, т.е. в области частот 940–948 см⁻¹, где поглощение SF_6 в молекулярном пучке максимально [19, 20, 30]. Например, в случае рис. 7а при возбуждении молекул на линии $10P(18)$ поглощенная на одну молекулу SF_6 энергия в среднем более 1.5 эВ при плотности энергии 2.0 Дж/см² и более 0.3 эВ при плотности энергии 0.4 Дж/см² [19, 20, 30]. По-

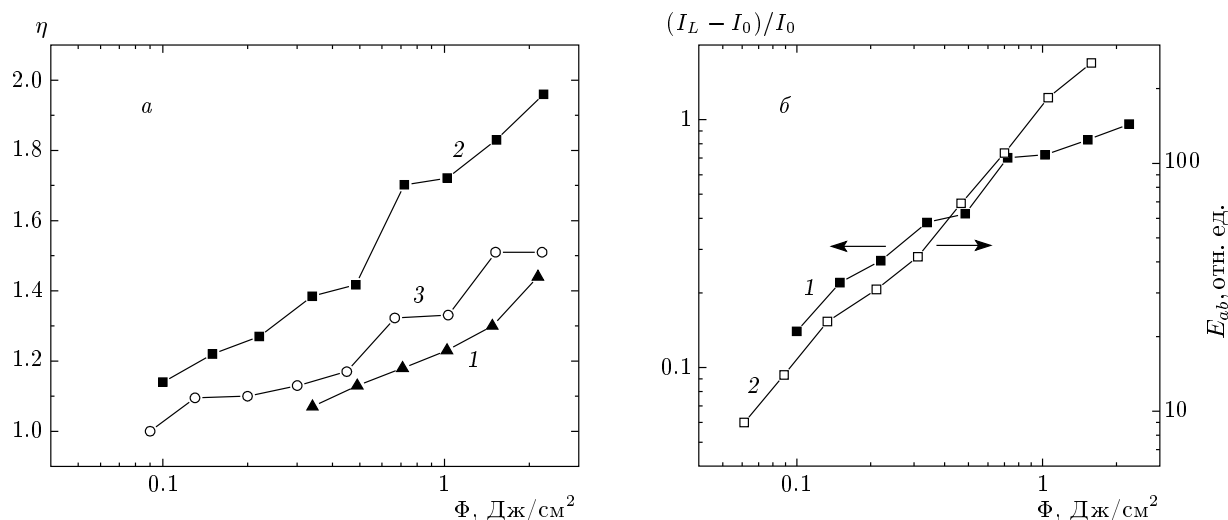


Рис. 7. а) Зависимости отношения сигналов от молекул SF_6 , прошедших через многоканальную пластинку, полученных в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения, от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения для трех линий CO_2 -лазера: 1 — $10P(14)$, $\nu = 949.5 \text{ см}^{-1}$; 2 — $10P(18)$, $\nu = 946.0 \text{ см}^{-1}$; 3 — $10P(24)$, $\nu = 944.2 \text{ см}^{-1}$. б) Зависимости относительной доли молекул SF_6 , прошедших через пластинку (кривая 1), а также поглощенной молекулами энергии (кривая 2) от плотности энергии возбуждающего излучения. Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис. 3

ступательная энергия молекул SF_6 в пучке в наших экспериментах составляла $E_{tr} \approx 0.16 \text{ эВ}$ [19, 36, 37].

Интерес представляет сравнение зависимости относительной доли $f = (I_L - I_0)/I_0$ молекул, проходящих через многоканальную пластинку, и зависимости поглощенной молекулами энергии E_{ab} от плотности энергии Φ возбуждающего излучения. Результаты таких исследований позволяют лучше понять роль колебательной энергии в процессе прохождения молекул через охлажденную пластинку. На рис. 7б показаны обе зависимости. Видно, что при плотностях энергии $\Phi < 0.5 \text{ Дж/см}^2$ указанные зависимости довольно хорошо совпадают. При более высоких плотностях энергии, $\Phi \geq 0.6\text{--}0.7 \text{ Дж/см}^2$, когда поглощенная в среднем на молекулу энергия составляет примерно 4–5 квантов излучения лазера (около 0.5–0.6 эВ) [20, 28, 30], доля проходящих через пластинку молекул слабо зависит от Φ , в то время как поглощенная энергия продолжает расти с увеличением плотности энергии. Это, вероятно, обусловлено тем, что для прохождения молекул через многоканальную пластинку необходим лишь некий определенный запас колебательной энергии, после приобретения которой вероятность их прохождения через пластинку уже не зависит от энергии молекулы. Зависимости, аналогичные показанным на рис. 7, были нами получены для целого ряда линий излу-

чения CO_2 -лазера (в диапазоне $10P(8)\text{--}10P(36)$), частоты которых совпадают со спектром поглощения возбуждаемого колебания ν_3 молекул SF_6 . На основе этих зависимостей мы получили спектральные зависимости прохождения молекул через многоканальную пластинку, которые представлены в следующем пункте.

3.4. Спектральная зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку

Нами установлено, что эффективность прохождения молекул через охлажденную многоканальную пластинку существенно зависит также от частоты возбуждающего лазерного излучения. На рис. 8 приведена спектральная зависимость относительной доли молекул SF_6 , прошедших через пластинку, в случае их колебательного возбуждения, а также спектральная зависимость поглощенной молекулами энергии, полученная в тех же условиях. Плотность энергии возбуждения в обоих случаях составляет $\Phi = 2.0 \text{ Дж/см}^2$. Видно, что указанные спектральные зависимости сравнительно хорошо коррелируют. Полная ширина спектральной зависимости доли проходящих через пластинку молекул составляет на полувысоте около 10 см^{-1} . Это значительно меньше величины изотопного сдвига в полосе воз-

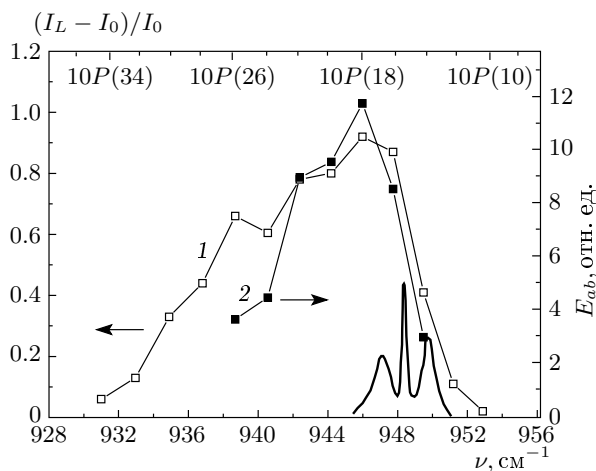


Рис. 8. Спектральные зависимости относительной доли молекул SF₆, прошедших через многоканальную пластинку, в случае их колебательного возбуждения (кривая 1), а также поглощенной молекулами энергии (кривая 2). Условия эксперимента такие же, как и на рис. 3. Внизу для сравнения приведен спектр линейного поглощения возбуждаемого колебания ν₃ молекул SF₆ в газодинамически охлажденной молекулярной струе при T ≈ 55 К [38]

буждаемого колебания ν₃ для молекул ³²SF₆ и ³⁴SF₆ (около 17 см⁻¹ [39, 40]). Следовательно, полученные спектральные зависимости проходящих через пластинку молекул дают основание полагать, что с помощью указанного метода можно проводить селекцию молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу.

В таблице просуммированы некоторые результаты исследований по прохождению молекул SF₆ и CF₃I через многоканальную пластинку и конус, а также по отражению молекул от поверхности. Из таблицы видно, что в случае прохождения молекул SF₆ и CF₃I через конус и отражения молекул CF₃I от поверхности наблюдается довольно большое различие в вероятностях прохождения (отражения) для возбужденных и невозбужденных молекул.

3.5. Обсуждение результатов

Увеличение вероятности прохождения колебательно-возбужденных молекул SF₆ и CF₃I через многоканальную пластинку и конус объясняется тем, что энергия возбужденных молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах (например, в случае SF₆ она составляет примерно 0.29 эВ [29]). В результате колебатель-

но-возбужденные молекулы с большей вероятностью рассеиваются (отражаются) от покрытой молекулами поверхности, чем невозбужденные.

Обсудим вопросы, связанные с возможностью применения рассматриваемого метода для селекции молекул. Полученные результаты указывают на то, что с помощью предложенного метода можно проводить разделение возбужденных и невозбужденных молекул в пучке. Естественно, что для этой цели оптимальным был бы случай, когда от поверхности отражались бы только возбужденные молекулы, в то время как невозбужденные молекулы все захватывались поверхностью и не испытывали процесс десорбции. Вместе с тем, как это следует из полученных результатов, невозбужденные молекулы также довольно эффективно отражаются (рассеиваются) от поверхности и проходят через многоканальную пластинку и конус. Это связано с несколькими причинами.

Во-первых, вероятность захвата (прилипания) молекул поверхностью в условиях нашего эксперимента не равна единице. Это обусловлено тем, что поверхность имеет довольно высокую, а не нулевую температуру, а также тем, что энергия молекул в падающем пучке (в том числе невозбужденных молекул) является сравнительно большой. Так, средняя кинетическая энергия молекул SF₆ и CF₃I в падающем пучке составляет соответственно около 0.16 эВ и 0.17 эВ [19, 36, 37]. Колебательную энергию молекул в пучке можно оценить из соотношения

$$E_{vib} = \sum_j \frac{g_j h \nu_j}{\exp(h \nu_j / k T_{vib}) - 1},$$

где ν_j — частоты колебаний, g_j — фактор вырождения колебаний, h — постоянная Планка, T_{vib} — колебательная температура молекул в пучке. Суммирование в приведенном выше соотношении проводится по всем колебаниям молекулы. Колебательная температура молекул в пучке была T_{vib} ≈ 150 К [19, 27, 28]. Поэтому колебательная энергия, например, молекул SF₆ составляла E_{vib} ≈ 0.02 эВ. Вращательной энергией молекул в пучке, вероятно, можно пренебречь, поскольку вращательная температура молекул существенно меньше колебательной (T_{rot} ≤ 30 К [19, 20, 27, 28]).

Во-вторых, поскольку температура поверхности довольно высокая, вероятность десорбции адсорбированных молекул велика. По-видимому, именно из-за этих причин невозбужденные молекулы тоже с довольно большой вероятностью проходят через многоканальную пластинку и конус, а также отражаются от поверхности. Следовательно, с целью уве-

Результаты экспериментов по исследованию прохождения возбужденных и невозбужденных молекул SF₆ через многоканальную пластинку и конус и отражения от поверхности

Молекула	Поверхность взаимодействия	Линия лазера	Φ , Дж/см ²	Доля облучаемых молекул	α	I_b , 10 ²⁰ мол./ср·с	$\eta = I_L/I_0$	P_L/P_0
SF ₆	многоканальная пластинка	10P(18)	2	0.5	22.5°	0.5	2	3
SF ₆	конус	10P(18)	2.6	0.5	35°	1	2.7	4.4
CF ₃ I	конус	9R(12)	0.9	0.5	35°	3	2.7	4.4
CF ₃ I	пластинка	9R(10)	1.5	0.5	≈ 80°	1	5.3	9.6

личения селективности рассматриваемого процесса желательнее уменьшать энергию молекул в падающем пучке (как это реализовано, например, в работах [32–34]), а также более глубоко охлаждать поверхность, на которой конденсированы молекулы. Следует, однако, отметить, что при этом может уменьшиться также и вероятность отражения (рассеяния) возбужденных молекул от поверхности, а также вероятность их прохождения через пластинку и конус (см. ниже).

Сопоставим теперь полученные нами результаты с существующими литературными данными. Как мы уже отметили выше, взаимодействие колебательно-высоковозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями, насколько нам известно, до сих пор не исследовалось. Вместе с тем следует отметить раннюю работу [41], в которой исследовалась роль поступательной и колебательной энергий молекул SF₆ в непрерывном пучке в процессе отражения от холодной поверхности. Поступательная и колебательная энергии молекул варьировались (в небольших пределах) за счет нагрева сопла. Было установлено, что коэффициент отражения для колебательно-возбужденных молекул больше коэффициента отражения для невозбужденных молекул (в несколько раз) только в том случае, когда поступательная энергия молекул мала (менее 0.04 эВ), в то время как в условиях, когда поступательная энергия была более 0.15 эВ, различие в коэффициентах отражения для возбужденных и невозбужденных молекул не наблюдалось. Отметим, что в указанной работе исследования проводились при температуре поверхности около 50 К, когда суммарная доля отраженных от поверхности молекул была меньше 1%.

Отметим также, что в указанной работе [41] ис-

следования проводились в условиях, когда молекулы имели небольшой запас колебательной энергии (менее 0.12 эВ), так как возбуждение молекул непрерывным СО₂-лазером или за счет нагрева сопла не приводило к заселению высоких колебательных состояний. В результате влияние колебательного возбуждения молекул на исследуемые процессы было незначительным. Существенное отличие наших экспериментов от описанного выше состоит в том, что мы проводили исследования с сильновозбужденными молекулами, когда их колебательная энергия была более 0.3–1.5 эВ. При столь высоких энергиях для релаксации колебательного возбуждения требуется большое число столкновений, а следовательно, и больше времени. Принципиальным отличием является также то, что в нашем случае колебательная энергия молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах и энергию связи молекул с поверхностью (примерно 0.2–0.3 эВ). Вероятно, именно поэтому нам удалось наблюдать довольно большое различие в значениях вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку и конус, а также вероятности отражения от поверхности для возбужденных и невозбужденных молекул (см. таблицу). Например, в условиях, когда $\alpha \approx 17.5^\circ$ и $\eta \approx 1.4$ (см. рис. 4), через пластинку проходило около 5–7% падающих на нее молекул. Еще более высокая эффективность прохождения наблюдалась нами [23] в случае использования сходящегося конуса вместо многоканальной пластинки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, на основе проведенных исследований показано, что молекулы SF₆, CF₃I, возбужденные в пучке интенсивным лазерным ИК-излучением в высокие колебательные состояния с энергией

$0.3 \text{ эВ} \leq E_{vib} \leq 2.0 \text{ эВ}$, гораздо более эффективно проходят через охлажденные до $T_s \approx 80\text{--}85 \text{ К}$ многоканальные пластинки и конусы, а также отражаются от поверхности, покрытой молекулами (кластерами), чем невозбужденные молекулы. Установлено, что вероятности прохождения молекул через пластинку и конус существенно зависят от плотности энергии, а также от частоты возбуждающего лазерного импульса. Предложенный метод, вероятно, позволит изучать сложные процессы передачи и перераспределения энергии при взаимодействии высоковозбужденных молекул с поверхностью, на которой конденсированы молекулы, а также проводить селекцию молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу. В связи с рассмотренными выше результатами следует отметить, что большой интерес представляет также исследование процессов селективного отражения или захвата колебательно-высоковозбужденных и невозбужденных молекул в пучке интенсивным пучком охлажденных молекулярных наночастиц (больших кластеров, например, Xe_N , Ar_N , $(\text{CO}_2)_N$, где $N \geq 10^2\text{--}10^3$) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках. Приведенные выше результаты дают основание полагать, что такие процессы вполне могут быть реализованы. В заключение отметим, что полученные нами результаты показывают, что существующая возможность возбуждать молекулы за счет многофотонного ИК-поглощения в высокие колебательные состояния (с энергией $E_{vib} \geq 0.5\text{--}2 \text{ эВ}$) открывает новые перспективы для исследования взаимодействия молекул с твердой поверхностью, в том числе покрытой молекулами (кластерами).

Авторы выражают благодарность В. М. Апатину и В. Н. Лохману за помощь и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 03-02-17067, 06-02-16634).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Asscher and G. A. Samorjai, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992), p. 488.
2. G. Comsa, B. Poelsema, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992), p. 463.
3. C. T. Rettner, D. J. Auerbah, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
4. P. Saalfrank and G. K. Paramonov, *J. Chem. Phys. B* **107**, 10723 (1997).
5. H. Hou, Y. Huang, S. J. Gulding et al., *Science* **284**, 1647 (1999).
6. H.-P. Cheng, *J. Chem. Phys.* **111**, 7583 (1999).
7. L. B. F. Juurlink, R. R. Smith, and A. L. Utz, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3327 (2000).
8. A. Hodgson, *Progr. Surf. Sci.* **63**, 1 (2000).
9. A. C. Lunz, *J. Chem. Phys.* **113**, 6901 (2000).
10. J. Higgins, A. Conjusteau, G. Scoles, and S. L. Bernasek, *J. Chem. Phys.* **114**, 5277 (2001).
11. A. F. Carlsson and J. R. Madix, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8155 (2001).
12. G. O. Sitz, *Rep. Progr. Phys.* **65**, 1163 (2002).
13. C.-L. Kao, J. F. Weaver, and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **505**, 115 (2002).
14. C.-L. Kao and R. J. Madix, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8248 (2002).
15. J. F. Weaver, A. F. Carlsson, and R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **50**, 107 (2003).
16. R. R. Smith, D. R. Killelea, D. F. DelSesto, and A. L. Utz, *Science* **304**, 992 (2004).
17. A. M. Wodtke, H. Yuhui, and D. J. Auerbach, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 326 (2005).
18. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., New York (1985).
19. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
20. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
21. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 115 (2006).
22. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 464 (2006).
23. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *КЭ* **36**, 889 (2006).
24. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
25. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *КЭ* **25**, 545 (1998).
26. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **119**, 5 (2001).

27. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
28. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
29. A. Klekamp and E. Umbach, *Surf. Sci.* **249**, 75 (1991).
30. Г. Н. Макаров, Дисс. . . докт. физ.-мат. наук, ИСАН, Троицк (1989).
31. W. Fuss, *Spectrochim. Acta A* **38**, 829 (1982).
32. Г. Н. Макаров, *Письма в ЖЭТФ* **76**, 341 (2002).
33. G. N. Makarov, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 490 (2002).
34. Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **123**, 276 (2003).
35. I. Burak, J. I. Steinfeld, and D. G. Sutton, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9**, 959 (1969).
36. Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **120**, 1411 (2001).
37. G. N. Makarov, *Chem. Phys.* **290**, 137 (2003).
38. R. J. Jensen, J. G. Marinuzzi, C. P. Robinson, and S. D. Rockwood, *Laser Focus* **12**, 51 (1976).
39. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and C. Vasquez, *Spectrochim. Acta* **42A**, 351 (1986).
40. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, *J. Mol. Spectr.* **91**, 80 (1982).
41. S. J. Sibener and P. Hislop, in *LBL Report* (1978), P. VII, Advanced Isotope Separation Technology, p. 470.