

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Исследования с интенсивными импульсными молекулярными пучками и потоками, взаимодействующими с твердой поверхностью

Г.Н. Макаров

При взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока (пучка) с твердой поверхностью формируется скачок уплотнения, неравновесные условия в котором являются обратными неравновесным условиям в падающем потоке ($T_{1, \text{tr}} \leq T_{1, \text{rot}} \leq T_{1, \text{vib}}$ — в падающем потоке и $T_{2, \text{tr}} \geq T_{2, \text{rot}} \geq T_{2, \text{vib}}$ — в скачке уплотнения; $T_{i, \text{tr}}$, $T_{i, \text{rot}}$ и $T_{i, \text{vib}}$ — поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул соответственно). Это дает возможность изучать изотопически-селективную многофотонную ИК-диссоциацию молекул в новых неравновесных условиях и существенно увеличить эффективность селективной диссоциации молекул. За счет формирования скачка уплотнения перед поверхностью можно управлять длительностью импульсов молекулярных пучков, генерировать интенсивные вторичные молекулярные пучки с различной кинетической энергией, получать интенсивные пучки ускоренных холодных радикалов. Рассмотрены результаты исследований по получению молекулярных пучков контролируемой длительности; интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков; высокоэнергетических вторичных импульсных молекулярных пучков с управляемой ИК-лазерным излучением кинетической энергией; низкоэнергетических молекулярных пучков.

PACS numbers: 33.80.-b, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Vc

Содержание

1. Введение (913).
2. Получение интенсивных импульсных молекулярных пучков и методы их детектирования (915).
 - 2.1. Способы получения интенсивных молекулярных пучков.
 - 2.2. Методы детектирования молекулярных пучков.
3. Неравновесные условия в газодинамически охлажденном молекулярном потоке и в скачке уплотнения (916).
4. Селективная ИК-диссоциация SF_6 и CF_3I в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью (917).
 - 4.1. Краткий обзор ранних работ.
 - 4.2. Эксперимент и метод исследования.
 - 4.3. Измерение параметров молекулярного потока.
 - 4.4. Возбуждение молекул в потоке, падающем на поверхность.
 - 4.5. Возбуждение молекул в скачке уплотнения.
 - 4.6. Выход продуктов и селективность процесса.
 - 4.7. Оценки плотности и температуры газа в скачке уплотнения.
5. Импульсные молекулярные пучки, управляемые с помощью скачка уплотнения (925).
 - 5.1. Методика эксперимента.
 - 5.2. Временная эволюция импульсов укороченных пучков.
 - 5.3. Зависимость длительности укороченного

- пучка от давления газа над соплом и диаметра отверстия в подложке.
 - 5.4. Оценки по рассеянию пучка в скачке уплотнения.
 6. Формирование интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков (928).
 - 6.1. Метод формирования вторичных молекулярных пучков.
 - 6.2. Характеристики вторичных молекулярных пучков.
 7. Генерация интенсивных импульсных молекулярных пучков с кинетической энергией, управляемой мощным ИК-лазерным излучением (930).
 - 7.1. Методы получения высокоэнергетических молекулярных пучков.
 - 7.2. Метод генерации ускоренных молекулярных пучков путем колебательного возбуждения молекул в источнике.
 - 7.3. Получение ускоренных молекул во вторичном пучке.
 - 7.4. Оценки концентрации и температуры SF_6 в скачке уплотнения.
 - 7.5. Оценка доли поглощенной энергии, реализуемой на ускорение.
 - 7.6. Получение ускоренных радикалов во вторичном пучке.
 8. Генерация интенсивных импульсных молекулярных пучков с низкой кинетической энергией (934).
 - 8.1. Экспериментальная установка и метод.
 - 8.2. Результаты по получению низкоэнергетических пучков.
 - 8.3. Оценка интенсивностей низкоэнергетических пучков.
 9. Заключение (937).
- Список литературы (938).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
142190 г.Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-02-32. Факс (095) 334-08-86
E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 30 ноября 2002 г.

1. Введение

В настоящее время молекулярные (атомные) пучки [1–9] широко используются в экспериментах по изучению строения вещества и исследованию многих физико-

химических процессов, происходящих на атомно-молекулярном уровне. Без преувеличения можно сказать, что именно благодаря развитию методов молекулярных пучков и их комбинации с лазерными методами в последние 20–30 лет достигнут поистине внушительный прогресс во многих областях физики и химии (см., например, [8–27]). Это, в частности, относится к спектроскопии [15, 17, 18, 24, 28–42], изучению структуры кластеров [15, 17, 18, 20, 21, 24, 43–46], процессов рассеяния [3, 10, 11, 14, 47–55], элементарных физико-химических процессов на поверхности [16, 27, 56–63], динамики внутримолекулярной релаксации [19, 22, 23, 64–71] и химических реакций [10–14, 19, 22, 23, 26, 64–68] и т.д. Во многих областях исследований применяются высокоэнергетические (низкоэнергетические) молекулярные пучки [72–74], в которых кинетическая энергия молекул (атомов) E_{kin} значительно больше (меньше) их тепловой энергии. При температурах примерно 300 К $E_{\text{kin}} \leq 0,05$ эВ. Интенсивные пучки молекул (не менее 10^{20} молекул на один стерадиан в секунду) с кинетической энергией примерно от одного миллиэлектронвольта до нескольких электронвольт требуются для изучения химических реакций с энергетическими барьерами, упругих и неупругих столкновений, взаимодействия молекул с поверхностью. Низкоэнергетические молекулярные пучки с малыми скоростями в последнее время стали использоваться также в экспериментах по пленению молекул в ловушках [75–78]. Интенсивные молекулярные струи и потоки необходимы для получения молекулярных пучков, а также для проведения исследований по спектроскопии [33, 35, 36] и селективной фотохимии, в том числе по лазерному разделению изотопов [79–86].

В разделе 2 приведен краткий обзор способов получения интенсивных импульсных молекулярных пучков и струй и наиболее распространенных методов их детектирования. Несколько более подробно рассмотрен используемый нами метод детектирования молекулярных пучков с помощью неохлаждаемого пироэлектрического приемника. Показано, что в комбинации с мощным импульсным инфракрасным лазером (ИК-лазером) такой приемник может быть успешно применен для измерения как кинетической, так и внутренней энергии молекул в пучке. В разделе 3 рассматриваются неравновесные условия в газодинамически охлажденных струях и потоках, а также в скачке уплотнения (ударной волне), который формируется перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного, газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока. Показано, что неравновесные условия в скачке уплотнения являются обратными по отношению к неравновесным условиям в падающем потоке, что открывает возможность исследования селективных фотохимических процессов в новых неравновесных условиях.

В разделе 4 проведен обзор исследований по изотопически-селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул (на примере SF_6 и CF_3I) в неравновесных условиях импульсного, газодинамически охлажденного молекулярного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью. Дано описание экспериментальной установки, а также метода исследования. Приведены результаты исследований селективной диссоциации молекул в случае их возбуждения в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, и в невозмущенном

потоке. Проведено сравнение полученных результатов между собой и с аналогичными данными по диссоциации молекул в статических условиях в кювете при комнатной температуре, а также в молекулярном пучке. Рассмотрены результаты измерений характеристик падающего потока и параметров газа в скачке уплотнения. Показано, что за счет формирования скачка уплотнения перед поверхностью можно существенно увеличить эффективность селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул в газодинамически охлажденных потоках.

Раздел 5 посвящен обзору результатов исследований по управлению длительностью импульсов интенсивных молекулярных пучков с помощью скачка уплотнения. Приведено описание экспериментального метода, суть которого состоит в использовании формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения в качестве быстродействующего газодинамического затвора для укорочения импульсов исходных молекулярных пучков. Показано, что с помощью этого метода можно получать интенсивные импульсные молекулярные пучки длительностью менее 10 нс с протяженностью в пространстве примерно 1–2 см. В разделе 6 дан обзор экспериментов по генерации интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков и исследованию их характеристик. В качестве источника вторичных пучков используется скачок уплотнения. Приведены результаты экспериментов по генерации вторичных пучков молекул SF_6 и CF_3I как без газа-носителя, так и с газами-носителями (H_2 , He, CH_4). Показано, что путем формирования скачка уплотнения перед поверхностью можно получать интенсивные вторичные импульсные молекулярные пучки, характеристики которых сопоставимы с характеристиками исходных молекулярных пучков.

Раздел 7 посвящен обзору исследований по генерации высокоэнергетических молекулярных пучков с кинетической энергией, управляемой мощным ИК-лазерным излучением. Рассмотрен метод получения высокоэнергетических пучков. В основе метода лежит формирование скачка уплотнения перед поверхностью и использование его в качестве источника вторичного пучка для получения высокоэнергетических молекул. Ускорение молекул в пучке достигается за счет их резонансного колебательного возбуждения мощным ИК-лазерным излучением в скачке уплотнения (в самом источнике молекулярного пучка) и последующего процесса колебательно-поступательной, или V-T (vibrational-translational) релаксации, который имеет место при истечении газа в вакуум. Приведены результаты исследований по генерации ускоренных молекулярных пучков SF_6 и CF_3I как без газа-носителя, так и с газами-носителями. Показано, что предложенным методом можно получать интенсивные импульсные молекулярные пучки с управляемой кинетической энергией в диапазоне примерно от 0,1–0,2 эВ до 2–3 эВ. Продемонстрирована также возможность получения предложенным методом ускоренных пучков свободных радикалов.

В разделе 8 рассмотрены исследования по генерации интенсивных низкоэнергетических молекулярных пучков с кинетической энергией молекул от нескольких единиц до нескольких десятков миллиэлектронвольт. В основе метода генерации таких пучков лежит формирование холодного (≈ 77 К) скачка уплотнения перед твердой поверхностью и использование его в качестве источника для получения низкоэнергетических молекул. Приведены

результаты исследований по генерации низкоэнергетических молекулярных пучков H_2 , He, CH_4 и др. Показано, что интенсивности полученных таким способом молекулярных пучков на четыре-пять порядков больше интенсивностей "стандартных" эффузионных пучков, которые обычно используются для получения низкоэнергетических молекул. Наконец, в заключительном разделе 9 приведены основные результаты и вытекающие из них выводы.

2. Получение интенсивных импульсных молекулярных пучков и методы их детектирования

2.1. Способы получения интенсивных молекулярных пучков

Наиболее распространенным способом получения интенсивных молекулярных пучков является их выделение с помощью скиммеров из газодинамически охлажденных струй, получаемых с помощью импульсных сопел [73, 87]. Существует несколько типов сопел для получения импульсных молекулярных пучков [73]. Наиболее распространенными из них являются: 1) сопла с механизмом управления с помощью соленоида (к этому типу относятся и автомобильный инжектор топлива); 2) сопла с пьезоэлектрическим механизмом управления; 3) сопла типа "токовая петля" [73, 87]. Для первого типа сопел характерны импульсы длительностью от нескольких сотен микросекунд до нескольких миллисекунд, для второго — примерно от 100 мкс до 10 мс. С помощью сопел типа "токовая петля" обычно получают импульсы длительностью примерно от 30–40 до 150 мкс. Создателям этого типа сопла удалось получить молекулярные пучки с рекордно короткой длительностью импульса ≈ 7 мкс [88].

Использование молекулярных пучков в разнообразных экспериментах требует знания их характеристик [73, 87]. Поэтому развитие методов детектирования молекулярных пучков и изучения их характеристик является весьма актуальной задачей. Основными характеристиками импульсных молекулярных пучков являются интенсивность, длительность, скорость, а также разброс скоростей молекул в пучке (степень охлаждения газа). Очень важной характеристикой молекулярных пучков и струй является распределение энергии во внутренних степенях свободы молекул (распределение молекул по квантовым состояниям).

2.2. Методы детектирования молекулярных пучков

2.2.1. Наиболее распространенные методы детектирования пучков. Среди детекторов молекулярных пучков наиболее распространенным является электронный ионизатор [10, 73], работающий в комбинации с масс-спектрометром, часто квадрупольным. Поэтому он является масс-селективным детектором. Такой ионизатор имеет довольно хорошее временное разрешение (≈ 10 мкс) и может быть использован для времяпролетных (ВП) измерений [89], на основе которых обычно определяется распределение кинетической энергии молекул в пучке. Однако ионизационный детектор не может быть использован для количественного анализа распределения энергии во внутренних степенях свободы молекул, поскольку эффективность ионизации молекул электрон-

ным ударом практически не зависит от внутренней энергии молекулы [90].

Другим довольно распространенным типом детекторов для диагностики молекулярных пучков являются охлаждаемые (обычно жидким гелием) болометры [91]. Типичная постоянная времени полупроводниковых болометров порядка 10^{-3} с. Она слишком велика для времяпролетных измерений. Постоянная времени болометра может быть существенно уменьшена, если использовать в качестве чувствительных (активных) элементов тонкие пленки сверхпроводящих материалов [92, 93]. Болометры могут быть использованы для анализа распределения энергии во внутренних степенях свободы молекул с помощью так называемого лазерно-болометрического метода [94]. Суть этого метода состоит в измерении энергии ИК-лазерного излучения, поглощенного молекулами в пучке, как функции частоты излучения. Этот метод уже на ранней стадии использовался в различных экспериментах, включая инфракрасную внутридоплеровскую спектроскопию [95], анализ распределения молекул по вращательным состояниям [96], колебательную преддиссоциацию ван-дер-ваальсовых молекул [97], измерение внутренней энергии возбуждения молекул [98].

Диагностику молекулярных пучков можно проводить также с помощью методов, основанных на индуцированной лазерным излучением флуоресценции (laser-induced fluorescence, LIF) [28–30, 99]. С помощью этого метода можно изучать распределение как кинетической [100, 101], так и внутренней энергии молекул [28–30, 99, 102], в особенности простых, главным образом, двухатомных молекул. Следует отметить, что возможность индуцировать флуоресценцию молекул и фрагментов их диссоциации с помощью ИК-лазерного излучения [103–105] расширяет границы применимости метода LIF для изучения распределения кинетической и внутренней энергии частиц. Отметим также метод возбуждения флуоресценции с помощью электронного пучка (electron-beam fluorescence, EBF) [106, 107], который широко используется в измерениях внутренней энергии молекул. Его можно использовать также для времяпролетных измерений [108]. Существует множество других методов для диагностики молекулярных пучков и струй, в том числе основанных на возбуждении молекул лазерным излучением (см., например, [109, 110] и приведенные в них ссылки).

Отметим, что все перечисленные выше методы являются довольно чувствительными, и с их помощью можно детектировать как импульсные, так и непрерывные молекулярные пучки и струи. Однако техническая реализация этих методов довольно сложна (необходимы электронные пушки, перестраиваемые лазеры видимого или УФ диапазона, криогенная техника). Кроме того, использование методов LIF и EBF для времяпролетных измерений ограничено классом молекул (атомов) с большим временем жизни возбужденных состояний. В работе [110] был предложен метод детектирования кинетической и внутренней энергии молекулярных пучков и струй с помощью неохлаждаемого пьезоэлектрического приемника (ПЭП) и импульсного CO_2 -лазера. Именно этот метод был применен нами для диагностики молекулярных пучков и потоков в рассматриваемых в данном обзоре работах. Ранее такой приемник был успешно применен для измерения многофотонного ИК-поглоще-

ния молекул в статических условиях в кювете [111, 112], а также в молекулярном пучке [113, 114]. Ниже дано краткое описание пироэлектрического приемника и указанного метода детектирования молекулярных пучков.

2.2.2. Детектирование импульсных пучков с помощью неохлаждаемого пироэлектрического приемника. Работа пироэлектрического приемника основана на изменении спонтанного дипольного момента или спонтанной поляризации пироактивного элемента при изменении температуры. Используемые нами пироприемники по конструкции существенно отличаются от "обычных" пироприемников, выпускаемых промышленностью и описанных в литературе. Пироактивным элементом в нашем детекторе является тонкая (≤ 1 мкм) поликристаллическая пленка, представляющая собой конгломерат из мелких пространственно ориентированных кристалликов полициклического органического соединения.

Устройство приемника подробно описано в [111]. Он состоит из стеклянной (или рубиновой) подложки размером примерно 10×10 мм² (толщиной 2–3 мм), на которую последовательно нанесены путем напыления нижний электрод, пироактивная пленка и верхний электрод. Электроды выполнены из алюминия в виде двух взаимно-перпендикулярных полосок шириной 2–4 мм. Толщина электродов и пироактивного слоя не более 1 мкм. Размеры активного элемента ПЭП равны 4×4 мм². Внутреннее сопротивление пироприемника составляет ≈ 1 ГОм, емкость — порядка 100 пФ. Пироприемник такой конструкции имеет минимальные акустические шумы. Другое важное преимущество описанного пироприемника — довольно хорошее временное разрешение, т.е. быстрое остывание ПЭП после мгновенного импульсного нагрева ($\tau_T = 3-5$ мкс). Время остывания τ_T определяется теплоемкостью пироэлемента и скоростью передачи тепла от него на массивную подложку. Пироэлектрический приемник с таким временным разрешением позволяет получать времяпролетные спектры молекул в импульсном пучке или струе, и тем самым измерять как кинетическую, так и внутреннюю энергию молекул.

Метод детектирования молекулярных пучков с помощью ПЭП подробно описан в работах [110, 115]. Он основан на измерении энергии молекул, достигших поверхности активного элемента приемника, где эта энергия преобразуется в тепло, в результате чего индуцируется сигнал. Индуцированный молекулами пучка сигнал с ПЭП предварительно усиливался в сто раз и подавался на осциллограф. Эксперименты проводились как со сформированным с помощью скиммера молекулярным пучком, так и без формирования пучка. В обоих случаях детектором измерялась энергия молекул, распространяющихся внутри телесного угла, определяемого размерами активного элемента ПЭП (4×4 мм²) и расстоянием от сопла до приемника. Это расстояние могло изменяться путем перемещения ПЭП вдоль оси пучка с помощью механического устройства, что позволяло нам измерять времяпролетные спектры молекул в пучке на различных расстояниях от сопла. Из ВП спектров определялось распределение кинетической энергии молекул в пучке. В случае возбуждения молекул в пучке лазерным излучением, нами измерялась также их внутренняя энергия.

В отсутствие возбуждающего лазерного импульса сигнал с детектора пропорционален величине

$$S_0 \sim nv \left(E_a + E + \frac{mv^2}{2} \right) \sim nvE_0, \quad (1)$$

где n — плотность числа молекул на поверхности детектора, v и m — соответственно скорость и масса молекулы, E — энергия молекулы (сумма колебательной, вращательной и "локальной" поступательной энергии), E_a — теплота адсорбции на молекулу и E_0 — суммарная энергия, приведенная в скобках. При колебательном возбуждении молекул лазерным импульсом сигнал пропорционален величине

$$S_L \sim nv(E_0 + E_{ab}), \quad (2)$$

где E_{ab} — энергия, поглощенная молекулой из лазерного импульса. Таким образом, добавочный, отсутствующий в случае невозбужденных молекул сигнал, индуцированный на приемнике, является мерой энергии, поглощенной молекулами пучка из лазерного импульса при их колебательном возбуждении [110, 115].

Из анализа экспериментально наблюдаемых ВП распределений "холодных" и колебательно-возбужденных молекул определялись поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в пучке [110, 115]. При анализе ВП спектров молекул использовалось стандартное (с двумя параметрами) выражение для распределения плотности числа молекул по скоростям в сверхзвуковом молекулярном пучке [4, 116]:

$$n(v) \sim \left(\frac{v}{u} \right)^2 \exp \left[-\frac{(v-u)^2}{\alpha^2} \right], \quad (3)$$

где u — средняя скорость молекул в пучке, а $\alpha = (2kT/m)^{1/2}$ — наиболее вероятная скорость молекул в системе координат, связанной с пучком. Нами учитывался также баланс энергии молекул до и после истечения из сопла. Таким образом, рассмотренный метод позволял измерять как кинетическую, так и внутреннюю энергию молекул в пучке [110, 115].

3. Неравновесные условия в газодинамически охлажденном молекулярном потоке и в скачке уплотнения

При изэнтропическом течении идеальных газов в потоках выполняются следующие соотношения [4]:

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2, \quad (4)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho_1} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{1/(\gamma-1)}, \quad (5)$$

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\gamma/(\gamma-1)}. \quad (6)$$

Здесь T_0, ρ_0, p_0 — температура, плотность и давление газа над соплом, T_1, ρ_1, p_1 — локальная температура, плотность и давление газа в потоке, $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей, M — число Маха (отношение гидродинамической скорости к скорости звука).

Приведенные выше соотношения являются справедливыми только для газа одноатомных молекул. В случае многоатомных молекул теплоемкость, а следовательно,

и показатель адиабаты γ довольно сильно зависят от температуры. Поэтому для газа многоатомных молекул соотношения (4)–(6) не выполняются даже приближенно.

При истечении молекулярного газа из сопла первоначально все степени свободы молекулы вносят вклад в теплоемкость. В процессе быстрого охлаждения газа при расширении термодинамическое равновесие между различными степенями свободы нарушается из-за разницы во временах релаксации: $\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \leq \tau_{vib}$. Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение: $z_{tr} \leq z_{rot} \leq z_{vib}$. Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется условие [4]

$$T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib} . \quad (7)$$

В скачке уплотнения [117–119], который формируется при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [120] могут реализовываться обратные соотношению (7) неравновесные условия, а именно,

$$T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib} . \quad (8)$$

При этом, из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для SF_6 константа скорости $p\tau_{v-T} \approx 150$ мкс торр [121], для CF_3I $p\tau_{v-T} \approx (350 \pm 100)$ мкс торр [122]), колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,vib} \approx T_{1,vib}$), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в падающем потоке: $T_{2,tr} > T_{1,tr}$ и $T_{2,rot} > T_{1,rot}$. Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. Такие условия представляют большой интерес для исследования селективных фотохимических процессов, поскольку полученные результаты и их сопоставление с результатами аналогичных исследований в газодинамически охлажденных пучках и потоках позволяют выяснить роль колебательной и вращательной температур молекул в формировании селективности, а также оценить влияние концентрационных и столкновительных эффектов на выход продуктов и селективность процесса. Именно в таких условиях исследовалась селективная диссоциация молекул SF_6 и CF_3I в работах [123–130], обзор которых проведен в следующем разделе.

4. Селективная ИК-диссоциация SF_6 и CF_3I в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью

4.1. Краткий обзор ранних работ

Следует отметить, что изотопически-селективная многофотонная ИК-диссоциация молекул к настоящему времени довольно хорошо изучена (см., например, [82,

131–133]). Поняты основные факторы, определяющие селективность и выход диссоциации. На основе этого метода в России открыто производство по разделению изотопов углерода путем селективной диссоциации молекул CF_2HCl (фреон-22). Наиболее изучены процессы ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации для молекул SF_6 . Большинство экспериментов по исследованию изотопически-селективной диссоциации SF_6 было выполнено в статических условиях в кювете при комнатной [134–136] и низких температурах газа ($T \approx 190$ К [137], $T \approx 175$ К [138] и $T \approx 140$ К [136]). Выполнены также исследования по селективной диссоциации SF_6 в неравновесных условиях молекулярного пучка [139–141] и газодинамически охлажденных струи [79] и потока [80]. Молекула CF_3I также является довольно хорошо изученным объектом для исследования ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации. Селективная диссоциация CF_3I исследовалась как в кювете при комнатной и низкой температурах (см., например, [82]), так и в газодинамически охлажденном молекулярном потоке [83–86]. В связи с этим исследование селективной диссоциации CF_3I в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью, также представляло интерес. Такие исследования были выполнены в работах [123, 128].

Отметим, что из-за сильного охлаждения газа в струях и потоках происходит резкое сужение полос ИК-поглощения молекулы, в результате чего увеличивается селективность возбуждения и диссоциации [79–81]. Однако в струях и потоках низка эффективность фотохимических процессов. Из-за малой концентрации молекул и низкой температуры газа малы скорости химических реакций, в том числе приводящих к образованию целевых продуктов. В ряде случаев при малой концентрации молекул в потоке значительная часть радикалов теряется на стенках, не образуя продукты (как, например, при диссоциации CF_3I [83–86]). В работе [123] нами было обнаружено, что в случае возбуждения молекул (SF_6 , CF_3I) в импульсном потоке, падающем на твердую поверхность, имеет место значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов при практически неизменной селективности процесса, а в работах [124, 125] были получены первые результаты по селективной диссоциации SF_6 в неравновесных условиях скачка уплотнения. Детальное исследование изотопически-селективной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I было проведено в работах [126, 127] и [128] соответственно. В указанных работах селективная диссоциация молекул исследовалась: 1) в неравновесных условиях скачка уплотнения; 2) в потоке, падающем на поверхность; 3) в невозмущенном потоке. В разделах 4.2–4.7 дано описание экспериментальной установки и приведен краткий обзор полученных результатов.

4.2. Эксперимент и метод исследования

4.2.1. Экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки, с помощью которой исследовалась селективная диссоциация молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения, показана на рис. 1. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [87]. Диаметр отверстия сопла был равен 0,75 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла ≈ 100 мкс (по полувы-

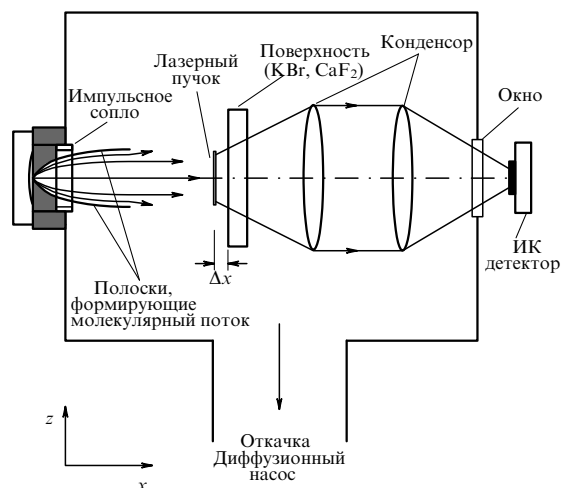


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Показано сечение в плоскости xz . Лазерный пучок направлен вдоль оси y .

соте). Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне примерно от 0,1 до 3,5 атм. Выпускное отверстие сопла имело форму конуса с углом раствора 60°. Высота конуса составляла 15 мм. Число молекул $N_{п}$, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в рассматриваемых экспериментах изменялось примерно от 5×10^{15} до $1,5 \times 10^{17}$ [126, 127]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц.

Вакуумная камера (объемом $V_{ch} = 20$ л), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $(1-2) \times 10^{-6}$ торр диффузионным насосом (скорость откачки 500 л s^{-1}). Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, которые были прикреплены к выходному конусу сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси y . В плоскости xz они имели переменный радиус кривизны.

На расстоянии $x = 50-150$ мм от сопла перпендикулярно направлению потока располагалась твердая поверхность (использовались пластинки из кристаллов KBr, CaF₂, LiF). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [117-119] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [117, 118], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 0,2-5 мм [126-128].

Возбуждение молекул производилось перестраиваемым по частоте излучением мощного ТЕА CO₂-лазера (transversely-excited atmospheric-pressure CO₂-laser). Энергия в импульсе достигала 3 Дж. Молекулы возбуждались вблизи поверхности на расстоянии $\Delta x = 1,5-8$ мм от нее. Излучение лазера фокусировалось в эту область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 12 см. Ось линзы была параллельна поверхности. Поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы было около $0,18 \times 12,5$ мм².

Сопло, CO₂-лазер и система регистрации, которая включала детектор люминесценции колебательно-

возбужденных молекул HF* (либо пироэлектрический приемник с усилителем) и цифровой осциллограф С9-8, запускались генератором задержанных импульсов ГИ-1. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироэлектрического приемника по сигналу, наведенному на приемнике колебательно-возбужденными молекулами пучка [110, 115], либо по сигналу люминесценции HF*.

4.2.2. Метод исследования. Диссоциация молекул SF₆ исследовалась с помощью метода детектирования люминесценции HF* ($\lambda \approx 2,5$ мкм). Колебательно-возбужденные молекулы HF* образуются в реакции атомов фтора (первичного продукта диссоциации SF₆) с водородом или метаном [142]. Интенсивность люминесценции HF* хорошо коррелирует с выходом диссоциации SF₆ [79, 143]. Люминесценция детектировалась с помощью ИК-приемника на основе PbS с приемной площадкой 1×1 см². Полоса пропускания приемника с усилителем ($\times 100$) была 16 кГц. Спектральный состав излучения ИК-люминесценции определялся с помощью цветных светофильтров. Следует отметить, что слабый сигнал ИК-люминесценции в области 2,5 мкм наблюдался нами также и в случае возбуждения SF₆ без добавления H₂ или CH₄ [126, 127]. Вероятно, это связано с присутствием в исходном газе SF₆ небольшого количества примесей углеводородных соединений, хотя перед напуском в сопло исходный газ SF₆ очищался методом конденсации и откачки. При добавлении H₂ или CH₄ интенсивность люминесценции возрастала более чем на порядок. Большинство приведенных в работах [126, 127] результатов было получено в случае возбуждения SF₆ в смеси с H₂ или CH₄. В то же время проводились эксперименты по диссоциации SF₆ в потоке без добавления водорода или метана либо при добавлении небольшого количества их. Такие исследования были проведены с целью сравнения полученных результатов с данными по диссоциации SF₆ в молекулярном пучке без носителя (см. раздел 4.3).

В экспериментах измерялся также выход продукта SF₄ и коэффициент обогащения его изотопом ³⁴S. Процедура сбора и ИК-анализа продуктов и оставшегося после облучения газа при диссоциации молекул в газодинамическом потоке подробно описана в [83, 85]. Коэффициент обогащения в SF₄ определялся как

$$K_{34}^{\text{prod}} = \frac{[^{34}\text{SF}_4]}{[^{32}\text{SF}_4]} \frac{1}{\zeta}, \quad (9)$$

где $[^{34}\text{SF}_4]/[^{32}\text{SF}_4]$ — отношение концентраций указанных в скобках молекул в продукте SF₄, а $\zeta = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \approx 0,044$ — отношение процентных составов изотопов серы в исходном газе SF₆. Отношение концентраций ³⁴SF₄ и ³²SF₄ в продукте измерялось по спектрам ИК-поглощения колебания ν_6 молекулы (≈ 728 см⁻¹ для ³²SF₄ [144]), в котором изотоп-сдвиг для ³²SF₄ и ³⁴SF₄ составляет $\approx 12,3$ см⁻¹ [145].

В экспериментах с молекулой CF₃I измерялся выход продукта C₂F₆ и коэффициент обогащения его изотопом ¹³C. Эти измерения проводились на основе анализа ИК спектров и масс-спектров продуктов и оставшегося после облучения газа. Изотопный состав C₂F₆ определялся по ионному осколку C₂F₅⁺. Коэффициент обогащения в

C_2F_6 определялся как

$$K_{13}^{\text{prod}} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119})\zeta}, \quad (10)$$

где I_{119} , I_{120} и I_{121} — интенсивности масс-пиков иона C_2F_5^+ , а $\zeta = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \approx 0,011$ — отношение процентных составов изотопов углерода в исходном газе CF_3I .

4.3. Измерение параметров молекулярного потока

Основными параметрами импульсного молекулярного потока, влияющими на формирование и характеристики скачка уплотнения, являются скорость и протяженность (длительность) потока, концентрация молекул в нем, а также поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в потоке. Длительность и средняя скорость молекулярных потоков SF_6 и CF_3I определялись с помощью пироэлектрического приемника по времяпролетной методике, описанной в [110, 115] (см. раздел 2.2). Средние скорости молекулярных потоков SF_6 и CF_3I в зоне возбуждения (на расстоянии $x \geq 50$ мм от сопла) составляли соответственно $v_x = (420 \pm 20)$ м с⁻¹ и (400 ± 20) м с⁻¹. Времяпролетные спектры SF_6 исследовались также методом детектирования люминесценции HF^* . Такие спектры представлены в разделе 4.5. Температура молекул в потоке в рассматриваемых экспериментах не исследовалась. Однако она детально исследовалась ранее в работе [115], в которой использовалось импульсное сопло, аналогичное соплу, описанному в рассматриваемых нами работах. Поэтому можно полагать, что поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул SF_6 в потоке были сопоставимы с полученными в указанной работе [115].

Концентрация молекул в потоке, N_1 , была оценена на основе измеренного значения полного числа частиц $N_{\text{п}}$, истекающих из сопла за один импульс, и расчетной величины объема потока $V_{\text{п}}$ ($N_1 \approx N_{\text{п}}/V_{\text{п}}$). Число молекул $N_{\text{п}}$ оценивалось по приращению давления Δp в вакуумной камере в течение n импульсов сопла, произведенных при закрытой откатке:

$$N_{\text{п}} = \frac{\Delta p V_{\text{ch}}}{nkT}, \quad T \approx 300 \text{ К}. \quad (11)$$

$N_{\text{п}}$ измерялось также по ИК спектру поглощения молекул (SF_6 , CF_3I), собранных из вакуумной камеры в оптическую кювету после n импульсов сопла. Оцененное значение $N_{\text{п}}$ довольно хорошо коррелировало с измеренным значением. Зависимость $N_{\text{п}}$ от давления SF_6 над соплом приведена на рис. 2. Объем потока $V_{\text{п}}$ был оценен на основе измерений его протяженности $\Delta x_{\text{п}}$ и сечения $s_{\text{п}}$ ($V_{\text{п}} = \Delta x_{\text{п}} s_{\text{п}}$). Протяженность потока в зоне облучения молекул была определена времяпролетным методом с помощью пироэлектрического приемника [110, 115]. В случае SF_6 она определялась также из зависимостей интенсивности люминесценции HF^* от времени задержки τ_d между импульсом открывания сопла и импульсом возбуждающего излучения CO_2 -лазера (из времяпролетных спектров SF_6 , см. раздел 4.5). Длительность молекулярного потока (на половине высоты) составляла $\Delta \tau_{\text{п}} \approx 100$ мкс (см., например, кривую 1 на рис. 5 в разделе 4.5). Протяженность потока в зоне облучения молекул составляла $\Delta x_{\text{п}} = v_x \Delta \tau_{\text{п}} \approx 4,2$ см. Сечение потока на расстоянии $x \approx 50$ мм от сопла составляло $s_{\text{п}} \approx 7,2$ см². Оно определялось углом рас-

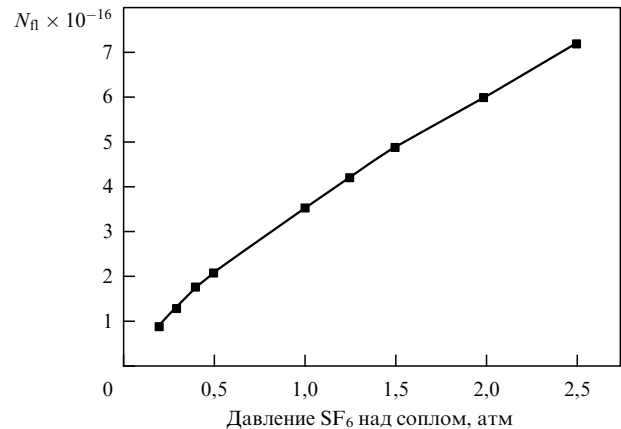


Рис. 2. Зависимость числа молекул SF_6 в потоке от давления газа над соплом. $N_{\text{п}}$ — число молекул за один импульс.

твора конуса сопла, полосками, ограничивающими поток, и расстоянием от сопла до поверхности. Следовательно, объем потока составлял $V_{\text{п}} \approx 30$ см³. Параметры молекулярных потоков SF_6 и CF_3I приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры молекулярных потоков SF_6 и CF_3I на расстоянии $x \approx 50$ мм от сопла

Параметры потоков	SF_6	CF_3I
Длительность, $\Delta \tau_{\text{п}}$	≈ 100 мкс	≈ 100 мкс
Протяженность, $\Delta x_{\text{п}}$	$\approx 4,2$ см	$\approx 4,0$ см
Скорость, v_x	(420 ± 20) м с ⁻¹	(400 ± 20) м с ⁻¹
Число молекул, $N_{\text{п}}$	$5 \times 10^{15} - 1,5 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{15} - 8 \times 10^{16}$
Объем, $V_{\text{п}}$	≈ 30 см ³	
Концентрация молекул, N_1	$1,7 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15}$ см ⁻³	$1,7 \times 10^{14} - 2,7 \times 10^{15}$ см ⁻³
Поступательная температура, $T_{1,\text{tr}}$	≤ 40 К*	
Вращательная температура, $T_{1,\text{rot}}$	≤ 40 К*	
Колебательная температура, $T_{1,\text{vib}}$	≤ 150 К*	

* Данные из работы [115].

4.4. Возбуждение молекул в потоке, падающем на поверхность

В работе [123] было показано, что при возбуждении молекул SF_6 в потоке, падающем на поверхность, в условиях, когда расстояние Δx от зоны возбуждения до поверхности больше или равно примерно 30 мм, импульс люминесценции HF^* состоит из двух пиков (рис. 3), разнесенных во времени тем больше, чем больше расстояние Δx . Было установлено, что первый пик связан с диссоциацией молекул в зоне возбуждения, второй — с диссоциацией молекул в зоне взаимодействия с поверхностью, т.е. в скачке уплотнения. При $\Delta x \leq 20$ мм эти пики не разрешаются во времени из-за небольшой полосы пропускания ИК-приемника (16 кГц), однако наблюдается сильная зависимость интенсивности люминесценции HF^* от того, есть поверхность на пути потока или ее нет. Это хорошо видно на рис. 4, на котором приведены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от давления газа над соплом в случае возбуждения

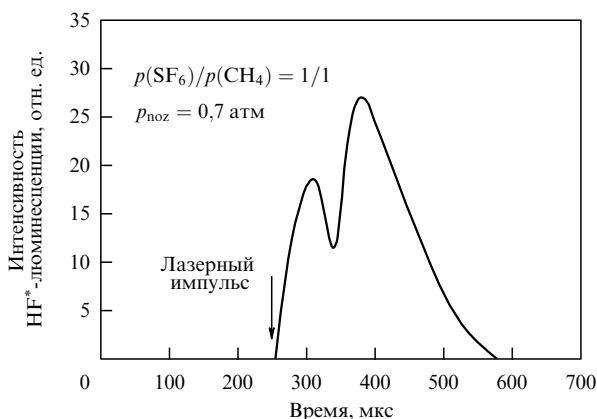


Рис. 3. Типичная осциллограмма импульса люминесценции HF* при возбуждении SF₆ в смеси с CH₄ ($p(\text{SF}_6)/p(\text{CH}_4) = 1/1$) в молекулярном потоке, взаимодействующем с поверхностью. p_{noz} — суммарное давление газа над соплом.

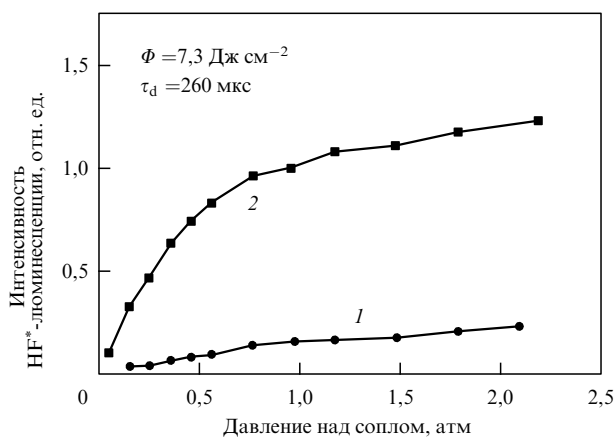


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции HF* от давления газа над соплом в случае возбуждения SF₆ в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2). Φ — плотность энергии возбуждающего импульса. Детали см. в тексте.

SF₆ в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2). Расстояние от сопла до поверхности 51 мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Время задержки между импульсом открывания сопла и возбуждающим лазерным импульсом $\tau_d = 260$ мкс. При такой задержке облучалась наиболее интенсивная часть потока (см. рис. 5 в разделе 4.5.1). Молекулы возбуждались на частоте 947,74 см⁻¹ (линия 10P(16) лазера), которая хорошо попадает в резонанс с колебанием ν_3 молекулы (≈ 948 см⁻¹ [146]). Плотность энергии возбуждающего импульса составляла 7,3 Дж см⁻². Видно, что во всем исследуемом диапазоне давлений газа над соплом интенсивность люминесценции в потоке, падающем на поверхность, в пять-восемь раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Увеличение интенсивности люминесценции HF* в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, связано с увеличением выхода диссоциации молекул за счет образования скачка уплотнения перед поверхностью [123–125]. При ИК-многофотонном возбуждении формируется ансамбль высоковозбужденных молекул с довольно широким распределением по

колебательным состояниям [82, 131]. В результате часть молекул диссоциирует радиационно (без столкновений), а часть — за счет столкновений высоковозбужденных молекул между собой. В невозмущенном потоке имеет место только радиационная диссоциация, а столкновительная диссоциация высоковозбужденных молекул, вклад которой в суммарный выход обычно весьма велик (см., например, [82]), отсутствует из-за дефицита столкновений. В формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, куда попадают возбужденные молекулы, плотность и температура газа существенно выше, чем в падающем потоке (см. раздел 4.7). Поэтому здесь реализуются условия для столкновений высоковозбужденных молекул между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации.

4.5. Возбуждение молекул в скачке уплотнения

4.5.1. Времяпролетные спектры молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Когда расстояние Δx между областью облучения и поверхностью сравнительно мало, молекулы можно возбуждать непосредственно в самом скачке уплотнения. На рисунке 5 приведены характерные зависимости интенсивности люминесценции HF* от времени задержки τ_d между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения SF₆ в смеси с CH₄ (отношение давлений SF₆ и CH₄ $p(\text{SF}_6)/p(\text{CH}_4) = 10/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2) [124, 125]. Молекулы возбуждались на линии 10P(16) лазера (947,74 см⁻¹). Расстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Видно, что в случае возбуждения SF₆ в потоке, взаимодействующем с поверхностью, максимальная величина интенсивности люминесценции HF* как минимум на порядок больше по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке. Резкий фронт скачка уплотнения возникает в зоне, где молекулы возбуждаются (на расстоянии $\Delta x = 2,5$ мм от поверхности), при $\tau_d = 260$ мкс. Средняя скорость молекулярного потока составляла $v_x = (420 \pm 20)$ м с⁻¹.

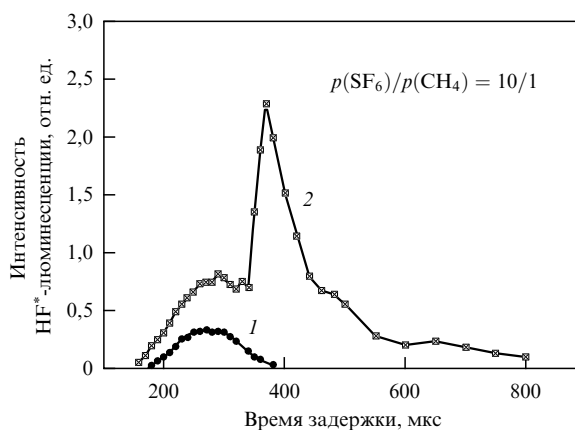


Рис. 5. Зависимости интенсивности люминесценции HF* от времени задержки τ_d между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения SF₆ в смеси с CH₄ в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом $p_{\text{noz}} = 1,25$ атм. Молекулы возбуждались на линии 10P(16) лазера при плотности энергии $\Phi = 12$ Дж см⁻².

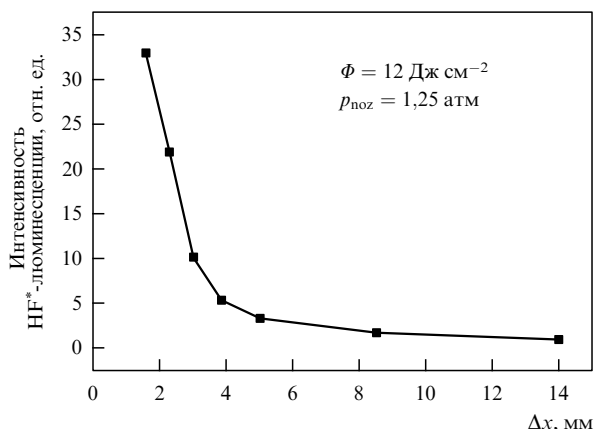


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции HF^* от расстояния Δx в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения. Давление SF_6 над соплом $p_{\text{noz}} = 1,25$ атм. Расстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм. Частота и плотность энергии возбуждающего излучения такие же, как и на рис. 5.

При уменьшении (увеличении) расстояния Δx от зоны возбуждения до поверхности интенсивность люминесценции HF^* в скачке уплотнения увеличивалась (уменьшалась), а время задержки τ_d , при котором наблюдалась максимальная интенсивность люминесценции HF^* в зоне возбуждения, уменьшалось (увеличивалось). На рисунке 6 приведена зависимость интенсивности люминесценции HF^* от расстояния Δx в случае возбуждения SF_6 в скачке уплотнения [126, 127]. Эта зависимость характеризует ширину и крутизну фронта скачка уплотнения. Видно, что его ширина приблизительно равна 3 мм при давлении SF_6 над соплом 1,25 атм и расстоянии от сопла до поверхности $x = 51$ мм.

В экспериментах было также установлено [126, 127], что с увеличением интенсивности исходного пучка (давления газа над соплом) интенсивность люминесценции в скачке уплотнения резко увеличивается, а время задержки τ_d , при котором наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, уменьшается. Увеличение интенсивности люминесценции связано с возрастанием плотности газа в скачке уплотнения, а уменьшение τ_d связано с увеличением как скорости потока, так и скорости нарастания фронта скачка уплотнения вследствие повышения плотности газа в нем. При малых давлениях газа над соплом ($\leq 0,2$ атм), когда концентрация молекул в потоке составляет $N_1 \leq 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, скачок уплотнения слабо проявляется в сигнале люминесценции. При сравнительно высоких давлениях газа над соплом (≥ 1 атм) интенсивность люминесценции в скачке уплотнения существенно (в 20–30 раз) превышает интенсивность люминесценции в невозмущенном потоке.

Результаты, аналогичные приведенным выше результатам для молекул SF_6 , были получены также и при возбуждении молекул CF_3I [128]. На рисунке 7 приведены зависимости выхода C_2F_6 от времени задержки τ_d между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения CF_3I в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Молекулы возбуждались на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линии 9R(12) лазера), резонансной с колебанием ν_1 молекулы [147]. Давление газа над

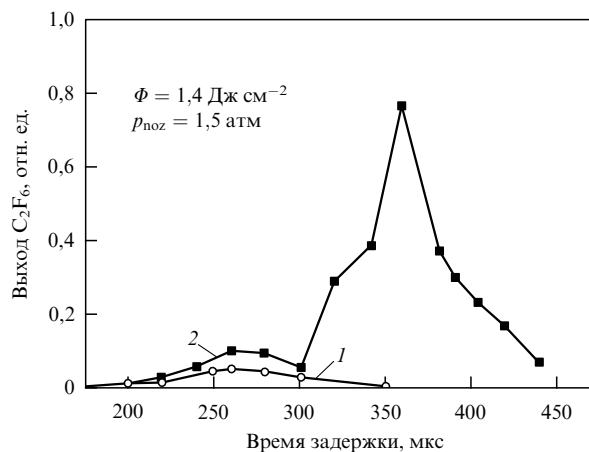


Рис. 7. Зависимости выхода C_2F_6 от времени задержки τ_d между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения CF_3I в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Молекулы возбуждались на линии 9R(12) лазера при плотности энергии $\Phi = 1,4 \text{ Дж см}^{-2}$.

соплом равнялось 1,5 атм. Видно, что в случае возбуждения CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, выход C_2F_6 больше по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке при всех временах задержки τ_d . При малых временах задержки ($\tau_d \leq 300$ мкс), когда в зоне возбуждения скачок уплотнения еще не сформировался, увеличение выхода C_2F_6 связано с увеличением выхода диссоциации CF_3I за счет столкновений возбужденных молекул между собой в скачке уплотнения [123, 128]. В случае же возбуждения молекул непосредственно в скачке уплотнения (при $\tau_d \approx 325\text{--}400$ мкс) выход C_2F_6 существенно больше по сравнению со случаем их возбуждения в невозмущенном потоке. Так, в максимуме зависимости 2 (при $\tau_d = 360$ мкс) выход C_2F_6 примерно в 15 раз больше, чем в невозмущенном потоке. Зависимость выхода продукта C_2F_6 от расстояния Δx была изучена в работе [128]. Было установлено, что ширина фронта скачка уплотнения при давлении CF_3I над соплом 1,5 атм и расстоянии от сопла до поверхности $x = 51$ мм приблизительно равна 3,5–4 мм.

4.5.2. Спектральные и энергетические характеристики диссоциации молекул. Спектральные и энергетические характеристики диссоциации SF_6 и CF_3I в случае возбуждения молекул в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью, исследовались соответственно в работах [125–127] и [128]. В этих исследованиях установлено, что в широком диапазоне плотностей энергии интенсивность люминесценции HF^* в случае возбуждения молекул SF_6 в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем в случае их возбуждения в невозмущенном потоке. Это видно из рис. 8, на котором приведены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($p(\text{SF}_6)/p(\text{CH}_4) = 1/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3) [125, 126]. Времена задержек соответствуют максимумам во время-пролетных спектрах молекул, как показано на рис. 5

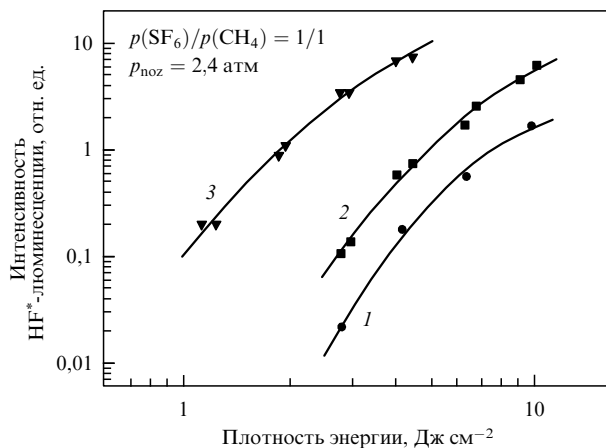


Рис. 8. Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 в невозмущенном потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Полное давление газа над соплом $p_{\text{noz}} = 2,4$ атм. Расстояние от сопла до поверхности (для кривых 2 и 3) $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Молекулы возбуждались на частоте $945,98 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(18) лазера).

($\tau_d = 240$ мкс для кривых 1 и 2 и $\tau_d = 310$ мкс для кривой 3). Интенсивность люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность, примерно в 4 раза, а в скачке уплотнения более чем в 30 раз превышает аналогичную интенсивность в невозмущенном потоке. Это различие еще больше при плотностях энергии возбуждения менее 3 Дж см^{-2} , что указывает на то, что при малых плотностях энергии вклад столкновительной диссоциации молекул в скачке уплотнения в суммарный выход диссоциации весьма велик.

Приведенные выше результаты показывают, что в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, имеет место значительное увеличение выхода продуктов по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке. Поэтому интерес представляло исследование селективности диссоциации молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Эти исследования были выполнены в работах [125–129]. Были изучены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от частоты возбуждающего лазерного излучения (спектральные зависимости выхода диссоциации) в случае возбуждения молекул SF_6 [125–127, 129], а также спектральные зависимости выхода продукта C_2F_6 в случае возбуждения CF_3I [128]. На рисунке 9 показаны спектральные зависимости интенсивности люминесценции HF^* , полученные в случае возбуждения SF_6 в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Для сравнения показана (кривая 1) частотная зависимость выхода продукта SF_4 , полученная нами в работе [80] в случае возбуждения SF_6 в молекулярном потоке в идентичных с работами [126, 127] экспериментальных условиях. Вероятно, ее можно рассматривать как спектральную зависимость выхода диссоциации SF_6 в невозмущенном потоке. Спектры нормированы в максимумах. Интенсивности спектров 2 и 3 в максимумах относятся как: $I_2/I_3 = 1/3,9$. Ширины спектров на полувысоте составляют: $\approx 11 \text{ см}^{-1}$ (1), $\approx 12,5 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\approx 16,5 \text{ см}^{-1}$ (3). Отметим, что крылья спектра 3 (в

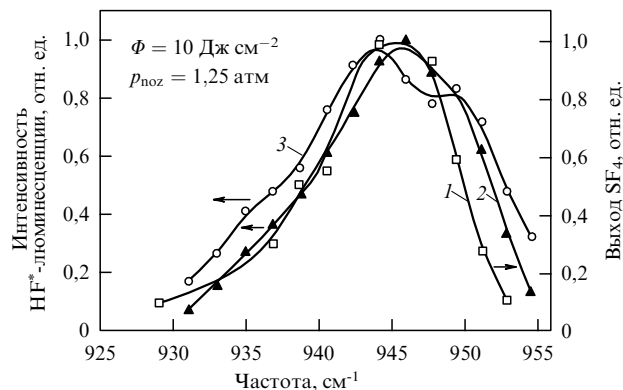


Рис. 9. Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от частоты лазерного излучения в случае возбуждения SF_6 в потоке, падающем на поверхность (кривая 2) и в скачке уплотнения (кривая 3). Давление SF_6 над соплом равно $1,25$ атм. Расстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Плотность энергии составляет 10 Дж см^{-2} . Для сравнения показана (кривая 1) частотная зависимость выхода продукта SF_4 , полученная в работе [80].

области 937 см^{-1} и 953 см^{-1}), особенно высокочастотное, более интенсивные, чем крылья спектра 1. Это связано со сравнительно высокой вращательной температурой SF_6 в скачке уплотнения по сравнению с таковой в невозмущенном потоке, а также со столкновительной диссоциацией молекул в скачке уплотнения. Видно, что хотя ширины спектров 2 и 3 больше ширины спектра 1, отношения интенсивностей в максимумах и низкочастотных крыльях (вблизи полосы поглощения колебания ν_3 $^{34}\text{SF}_6$, $\approx 930,5 \text{ см}^{-1}$ [148]) для всех трех спектров не различаются сильно. Это указывает на то, что селективности диссоциации молекул во всех этих случаях также не должны сильно различаться. Вместе с тем, из сравнения этих спектров следует, что селективность в скачке уплотнения должна быть меньше, чем в невозмущенном или падающем потоке. Это подтверждается результатами, представленными в разделе 4.6.

На рисунке 10 показаны спектральные зависимости выхода C_2F_6 в случае возбуждения CF_3I в невозмущенном потоке и в скачке уплотнения [128]. Видно, что в случае возбуждения CF_3I в скачке уплотнения выход C_2F_6 на всех исследуемых частотах значительно больше по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке. В максимуме (на линиях 9R(10) и 9R(12)) выход во втором случае в 12–15 раз больше, а в низкочастотном крыле (например, на линии 9P(20), которая совпадает с полосой поглощения $^{13}\text{CF}_3\text{I}$) выход C_2F_6 во втором случае более чем в 200 раз больше. Столь большое различие в выходе C_2F_6 в случае возбуждения молекул на дальнем крыле спектра связано, главным образом, с сильной зависимостью выхода продукта от концентрации облучаемых молекул [83, 86, 149] вследствие образования C_2F_6 за счет парных столкновений радикалов CF_3 . Другая причина столь сильного различия связана с довольно высокой вращательной температурой CF_3I в скачке уплотнения по сравнению с таковой в невозмущенном потоке (см. оценки в разделе 4.7).

Сравним полученные нами [126, 127] результаты по диссоциации SF_6 в скачке уплотнения с существующими данными по диссоциации SF_6 в молекулярном пучке. Такое сравнение представляет интерес для понимания роли вращательной и колебательной температур моле-

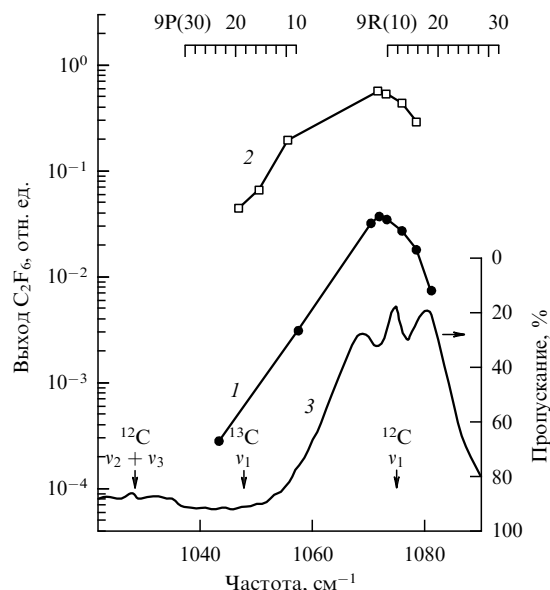


Рис. 10. Зависимости выхода C_2F_6 от частоты лазерного излучения в случае возбуждения CF_3I в невозмущенном потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2). Расстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Плотность энергии возбуждающего излучения и давление газа над соплом такие же, как на рис. 7. Кривая 3 — спектр линейного поглощения CF_3I . Вверху показаны линии генерации CO_2 -лазера.

кул в формировании селективности. В непрерывном молекулярном пучке обычно реализуются довольно низкая вращательная (≤ 50 К) и сравнительно высокая колебательная (≥ 250 К) температуры SF_6 . В скачке уплотнения, наоборот, колебательная температура SF_6 меньше вращательной. Наиболее полно диссоциация SF_6 в молекулярном пучке исследовалась в [140]. В указанной работе получены частотные зависимости выхода диссоциации SF_6 при различных температурах газа над соплом (следовательно, при различных колебательных температурах молекул в пучке). Сравнение полученной нами спектральной зависимости интенсивности люминесценции HF^* в случае возбуждения молекул SF_6 в скачке уплотнения с частотной зависимостью выхода диссоциации SF_6 в молекулярном пучке (при температуре газа над соплом $T \approx 300$ К и плотности энергии 7 Дж $см^{-2}$) [140] показывает (рис. 11, спектр 1), что низкочастотное крыло полученного нами спектра (в области полосы поглощения $^{34}SF_6$) является менее интенсивным по сравнению с низкочастотным крылом спектра, полученным в молекулярном пучке. Поэтому можно полагать, что селективность диссоциации молекул в скачке уплотнения выше, чем в молекулярном пучке.

Проведенные в [126, 129] исследования показали также, что спектральные зависимости выхода диссоциации SF_6 в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения являются значительно более узкими, чем в случае возбуждения молекул в кювете при комнатной температуре. На рисунке 11 с целью сравнения показана также полученная нами [129] спектральная зависимость интенсивности люминесценции HF^* в случае возбуждения SF_6 при комнатной температуре и давлении 25 мторр непосредственно в камере, в которой формировался молеку-

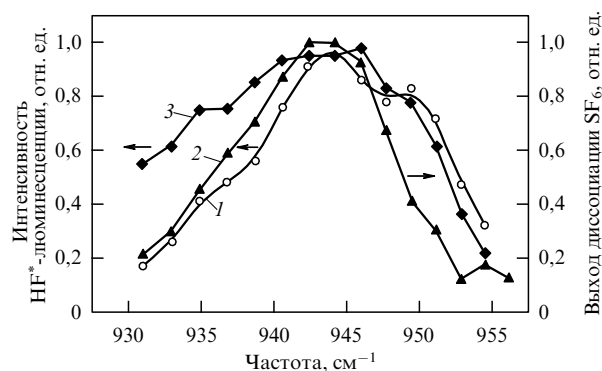


Рис. 11. Частотная зависимость интенсивности люминесценции HF^* в случае возбуждения SF_6 в ударной волне (кривая 1) и частотная зависимость выхода диссоциации SF_6 в молекулярном пучке (кривая 2), полученная в работе [140]. Для сравнения показана зависимость интенсивности люминесценции HF^* от частоты в случае возбуждения SF_6 при $T \approx 300$ К и давлении 25 мторр (кривая 3).

лярный поток (кривая 3). При таком давлении концентрация молекул в камере была сопоставима с концентрацией молекул в невозмущенном потоке [126, 127]. Условия возбуждения молекул и детектирования люминесценции были такие же, как и в случае кривой 1. Спектры нормированы в максимумах. Ширина спектра 3 на полувысоте составляет ≈ 22 $см^{-1}$. Видно, что спектр 1 существенно уже спектра 3. Это связано с тем, что колебательная температура молекул в скачке уплотнения значительно ниже по сравнению с комнатной температурой.

4.5.3. Влияние параметра Δx на спектральные характеристики выхода диссоциации. Как было показано в разделе 4.5.1, выход диссоциации молекул сильно возрастает по мере уменьшения параметра Δx — расстояния от зоны возбуждения до поверхности. Поэтому интерес представляло исследование частотных зависимостей выхода диссоциации молекул при различных значениях Δx . Отметим, что интерес к исследованию спектральных характеристик выхода диссоциации молекул обусловлен прежде всего тем, что именно ими определяется селективность процесса. Кроме того, по ним можно судить о влиянии колебательной и вращательной температур молекул на формирование селективности. В работе [129] были исследованы спектральные характеристики выхода диссоциации SF_6 в потоке, взаимодействующем с поверхностью, при фиксированном значении $\Delta x = 2,5$ мм. Детальное исследование спектральных характеристик многофотонной ИК-диссоциации SF_6 в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения при различных значениях параметра Δx было выполнено в работе [130]. Приведенные в цитируемой работе результаты были получены в условиях, когда расстояние от сопла до поверхности изменялось в диапазоне 55–59 мм, а расстояние Δx варьировалось от 4 мм до 1,5 мм. В экспериментах использовалась смесь SF_6/CH_4 при соотношении давлений 3/1.

В ходе этих исследований было установлено [130], что при $\Delta x \geq 2,5$ мм спектральные зависимости интенсивности люминесценции HF^* практически не отличаются по ширине от аналогичной зависимости, полученной в невозмущенном потоке. Это указывает на то, что селек-

тивности диссоциации молекул $^{34}\text{SF}_6$ во всех этих случаях также не должны отличаться сильно, что и было установлено в работах [125–127]. Вместе с тем, при малом расстоянии $\Delta x \leq 1,5$ мм, когда молекулы возбуждаются уже довольно близко от поверхности, низкочастотное крыло спектральной зависимости более интенсивное, чем в невозмущенном потоке. Следовательно, селективность диссоциации молекул в этом случае меньше. Тем не менее полученные при этом спектральные зависимости все еще значительно уже аналогичной зависимости, полученной при комнатной температуре газа [130].

4.6. Выход продуктов и селективность процесса

Эксперименты по прямому измерению выхода конечных продуктов (SF_4 и C_2F_6) и селективности процесса в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, и в невозмущенном потоке были выполнены соответственно в работах [125–127] и [128]. Метод измерения описан в [80, 85, 86]. В случае возбуждения SF_6 выход SF_4 в невозмущенном потоке измерялся при $\tau_d = 260$ мкс, а в потоке, взаимодействующем с поверхностью, при $\tau_d = 260$ мкс и $\tau_d = 370$ мкс. Эти времена задержек соответствуют максимумам во времяпролетных спектрах молекул [125–127]. Расстояние от сопла до поверхности составляло $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Давление SF_6 над соплом равнялось 1,25 атм. Было установлено, что в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, выход SF_4 при $\tau_d = 260$ мкс был в 2,5 раза, а в скачке уплотнения (при $\tau_d = 370$ мкс) примерно в 12 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Селективность процесса исследовалась путем измерения коэффициента обогащения в продуктах SF_4 и C_2F_6 изотопами ^{34}S и ^{13}C при возбуждении молекул SF_6 и CF_3I в потоке, падающем на поверхность, в скачке уплотнения, а также в невозмущенном потоке. Молекулы SF_6 возбуждались на частоте 929 см^{-1} (линия 10P(36) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_3 $^{34}\text{SF}_6$ [148]. Молекулы CF_3I возбуждались на частоте $1046,85 \text{ см}^{-1}$ (линия 9P(20) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_1 $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ [147]. Отметим, что именно в этом диапазоне частот (на линиях 9P(20)–9P(24)) нами ранее наблюдался [83] максимальный коэффициент обогащения в C_2F_6 . Полученные результаты приведены в табл. 2 совместно с данными по выходу продуктов. При возбуждении SF_6 в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии 10 Дж см^{-2} составлял $K_{34}^{\text{prod}} = 17 \pm 5$, а при возбуждении в скачке уплотнения — $K_{34}^{\text{prod}} = 14 \pm 3$. При возбуждении CF_3I в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии $1,5 \text{ Дж см}^{-2}$

составлял $K_{13}^{\text{prod}} = 21 \pm 3$, а при возбуждении в скачке уплотнения — $K_{13}^{\text{prod}} = 15 \pm 3$. Таким образом, селективность диссоциации молекул в скачке уплотнения лишь незначительно (примерно на 25–30 %) меньше селективности диссоциации молекул в невозмущенном потоке, в то время как выход продуктов в скачке уплотнения больше, чем на порядок.

Увеличение выхода продуктов при возбуждении молекул в скачке уплотнения происходит за счет увеличения плотности газа и выхода диссоциации молекул. В свою очередь, увеличение выхода диссоциации молекул обусловлено, во-первых, их более эффективным возбуждением в скачке уплотнения, а во-вторых, столкновительной диссоциацией молекул, которые возбуждены ИК-импульсом ниже границы диссоциации и в невозмущенном потоке не диссоциируют из-за дефицита столкновений [126, 127]. Сравнительно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нем остается довольно низкой.

4.7. Оценки плотности и температуры газа в скачке уплотнения

Следует отметить, что сильно неоднородные, нестационарные и неравновесные условия, которые реализуются в скачке уплотнения, и множество процессов, происходящих в нем, затрудняют получение количественных оценок параметров газа в скачке уплотнения. Поэтому плотность и температуру газа в скачке уплотнения можно оценить лишь довольно грубо.

Предельное увеличение плотности в прямом скачке уплотнения для газа с постоянной теплоемкостью определяется соотношением [117–119]:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}, \quad (12)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности газа в падающем потоке и в скачке уплотнения соответственно, а $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей. Например, для SF_6 при $T \approx 300 \text{ К}$ $\gamma \approx 1,1$ [150, 151], и из этого соотношения следует $\rho_2/\rho_1 \approx 21$. Однако эта оценка не является удовлетворительной, поскольку в условиях наших экспериментов не все степени свободы молекулы вносят вклад в теплоемкость. Оценим предельное увеличение плотности газа и среднюю концентрацию молекул в скачке уплотнения, используя приведенные в разделе 4.3 параметры молекулярного потока [126, 127]. Для грубой оценки отношение ρ_2/ρ_1 можно принять равным отношению протяженности потока, $\Delta x_{\text{п}}$, к ширине фронта

Таблица 2. Результаты исследований выхода продуктов SF_4 и C_2F_6 и коэффициентов обогащения их изотопами ^{34}S и ^{13}C в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в невозмущенном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью.

Состав и давление газа над соплом, атм	Линия CO_2 -лазера	Плотность энергии, Дж см^{-2}	Выход продуктов (SF_4 , C_2F_6), отн. ед.			Коэффициенты обогащения (K_{34}^{prod} , K_{13}^{prod})		
			Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения	Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения
SF_6 1,25	10P(16)	12	$1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	12 ± 3			
	10P(36)	10				17 ± 5	15 ± 3	14 ± 3
CF_3I 1,5	9R(12)	1,3	$1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	14 ± 3			
	9P(20)	1,5				21 ± 3	19 ± 3	15 ± 3

скачка уплотнения, Δx_{sh} , т.е.

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\Delta x_{fl}}{\Delta x_{sh}}. \quad (13)$$

Подставив в соотношение (13) соответствующие значения для молекулярного потока SF_6 ($\Delta x_{fl} \approx 4,2$ см в зоне возбуждения, на расстоянии 51 мм от сопла, $\Delta x_{sh} \approx 3$ мм, см. рис. 6), получим $\rho_2/\rho_1 \approx 14$. При давлении SF_6 над соплом 1,25 атм полное число и концентрация молекул в потоке составляли соответственно $N_{fl} \approx 4,2 \times 10^{16}$ см⁻³ (см. рис. 2) и $N_1 \approx 1,4 \times 10^{15}$ см⁻³. Следовательно, средняя концентрация молекул SF_6 в скачке уплотнения равнялась $N_2 \approx 2 \times 10^{16}$ см⁻³.

Аналогично, в случае молекулярного потока CF_3I ($\gamma \approx 1,13$ при $T \approx 300$ К [150, 151]) из соотношения (12) следует $\rho_2/\rho_1 \approx 17$. Из экспериментально измеренных параметров потока [128] ($\Delta x_{fl} = 4$ см, $\Delta x_{sh} = 3,5$ мм) с помощью соотношения (13) получено значение $\rho_2/\rho_1 \approx 11$. При давлении CF_3I над соплом 1,5 атм полное число и концентрация молекул в потоке составляли соответственно $N_{fl} \approx 5,2 \times 10^{16}$ см⁻³ и $N_1 \approx 1,7 \times 10^{15}$ см⁻³. Следовательно, средняя концентрация молекул в скачке уплотнения равнялась $N_2 \approx 1,9 \times 10^{16}$ см⁻³.

Разогрев газа в скачке уплотнения за счет торможения в первых наших работах [124, 125] был оценен на основе соотношения [118, 119]:

$$\Delta T = \frac{v_1^2}{2c_p}, \quad (14)$$

где v_1 — скорость потока, а c_p — теплоемкость газа. С использованием соответствующих величин для SF_6 ($v_1 \approx 420$ м с⁻¹, $c_p \approx 665$ Дж кг⁻¹ град⁻¹ [150, 151]) было получено значение $\Delta T \approx 130$ К. Однако в наших условиях теплоемкость SF_6 меньше указанной выше величины для $T \approx 300$ К и разогрев газа, вероятно, значительно более сильный. Это было подтверждено в последующих работах [126, 127]. Так, если предположить, что колебательные степени свободы молекулы не успевали разогреться, то из закона сохранения энергии для молекул SF_6 в падающем потоке и в скачке уплотнения

$$\frac{mv_1^2}{2} = 3k\Delta T \quad (15)$$

следует, что температура поступательных и вращательных степеней свободы увеличивалась на величину $\Delta T \approx 530$ К. Поэтому $T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \approx (T_{1,tr} + \Delta T) \approx 570$ К. Колебательная же температура молекул в скачке уплотнения была $T_{2,vib} \approx T_{1,vib} \leq 150$ К (см. табл. 1).

Для молекулярного потока CF_3I ($v_1 \approx 400$ м с⁻¹, $c_p \approx 335$ Дж кг⁻¹ град⁻¹ [150, 151]), из соотношения (14) получено значение $\Delta T \approx 240$ К, а из соотношения (15) — $\Delta T \approx 580$ К. Поэтому если в падающем потоке поступательная и вращательная температуры молекул составляли $T_{1,tr} \approx T_{1,rot} \approx 40$ К, то в скачке уплотнения $T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \approx 620$ К. Колебательная же температура молекул в скачке уплотнения, вероятно, была $T_{1,vib} \leq 150$ К.

Рассмотрим теперь, почему в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения, где их вращательная температура довольно большая, селективность диссоциации остается сравнительно высокой. Этот вопрос

подробно изучен в работе [129], в которой были проанализированы спектры линейного поглощения колебания ν_3 SF_6 при различных температурах и оценен вклад колебательной и вращательной температур молекул в ширину спектров поглощения. Установлено, что основной вклад в ширину спектра с увеличением температуры дает колебательное распределение молекул ("горячие полосы"), а не вращательное. Было показано, что если молекулы глубоко охлаждены колебательно ($T_{vib} \leq 150$ К), то даже при довольно высокой вращательной температуре ($T_{rot} \approx 570$ К) они будут иметь значительно более узкий спектр линейного, а также многофотонного поглощения, чем при комнатной температуре. Поэтому именно за счет низкой колебательной температуры молекул достигается сравнительно высокая селективность диссоциации в скачке уплотнения. Более того, поскольку колебательные температуры молекул в падающем потоке и в скачке уплотнения отличаются не сильно [126, 127], то селективность диссоциации при возбуждении молекул в скачке уплотнения не должна сильно отличаться от селективности диссоциации в невозмущенном потоке, что и наблюдалось нами в рассматриваемых экспериментах. Отметим также, что уменьшение селективности в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения из-за увеличения температуры газа, в ряде случаев может компенсироваться ее ростом, связанным с увеличением концентрации облучаемых молекул [149]. Таким образом, в рассмотренных работах показано, что за счет формирования скачка уплотнения перед твердой поверхностью можно существенно увеличить эффективность изотопически селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул в газодинамически охлажденных молекулярных потоках. Установлено, что при формировании селективности процесса доминирующим фактором является колебательная, а не вращательная температура молекул.

5. Импульсные молекулярные пучки, управляемые с помощью скачка уплотнения

В разделе 2.1 были указаны основные типы источников для получения импульсных молекулярных пучков и характерные длительности получаемых с помощью них импульсов. В данном разделе, основываясь на результатах работ [152–154], мы проведем рассмотрение того, как с помощью скачка уплотнения можно управлять длительностью импульсов интенсивных молекулярных пучков и получать импульсы малой протяженности.

Отметим, что получение молекулярных пучков малой длительности (≤ 20 мкс) сопряжено с большими трудностями в конструировании самого сопла и проблемами, связанными с вводом большой энергии (≥ 20 Дж) для быстрого его открывания [73]. При столь больших вводах энергии сопло не может работать с большой частотой повторения импульсов без охлаждения. Кроме того, сильно уменьшается срок эксплуатации таких сопел по сравнению со сроком эксплуатации сопел, работающих в нормальном режиме. Вместе с тем молекулярные пучки малой протяженности (длительности) необходимы во многих экспериментах, в особенности по возбуждению и диссоциации молекул в пучках высокоинтенсивными лазерными импульсами [84, 85]. В работе [152] нами был предложен довольно простой метод управления длительностью импульсов интенсивных

молекулярных пучков, который позволяет получать пучки малой протяженности. В разделах 5.1–5.3 мы рассмотрим метод и основные результаты [153, 154], полученные с его помощью.

5.1. Методика эксперимента

В предложенном методе для укорочения импульсов молекулярных пучков используется скачок уплотнения [117–119], который формируется при взаимодействии исходного молекулярного пучка с твердой поверхностью. Скачок уплотнения играет роль быстродействующего газодинамического затвора. Суть метода состоит в следующем [152]. Интенсивный ($\geq 10^{20}$ мол. см^{-2}) широкоапертурный (расходимость $\omega \approx 0,05$ ср) импульсный молекулярный пучок падает на твердую поверхность — пластинку (использовалась тонкая, ≈ 100 мкм, металлическая пластинка), в центре которой имелось отверстие диаметром 2–3 мм.

При малой интенсивности пучка (когда концентрация молекул в нем была $N_{\text{in}} \leq 3 \times 10^{14}$ см^{-3}) скачок уплотнения перед поверхностью не формировался [126, 127]. В этом случае падающий на поверхность молекулярный пучок, распространяющийся внутри телесного угла, определяемого площадью отверстия и расстоянием от сопла до поверхности, полностью проходил через отверстие в пластинке. Отраженные от поверхности молекулы лишь незначительно ослабляли его. Когда же интенсивность падающего пучка была довольно велика ($I_{\text{in}} \geq 10^{20}$ мол. см^{-2} , $N_{\text{in}} \geq 10^{15}$ см^{-3}), через отверстие в пластинке проходила только передняя, мало интенсивная часть импульса молекулярного пучка, в то время как последующая, более интенсивная часть пучка полностью рассеивалась ("поглощалась") скачком уплотнения, который формировался перед поверхностью. В результате имело место значительное укорочение длительности импульса исходного молекулярного пучка. Отметим, что здесь можно провести аналогию с укорочением светового, например, лазерного, импульса за счет формирования оптического пробоя в фокусе линзы или телескопа, когда имеет место полное поглощение хвостовой части импульса в образовавшейся плазме.

Установка, на которой были выполнены эти, а также рассмотренные в последующих разделах эксперименты, несколько отличалась от той, которая была описана в разделе 4.2. Поэтому мы кратко остановимся на основных ее элементах. В экспериментах также использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [87]. Диаметр отверстия 0,75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло 50–100 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от $\approx 0,1$ до 7 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 15° . Длина конуса 35 мм. За счет такой конструкции сопла нам удавалось получать молекулярные пучки, характеризующиеся более высокой интенсивностью. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась до давления 1×10^{-6} торр турбомолекулярным насосом. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, в случае с молекулой SF_6 изменялось примерно от 3×10^{15} до $1,1 \times 10^{17}$.

В экспериментах [153, 154] исследовалась зависимость длительности и интенсивности укороченных молекулярных пучков от интенсивности падающего пучка и

от диаметра отверстия в пластинке, а также измерялась средняя скорость молекул в укороченном пучке и разброс скоростей молекул в нем. Измерения проводились с помощью времяпролетного метода, основанного на применении в качестве детектора молекулярного пучка пироэлектрического приемника. Измерялись времяпролетные спектры молекул на различных расстояниях от сопла. Из них определялись скорости пучков и разбросы скоростей молекул в пучках.

5.2. Временная эволюция импульсов укороченных пучков

Исследования проводились с молекулярными пучками SF_6 , H_2 , He и SF_6/H_2 (1/10), SF_6/He (1/10), SF_6/CH_4 (1/10). В скобках приведено отношение давлений газов в соответствующих смесях. Во всех случаях наблюдалось значительное (в 2–7 раз) укорочение импульса исходного молекулярного пучка. На рисунке 12 показана временная эволюция импульса молекулярного пучка (времяпролетного спектра молекул), проходящего через отверстие в пластинке, при увеличении давления газа ($p(\text{SF}_6)/p(\text{He}) = 1/10$) над соплом. Расстояние от сопла до поверхности 68 мм, а до детектора — 143 мм. При малом давлении газа над соплом ($\leq 0,15$ атм), когда интенсивность падающего пучка мала и скачок уплотнения перед поверхностью не формируется [126, 127], молекулярный пучок без укорочения проходит через отверстие в пластинке (рис. 12а). С увеличением давления газа над соплом, когда перед поверхностью формируется скачок уплотнения, происходит укорочение импульса падающего пучка (рис. 12б). При дальнейшем увеличении интенсивности исходного пучка (давления газа над соплом) импульс еще больше укорачивается

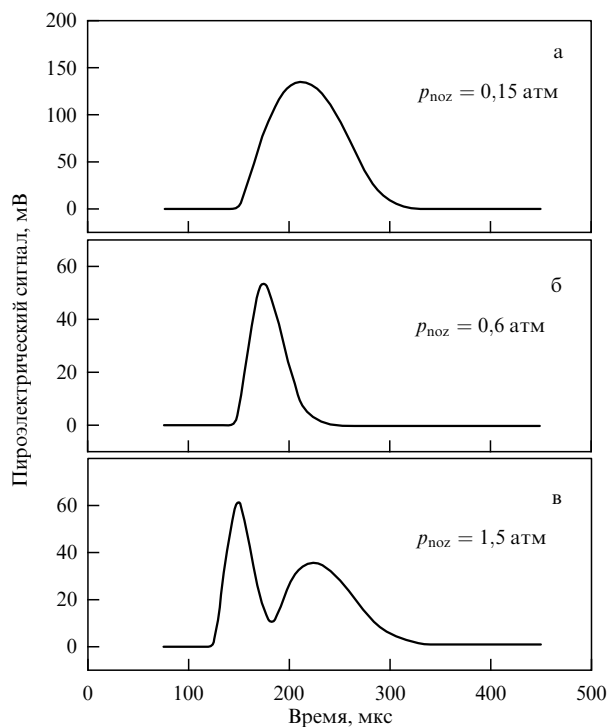


Рис. 12. Временная эволюция импульса молекулярного пучка, проходящего через отверстие диаметром $h_0 = 2$ мм в пластинке, с увеличением давления газа над соплом p_{noz} .

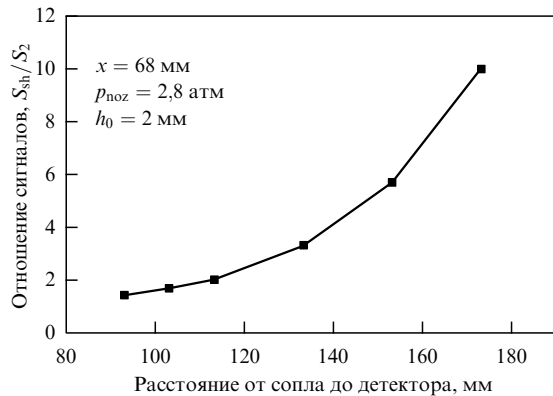


Рис. 13. Зависимость отношения амплитуд сигналов, индуцированных на детекторе укороченным исходным и вторичным молекулярными пучками H_2 , от расстояния между соплом и детектором. p_{noz} — давление H_2 над соплом. Условия такие же, как на рис. 12.

(рис. 12в), но при этом формируется довольно интенсивный вторичный импульсный пучок, источником которого является скачок уплотнения [155–157].

В экспериментах было установлено [153, 154], что с увеличением расстояния между соплом и детектором сигнал, индуцированный вторичным пучком, падает значительно быстрее, чем сигнал, индуцированный первичным пучком (рис. 13). Это обусловлено в основном двумя причинами. Во-первых, квадратичной зависимостью сигнала (в случае глубоко охлажденных пучков) от расстояния между детектором и источником пучка: источник вторичного пучка ближе к детектору, поэтому сигнал от него падает с расстоянием быстрее. Во-вторых, степень охлаждения газа во вторичном пучке существенно меньше, чем в укороченном первичном пучке. Поэтому сигнал от вторичного пучка падает с расстоянием быстрее также и за счет большего разброса скоростей молекул в нем. На расстояниях $x \geq 173$ мм от сопла (≥ 105 мм от пластинки) сигнал от вторичного пучка был более чем на порядок меньше сигнала от первичного пучка.

Чтобы подавить формирование вторичного пучка, пластинка поворачивалась на угол $\alpha \approx 60-70^\circ$ по отношению к падающему пучку. В этом случае перед ней формировался косой скачок уплотнения, в котором давление и плотность газа были значительно (давление примерно в $1/\cos^2 \alpha$ раз) меньше, чем в прямом скачке [118, 119]. В результате интенсивность вторичного пучка была ничтожно мала по сравнению с интенсивностью укороченного первичного пучка [154]. Отметим, что при больших углах падения ($\alpha \geq 75^\circ$), когда выполнялось условие $1/\cos \alpha \approx M_{\text{in}}$ (M_{in} — число Маха в исходном пучке), скачок уплотнения перед поверхностью не формировался [117–119], и падающий импульс не укорачивался.

5.3. Зависимость длительности укороченного пучка от давления газа над соплом и диаметра отверстия в подложке

В экспериментах [153, 154] было установлено, что чем выше интенсивность падающего молекулярного пучка и меньше диаметр отверстия, тем сильнее укорачивается пучок. При интенсивности падающего пучка $I_{\text{in}} \geq 10^{21} - 10^{22}$ мол. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($N_{\text{in}} \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) длитель-

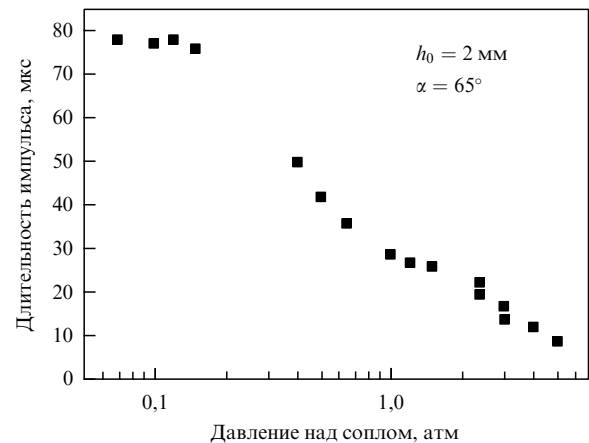


Рис. 14. Зависимость длительности импульса молекулярного пучка H_2 , проходящего через отверстие диаметром 2 мм в пластинке, от давления газа над соплом. Условия такие же, как на рис. 12.

ность проходящего через отверстие диаметром 2 мм импульса молекулярного пучка составляла от 10 до 15 мкс. На рисунке 14 показана зависимость длительности импульса молекулярного пучка H_2 от давления газа над соплом. Угол падения пучка на пластинку составлял $\alpha \approx 65^\circ$. Длительность падающего пучка была ≈ 78 мкс. Видно, что при давлении газа над соплом $p \leq 0,15$ атм импульс не укорачивается, а при давлении 4–5 атм длительность проходящего импульса составляет от 10 до 12 мкс.

В таблице 3 приведены результаты измерений [152, 153] интенсивности, длительности и средней скорости молекулярных пучков, а также разброса скоростей молекул в пучках, которые были получены при прохождении молекулярного пучка ($p(\text{SF}_6)/p(\text{He}) = 1/10$) через отверстия разного диаметра. Расстояние от сопла до поверхности было 68 мм. В этих экспериментах установлено, что с уменьшением диаметра отверстия, через которое проходит пучок, его длительность существенно уменьшается. Одновременно увеличивается средняя скорость молекулярного пучка и разброс скоростей молекул в нем. Уменьшение длительности импульса с уменьшением диаметра отверстия, через которое проходит пучок, связано с тем, что с уменьшением площади отверстия

Таблица 3. Результаты измерений по укорочению импульса молекулярного пучка $\text{SF}_6/\text{He} = p(\text{SF}_6)/p(\text{He}) = 1/10$

Диаметр отверстия, мм	Параметры молекулярных пучков				
	Длительность импульса, мкс	Интенсивность, отн. ед.	Скорость пучка, v , м s^{-1}	Разброс скоростей молекул в пучке, м s^{-1}	$v/\Delta v$
Невозмущенный пучок	78	100	980	105	9,3
4	68	60	1005	120	8,4
3	59	40	1040	150	6,8
2,5	51	22	1070	180	5,9
2	23	9	1095	240	4,6

сокращается время формирования скачка уплотнения перед поверхностью. Увеличение средней скорости является следствием того, что по мере укорочения импульса через отверстие проходит все более высокоскоростная часть исходного молекулярного пучка. Увеличение разброса скоростей связано с возрастающим влиянием рассеяния пучка на молекулах, отраженных от поверхности и стенок отверстия. В укороченном пучке разброс скоростей был в 1,5–2 раза больше, чем в падающем пучке. Вместе с тем, было установлено, что в укороченном пучке газ был также довольно холодным, (числа Маха составляли $M \approx v/\Delta v \approx 5-8$) [153, 154].

Отметим, что согласно соотношению (12) в случае молекул с малым показателем γ перед поверхностью формируется довольно плотный скачок уплотнения [126, 127] (например, в случае SF_6 $\gamma \approx 1,1$ при $T \approx 300$ К [150] и $\rho_{\text{sh}}/\rho_{\text{in}} \approx 21$), который значительно укорачивает исходный импульс, но одновременно является источником интенсивного вторичного пучка. В случае же молекул с большим значением показателя γ (например, He ($\gamma \approx 1,66$ [150]) и H_2 ($\gamma \approx 1,4$ [150])) предельное увеличение плотности газа в скачке уплотнения значительно меньше ($\rho_{\text{sh}}/\rho_{\text{in}} \approx 4$ и 6 соответственно). В этом случае перед поверхностью формируется скачок уплотнения умеренной плотности. Поэтому интенсивность вторичного пучка существенно меньше, чем в случае с SF_6 .

Отношение концентраций молекул в скачке уплотнения N_{sh} и в исходном (первичном) пучке N_{in} будем считать, как и выше, равным отношению протяженности падающего пучка Δx_{b} к ширине фронта скачка уплотнения Δx_{sh} , т.е. $N_{\text{sh}}/N_{\text{in}} \approx \Delta x_{\text{b}}/\Delta x_{\text{sh}}$. В случае SF_6 $\Delta x_{\text{b}} \approx 4,6$ см, $\Delta x_{\text{sh}} \approx 3$ мм [156, 157]. Поэтому $N_{\text{sh}} \approx 15 N_{\text{in}}$. Например, при давлении SF_6 над соплом 1 атм число молекул, истекающих из сопла за один импульс, составляло $N_{\text{b}} \approx 3,5 \times 10^{16}$ [157]. Объем первичного пучка по оценкам [156, 157] составлял $V_{\text{b}} \approx 14$ см³. Следовательно, $N_{\text{in}} \approx 2,5 \times 10^{15}$ см⁻³ и $N_{\text{sh}} \approx 3,8 \times 10^{16}$ см⁻³.

5.4. Оценки по рассеянию пучка в скачке уплотнения

Следуя [153, 154], сделаем оценки, связанные с ослаблением пучка за счет рассеяния в скачке уплотнения. Проведем их на примере молекулярного пучка SF_6 , поскольку его параметры нами были довольно детально исследованы [156, 157]. В оценках мы используем выражение для интенсивности проходящего через скачок уплотнения молекулярного пучка в виде:

$$I_{\text{sh}}(t) = I_{\text{in}}(t) \exp[-\sigma N_{\text{sh}}(t) \Delta x_{\text{sh}}(t)]. \quad (16)$$

Здесь $I_{\text{in}}(t)$ — интенсивность падающего пучка, σ — сечение взаимодействия молекул SF_6 , $N_{\text{sh}}(t)$ — концентрация молекул в скачке уплотнения, $\Delta x_{\text{sh}}(t)$ — протяженность (толщина) скачка уплотнения перед поверхностью. Заметим сразу, что соотношение (16) применимо только в условиях низкого давления газа и однократных столкновений, что в нашем случае имеет место лишь на первоначальной стадии формирования скачка уплотнения. Вместе с тем, для грубой оценки интенсивности пучка, при которой происходит практически полное его рассеяние в скачке уплотнения, это соотношение, вероятно, можно использовать. При давлении SF_6 над соплом 1 атм концентрация молекул в скачке уплотнения, как показано в разделе 5.3, $N_{\text{sh}} \approx 3,8 \times 10^{16}$ см⁻³, а

$\Delta x_{\text{sh}} \approx 3$ мм [156, 157]. Если принять, что сечение взаимодействия SF_6 равно газокинетическому сечению молекулы ($\sigma \approx 2,4 \times 10^{-15}$ см² [158]), то в рассматриваемых условиях показатель экспоненты в соотношении (16) будет равен $\sigma N_{\text{sh}} \Delta x_{\text{sh}} \approx 28$. Следовательно, молекулярный пучок SF_6 такой интенсивности практически полностью рассеется в скачке уплотнения. Через формируемый пучком скачок уплотнения может пройти только самая передняя часть импульса, в которой интенсивность более чем на порядок меньше рассмотренной интенсивности, а величина показателя экспоненты еще не превышает одной-нескольких единиц. Именно прохождение передней части импульса и наблюдалось нами в экспериментах. Отметим, что интенсивность исходного молекулярного пучка SF_6 в рассмотренном случае составляла $I_{\text{in}} \geq 7 \times 10^{21}$ мол. ср⁻¹ с⁻¹. Интенсивности молекулярных пучков H_2 и He при одинаковых с SF_6 давлениях газа над соплом были примерно на порядок выше. Поэтому, хотя полученные нами в работах [153, 154] укороченные пучки были на порядок или даже больше менее интенсивными, чем исходные, они все же имели довольно высокую интенсивность. Таким образом, в рассмотренных работах [152–154] показано, что путем формирования скачка уплотнения перед поверхностью можно управлять длительностью импульсов интенсивных молекулярных пучков и получать импульсы малой протяженности.

6. Формирование интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков

В разделе 5 было отмечено, что когда при взаимодействии интенсивного пучка (или потока) с поверхностью перед ней формируется довольно плотный скачок уплотнения, он может являться источником вторичного молекулярного пучка. Впервые генерация интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков, в которых в качестве источника использовался скачок уплотнения, наблюдалась нами в работе [155], а в работах [156, 157] были детально изучены параметры вторичных пучков. Применения указанного способа генерации вторичных молекулярных пучков будут рассмотрены в разделах 7 и 8, а в данном разделе мы рассмотрим суть метода и основные результаты по исследованию характеристик вторичных пучков.

6.1. Метод формирования вторичных молекулярных пучков

Экспериментальная установка и метод во многом напоминают таковые, описанные в разделе 5.1. Поэтому здесь мы приводим лишь то, что необходимо для понимания рассматриваемого предмета. Суть метода состоит в следующем (рис. 15). Интенсивный ($\geq 10^{21}$ мол. ср⁻¹ с⁻¹) широкоапертурный (расходимость $\omega \approx 0,05$ ср) молекулярный пучок (или поток) падал на твердую поверхность — подложку с отверстием в центре. Использовалась шлифованная подложка из дюралюминия толщиной 7,5 мм, которая располагалась на расстоянии $x = 60$ мм от сопла. Отверстие имело вид расходящегося конуса с входным диаметром $d_{\text{in}} = 2$ мм и выходным — $d_{\text{out}} = 5$ мм. Стенки отверстия были отполированы.

Когда первичный пучок падал на подложку, перед ней формировался скачок уплотнения, в котором плотность,

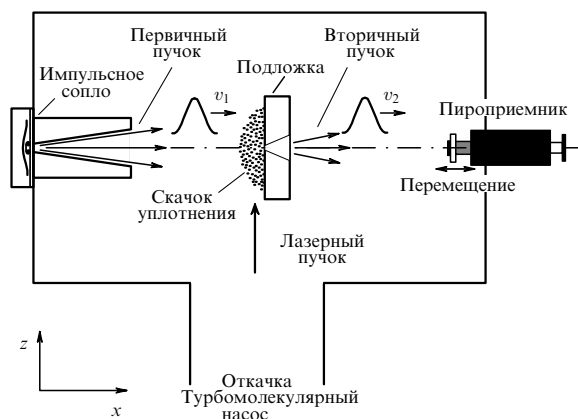


Рис. 15. Схема эксперимента. Формирование вторичного молекулярного пучка с помощью подложки с отверстием в виде расходящегося конуса.

давление и температура газа были существенно выше, чем в падающем пучке [126, 127]. По оценкам [157], концентрация молекул SF_6 в скачке уплотнения, в зависимости от интенсивности первичного пучка, изменялась в диапазоне примерно от 10^{16} см^{-3} до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Пока перед поверхностью существовал скачок уплотнения, газ из него через отверстие в подложке истекал в высоковакуумную часть камеры, в результате чего формировался новый, вторичный импульсный молекулярный пучок, характеристики которого были отличны от характеристик первичного. Для получения вторичного молекулярного пучка использовались также (вместо подложки с конусным отверстием) полые сходящиеся усеченные конусы и сходящиеся-расходящиеся конусы типа сопла Лавала. Интенсивности вторичных молекулярных пучков, полученных с помощью конусов, были существенно (в 5–7 раз) больше интенсивностей пучков, полученных с помощью подложки [156, 157]. Когда первичный пучок взаимодействовал с конусом, скачок уплотнения формировался внутри сходящейся части конуса.

Для получения первичного пучка использовалось импульсное сопло, которое описано в разделе 5.1. Давление газа над соплом в рассматриваемых экспериментах изменялось в диапазоне от $\approx 0,1$ до 7 атм. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, изменялось приблизительно от 3×10^{15} до $1,1 \times 10^{17}$. Молекулярные пучки детектировались с помощью пирозлектрического приемника. Измерялись времяпролетные спектры молекул на различных расстояниях от источников первичного и вторичного молекулярных пучков. Из времяпролетных спектров определялись скорости пучков и разбросы скоростей молекул в пучках. Основное внимание уделялось исследованию характеристик вторичных молекулярных пучков.

6.2. Характеристики вторичных молекулярных пучков

На рисунке 16 показана временная эволюция импульса молекулярного пучка (времяпролетного спектра молекул), проходящего через полый конус, при увеличении давления газа ($p(\text{SF}_6)/p(\text{H}_2) = 1/6$) над соплом. Расстояние от сопла до перетяжки конуса 83 мм, а до детектора — 143 мм. При малом давлении газа над соплом ($\leq 0,2$ атм), когда интенсивность первичного пучка мала

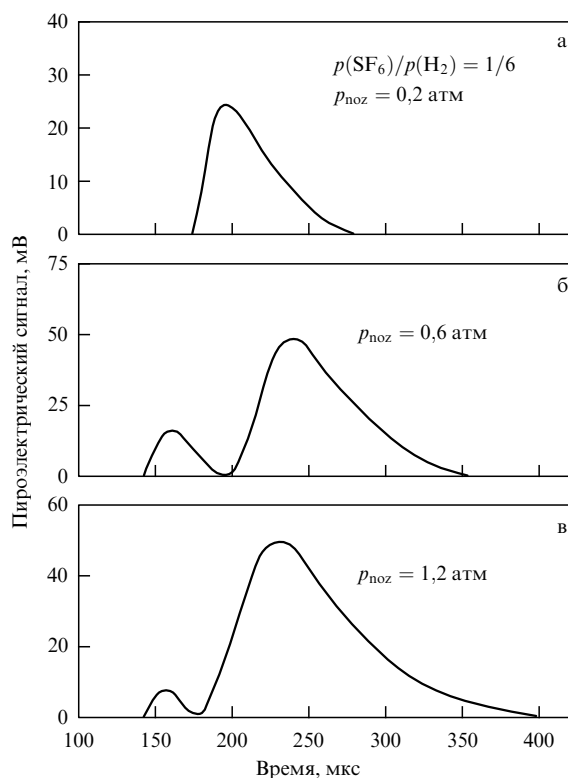


Рис. 16. Временная эволюция импульса молекулярного пучка, проходящего через полый сходящийся усеченный конус. Входной диаметр конуса $d_{\text{in}} = 11$ мм, выходной — $d_{\text{out}} = 2,8$ мм, длина $L = 32$ мм. Расстояние от сопла до перетяжки конуса $x = 83$ мм, от сопла до детектора — 143 мм. p_{noz} — суммарное давление газа над соплом.

и скачок уплотнения перед поверхностью еще не формируется [155, 156], через конус проходит только первичный молекулярный пучок (рис. 16а). С увеличением давления газа над соплом, когда в конусе (или перед поверхностью) формируется скачок уплотнения, происходит уменьшение длительности импульса первичного пучка. Одновременно появляется и начинает резко возрастать по амплитуде импульс вторичного молекулярного пучка (рис. 16б, в).

При сравнительно высокой интенсивности первичного молекулярного пучка ($\geq 10^{20}$ мол. $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) интенсивность вторичного пучка была соизмерима с интенсивностью невозмущенного первичного пучка (когда не было подложки на его пути). На рисунке 17 показаны зависимости интенсивностей невозмущенного первичного пучка (кривая 1) и вторичных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF_6 над соплом. В случае кривой 2 вторичный пучок был сформирован с помощью сходящегося конуса ($d_{\text{in}} = 11$ мм, $d_{\text{out}} = 2,8$ мм, полная длина 32 мм), а в случае 3 — с помощью сходящегося-расходящегося конуса типа сопла Лавала ($d_{\text{in}} = 14$ мм, $d_0 = 2$ мм, $d_{\text{out}} = 7$ мм, полная длина 40 мм, длина сходящейся части 30 мм). Расстояние от сопла до детектора было 143 мм, а от перетяжки конуса до детектора — 79 мм. Видно, что при давлении SF_6 над соплом $p \geq 1,0$ атм пирозлектрический сигнал, индуцированный на детекторе вторичным молекулярным пучком (кривая 3) больше сигнала от первичного пучка кривая 1. Поэтому даже с учетом примерно квадратичной зависимости пирозлектрического сигнала от расстояния между источ-

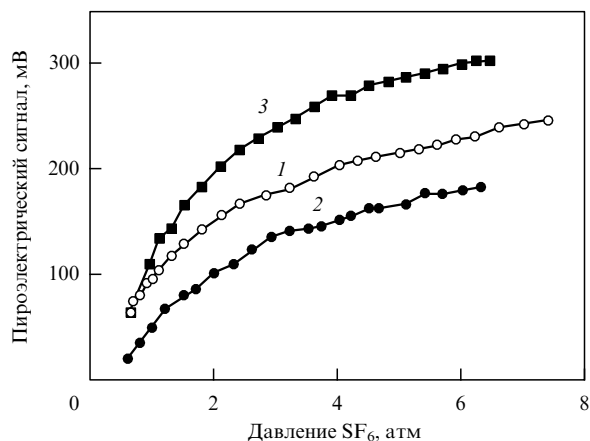


Рис. 17. Зависимости интенсивностей невозмущенного первичного молекулярного пучка (кривая 1) и вторичных молекулярных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF_6 над соплом. Вторичные пучки формировались с помощью конусов. Параметры конусов и условия эксперимента приведены в тексте.

ником пучка и детектором, интенсивность вторичного пучка, полученного с помощью сходящегося-расходящегося конуса типа сопла Лавала, сопоставима с интенсивностью первичного.

В таблице 4 приведены результаты измерений параметров первичного и вторичного молекулярных пучков [156, 157]. В экспериментах было установлено, что длительности и скорости первичного и вторичного молекулярных пучков различаются незначительно. Сильнее различаются, как и ожидалось, разбросы скоростей молекул. Во вторичном пучке разброс скоростей был на 20–40 % больше, чем в первичном пучке. Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что во вторичном пучке также имело место довольно сильное охлаждение газа (число Маха составляло $M_2 \approx v_2/\Delta v_2 \approx 5$). Таким образом, в рассмотренных работах [155–157] показано, что с помощью скачка уплотнения можно получать интенсивные вторичные импульсные молекулярные пучки с параметрами, близкими к параметрам невозмущенных (первичных) пучков.

Таблица 4. Результаты измерений параметров первичного и вторичного молекулярных пучков

Состав газа	Давление над соплом, атм	Первичный пучок			Вторичный пучок		
		v_1 , м с ⁻¹	Δv_1 , м с ⁻¹	$v_1/\Delta v_1$	v_2 , м с ⁻¹	Δv_2 , м с ⁻¹	$v_2/\Delta v_2$
SF_6	5,0	560	62	9,1	476	82	5,8
SF_6	3,0	545	88	6,2	517	133	3,9
SF_6/H_2 (1/10)	3,2	1130	97	11,6	1090	156	7,0
SF_6/He (1/10)	3,0	940	85	11,1	1000	230	4,4
SF_6/CH_4 (1/10)	3,1	870	99	8,8	835	128	6,5
CF_3I	4,6	417	53	7,9	406	57	7,1
CF_3I	2,7	410	57	7,2	380	62	6,1

7. Генерация интенсивных импульсных молекулярных пучков с кинетической энергией, управляемой мощным ИК-лазерным излучением

В разделе 1 было отмечено, что во многих экспериментах требуются интенсивные молекулярные пучки с кинетической энергией, значительно превышающей тепловую энергию молекул при комнатной температуре. Данный раздел посвящен обзору исследований по генерации интенсивных импульсных молекулярных пучков, в которых кинетической энергией молекул можно управлять мощным ИК-лазерным излучением в диапазоне примерно от 0,1–0,2 эВ до 1–3 эВ. Такие исследования были выполнены в работах [155–157]. Однако вначале мы рассмотрим кратко также другие наиболее распространенные способы получения высокоэнергетических пучков нейтральных молекул.

7.1. Методы получения

высокоэнергетических молекулярных пучков

Отметим, что указанный выше диапазон энергий труден для освоения и на сегодня нет универсального метода получения молекулярных (атомных) пучков в этом диапазоне. Существует ряд способов для получения таких пучков [72] (см. также [159, 160] и приведенные в них ссылки). Однако большинство из них довольно сложны (например, реализация оптического пробоя, радиочастотного или дугового разряда внутри сопла) и применимы только к атомам, но не к молекулам. Реализованы они были в основном с непрерывными пучками. Наиболее часто для этой цели используется метод аэродинамического ускорения [161, 162], когда исследуемые молекулы разбавляются в более легком газе-носителе (He , H_2 , ...), либо нагрев газа над соплом до высоких температур ($T_0 \approx 3000$ К), а также комбинация этих двух методов. Метод аэродинамического ускорения не слишком эффективен в случае, когда отношение масс исследуемого газа и носителя мало.

В случае нагрева сопла энергия молекул в пучке определяется температурой газа до расширения через сопло:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} k(T_0 - T), \quad (17)$$

где v — установившаяся скорость потока, m — масса молекулы, $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей, k — постоянная Больцмана и T — установившаяся температура.

В работе [163] описан эксперимент, в котором комбинацией нагрева сопла и аэродинамического ускорения атомы аргона, разбавленные в гелии, в непрерывном пучке были ускорены до нескольких электронвольт. В эксперименте, описанном в [164], были получены непрерывные пучки атомов ксенона, разбавленных в водороде ($p(\text{Xe})/p(\text{H}_2) = 0,23/100$), с кинетической энергией примерно до 30 эВ.

Нагрев импульсных сопел до высоких температур является проблематичным, поскольку используемые в них материалы (в частности, эластомеры и пластики) разрушаются при высоких ($T \geq 200$ °С) температурах [73]. В работах [165, 166] для получения ускоренных молекулярных пучков было предложено использовать

колебательное возбуждение молекул ИК-лазерным импульсом в зоне газодинамического расширения на выходе из сопла. Были получены ускоренные пучки молекул SF_6 и CF_3I с кинетической энергией $\approx 0,5$ эВ и $\approx 0,74$ эВ соответственно [160, 167]. Однако в этом подходе нельзя реализовать большие плотности энергии возбуждения из-за возникновения оптического пробоя у выходного отверстия сопла. Кроме того, этим способом эффективно можно ускорить лишь небольшую долю молекул в пучке.

Из приведенного выше рассмотрения следует, что для получения высокоэнергетических молекулярных пучков перспективной может быть реализация возможности возбуждать молекулы мощным ИК-лазерным излучением внутри самого источника импульсного пучка, т.е. до истечения газа из сопла. Именно такая возможность впервые была реализована в предложенном нами в [155, 156] методе формирования вторичного импульсного молекулярного пучка, в результате чего были получены интенсивные пучки ускоренных молекул SF_6 с кинетической энергией до $\approx 1,5$ эВ [157]. Ниже мы рассмотрим метод получения ускоренных молекулярных пучков и основные результаты, полученные в указанных работах.

7.2. Метод генерации ускоренных молекулярных пучков путем колебательного возбуждения молекул в источнике

Предложенный нами метод [155, 156] основан на формировании скачка уплотнения перед твердой поверхностью и использовании его в качестве источника вторичного пучка для получения высокоэнергетических молекул. Высокоэнергетические молекулярные пучки генерировались за счет резонансного колебательного возбуждения молекул мощным ИК-лазерным излучением в скачке уплотнения, т.е. в самом источнике вторичного молекулярного пучка. Суть метода поясняет рис. 15.

Как видно из рис. 15, реализовать возбуждение молекул в скачке уплотнения лазерным импульсом весьма просто. Когда для получения вторичных пучков использовалась схема с конусом, сходящаяся часть конуса заменялась четырехгранной полый усеченной пирамидой, изготовленной из тонких пластинок NaCl , которые прозрачны для излучения CO_2 -лазера. Это позволяло возбуждать молекулы внутри пирамиды непосредственно перед выходом из вторичного сопла. Многофотонное поглощение молекул в сильном ИК-поле [82] приводило к увеличению их внутренней (главным образом, колебательной) энергии. За счет последующего процесса колебательно-поступательной релаксации, который имел место при расширении газа в вакуум, происходила передача энергии из колебательных степеней свободы в поступательные, в результате чего молекулы ускорялись. Следовательно, процесс индуцированного ИК-лазером ускорения молекул схематически можно представить следующим образом:



где M и M^* — молекулы в основном и колебательно-возбужденном состоянии соответственно, v_0 и v_L — скорости молекул без возбуждения и при возбуждении лазерным импульсом соответственно, $nh\nu$ — энергия, поглощенная молекулой из лазерного импульса. Поскольку в условиях рассматриваемых экспериментов

концентрация молекул в скачке уплотнения перед поверхностью была довольно высокой (порядка одного-нескольких торр, см. раздел 7.4), то как процесс многофотонного возбуждения, так и V-T релаксация происходили сравнительно эффективно, приводя к существенному увеличению скорости молекул во вторичном пучке. Нагрев газа в скачке уплотнения за счет торможения (см. раздел 7.4) также приводил к увеличению скорости молекул во вторичном пучке. Для получения первичного пучка использовалось импульсное сопло, которое описано в разделе 5.1.

Колебательное возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте излучением ТЕА CO_2 -лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж. Молекулы возбуждались в скачке уплотнения непосредственно перед выходом из вторичного сопла. Лазерное излучение слегка фокусировалось в зону возбуждения линзой из NaCl с фокусным расстоянием 2 м. Лазерный пучок был направлен параллельно поверхности (перпендикулярно направлению первичного пучка). Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли примерно 10×10 мм².

Молекулярные пучки детектировались с помощью пирозлектрического приемника [110, 115], который мог перемещаться вдоль оси пучка. В экспериментах измерялись времяпролетные спектры молекул на различных расстояниях от источников первичного и вторичного пучков [110]. Из времяпролетных спектров определялись скорости пучков и разбросы скоростей молекул в пучках. Основное внимание в рассматриваемых работах нами уделялось исследованию возможности получения высокоэнергетических молекулярных пучков и изучению их характеристик.

7.3. Получение ускоренных молекул во вторичном пучке

Исследования по генерации высокоэнергетических пучков проводились с молекулярными пучками SF_6 и CF_3I как без газа-носителя, так и с газами-носителями H_2 , He и CH_4 . Было показано [156, 157], что кинетическая энергия молекул во вторичном пучке сильно возрастает с увеличением плотности энергии возбуждающего излучения лазера. Это хорошо видно на рис. 18, на котором приведены зависимости скоростей вторичных молекулярных пучков SF_6 и CF_3I от плотности энергии излучения CO_2 -лазера. Молекулы возбуждались в источнике вторичного пучка непосредственно перед выходом из сопла (внутри изготовленной из пластинок NaCl полый усеченной четырехгранной пирамиды, которая прикреплялась к передней стенке подложки с конусным отверстием). В случае молекул SF_6 лазер был настроен на частоту $938,7$ см⁻¹ (линия 10P(26) лазера), резонансную с колебанием ν_3 SF_6 (≈ 948 см⁻¹ [146]). В случае CF_3I лазер был настроен на частоту $1071,9$ см⁻¹ (линия 9R(10) лазера), резонансную с колебанием ν_1 CF_3I (≈ 1075 см⁻¹ [147]). Средние скорости молекул SF_6 и CF_3I без лазерного возбуждения были $v_0 = 460$ м с⁻¹ и 415 м с⁻¹, а при лазерном возбуждении они достигали значений соответственно $v_L \approx 1400$ м с⁻¹ и 1065 м с⁻¹.

Были изучены также зависимости кинетической энергии молекул SF_6 во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего излучения CO_2 -лазера. Результаты таких исследований необходимы для нахождения оптимальных условий для получения высокоэнергетиче-

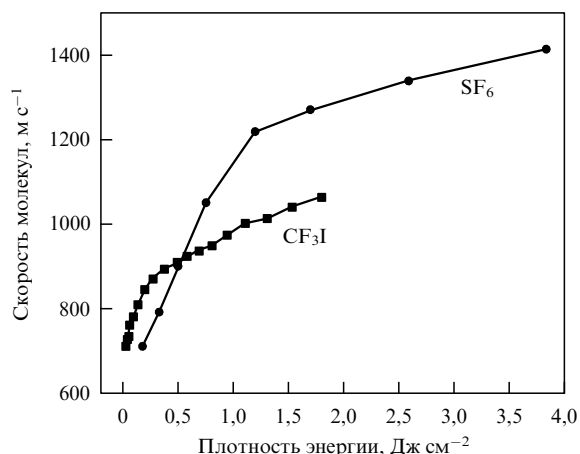


Рис. 18. Зависимости скоростей вторичных молекулярных пучков SF_6 и CF_3I от плотности энергии лазерного излучения. Молекулы SF_6 возбуждались на частоте $938,7 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(26) лазера). Давление SF_6 над соплом $p_{\text{noz}} = 5,8 \text{ атм}$. Молекулы CF_3I возбуждались на частоте $1071,9 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(10) лазера). Давление CF_3I над соплом $p_{\text{noz}} = 4,6 \text{ атм}$.

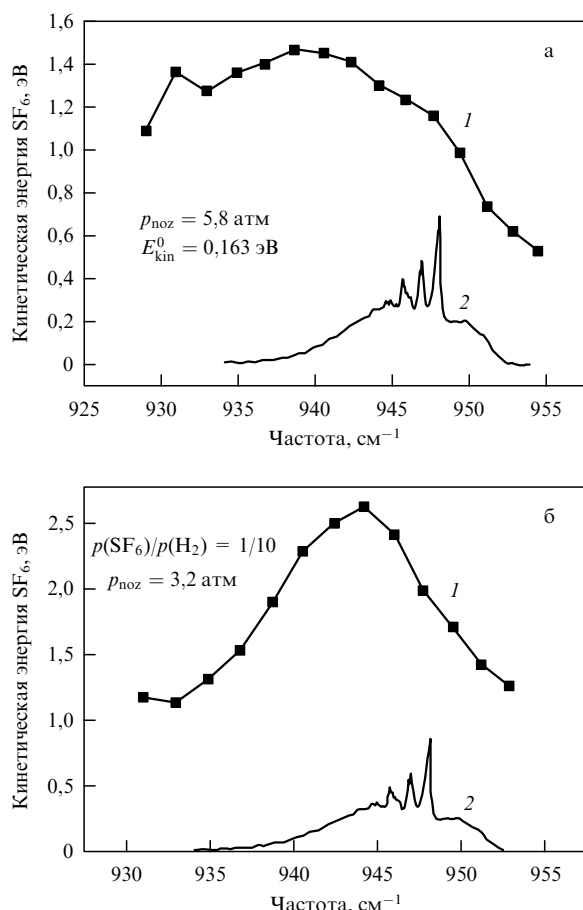


Рис. 19. Зависимости кинетической энергии молекул SF_6 во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего лазерного излучения: (а) молекулярный пучок SF_6 без носителя, E_{kin}^0 — средняя кинетическая энергия молекул без лазерного возбуждения; (б) молекулярный пучок SF_6 в смеси с He . Для сравнения на рисунках приведен (кривая 2) спектр линейного поглощения колебания ν_3 SF_6 при $T \approx 300 \text{ К}$, взятый из работы [131].

ских молекул. Полученная зависимость показана на рис. 19а (кривая 1). Вторичный молекулярный пучок был сформирован с помощью конуса, описанного выше в этом разделе. Давление SF_6 над соплом было $5,8 \text{ атм}$. Плотность энергии лазерного излучения составляла $3,9 \text{ Дж см}^{-2}$. Средняя кинетическая энергия молекул без лазерного возбуждения была $E_{\text{kin}}^0 \approx 0,163 \text{ эВ}$. Для сравнения на рис. 19а, б приведен спектр (кривая 2) линейного поглощения колебания ν_3 SF_6 при $T \approx 300 \text{ К}$, взятый из работы [131]. Полученная нами спектральная зависимость довольно широкая. Вероятно, это связано со сравнительно большим давлением и довольно высокой колебательной и вращательной температурой SF_6 в скачке уплотнения (см. раздел 7.4). Максимальное ускорение наблюдается в случае возбуждения молекул в области 940 см^{-1} (на линиях 10P(22)–10P(26) лазера). Именно в этой области максимальна поглощенная молекулами SF_6 энергия из ИК-лазерного поля в столкновительных условиях возбуждения [82, 168]. Отметим, что небольшой максимум в области 931 см^{-1} , вероятно, связан с возбуждением колебания ν_3 молекул $^{34}\text{SF}_6$ ($\approx 930,5 \text{ см}^{-1}$ [148]). Содержание $^{34}\text{SF}_6$ в природной смеси SF_6 , которая использовалась в экспериментах, составляет $\approx 4,2\%$. Аналогичная зависимость (кривая 1), полученная с молекулярным пучком SF_6/He ($p(\text{SF}_6)/p(\text{He}) = 1/10$), показана на рис. 19б. Видно, что эта спектральная зависимость имеет значительно меньшую ширину. Это связано с довольно быстрой колебательно-поступательной релаксацией SF_6 в газе-носителе H_2 (см. раздел 7.5). Колебательная температура SF_6 в скачке уплотнения при этом значительно меньше, чем в случае возбуждения SF_6 без носителя. Спектр многофотонного ИК-поглощения молекул по ширине уже и смещен в область спектра линейного поглощения [82, 168]. В результате имеет место также сужение спектральной зависимости ускорения молекул.

Нами исследовалась также зависимость кинетической энергии молекул CF_3I во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего излучения лазера. Молекулярный пучок формировался так же, как описано выше в этом разделе. При давлении CF_3I над соплом $5,8 \text{ атм}$ и плотности энергии лазерного излучения $1,3 \text{ Дж см}^{-2}$ максимальное ускорение наблюдалось при возбуждении молекул на линиях 9R(8)–9R(14) лазера (в области $1070\text{--}1075 \text{ см}^{-1}$). Именно на этих линиях наблюдалось ранее максимальное поглощение ИК-лазерного излучения молекулами CF_3I [169].

В таблице 5 приведены результаты по ускорению SF_6 и CF_3I во вторичном молекулярном пучке [157]. Нами были получены молекулярные пучки SF_6 с кинетической энергией $E_{\text{kin}}^L \approx 1,5 \text{ эВ}$ без носителя и примерно до $2,5\text{--}2,7 \text{ эВ}$ с газами-носителями (He , CH_4 и H_2), а также молекулярные пучки CF_3I с кинетической энергией $E_{\text{kin}}^L \approx 1,2 \text{ эВ}$. Эти величины существенно превышают аналогичные данные, полученные в [160, 167].

7.4. Оценки концентрации и температуры SF_6 в скачке уплотнения

Рассмотрим теперь кратко параметры SF_6 в прямом скачке уплотнения в условиях данных экспериментов. В скачке уплотнения, формирующемся внутри конуса, концентрация SF_6 , вероятно, была выше, чем в скачке перед поверхностью. Проведем вначале оценки, используя соотношение (13). Отношение концентраций молекул

Таблица 5. Результаты экспериментов по ускорению SF₆ и CF₃I во вторичном молекулярном пучке

Состав газа	Давление над соплом, атм	Линия CO ₂ -лазера	Плотность энергии, Дж см ⁻²	Средняя скорость молекул в пучке, м с ⁻¹		Кинетическая энергия молекул, эВ	
				<i>v</i> ₀	<i>v</i> _L	<i>E</i> _{kin} ⁰	<i>E</i> _{kin} ^L
SF ₆	6,2	10P(26)	3,7	460	1400	0,163	1,5
SF ₆	3,0	10P(20)	3,7	474	1265	0,173	1,23
SF ₆ /H ₂ (1/10)	3,1	10P(20)	3,5	1176	1875	1,06	2,7
SF ₆ /He (1/10)	6,0	10P(20)	3,7	1050	1810	0,85	2,5
SF ₆ /CH ₄ (1/10)	5,0	10P(24)	3,7	1020	1835	0,8	2,6
CF ₃ I	4,6	9R(10)	1,8	417	1065	0,18	1,2
CF ₃ I	5,3	9R(12)	1,7	420	1050	0,182	1,17

SF₆ в скачке уплотнения N₂ и в падающем (первичном) пучке N₁ согласно соотношению (13) $N_2/N_1 \approx \Delta x_b/\Delta x_{sh}$. В нашем случае $\Delta x_b \approx 4,8$ см, $\Delta x_{sh} \approx 3$ мм [156, 157]. Поэтому $N_2 \approx 16N_1$. Например, при давлении SF₆ над соплом 3 атм число молекул, истекающих из сопла за один импульс, составляло $N_b \approx 9 \times 10^{16}$ [157]. Объем первичного пучка по оценкам [157] составлял $V_b \approx 15$ см³. Следовательно, $N_1 \approx 6 \times 10^{15}$ см⁻³ и $N_2 \approx 9,6 \times 10^{16}$ см⁻³.

Поскольку в рассматриваемых экспериментах использовался импульсный пучок, имеющий небольшую расходимость ($\approx 0,05$ ср, см. раздел 7.2), для оценки максимальной величины N_2 можно воспользоваться соотношением для давления p_2 в скачке уплотнения ($N_2 = p_2/kT_2$). Давление p_2 можно оценить из соотношения:

$$mv_1 N_1 = p_2 S_b \Delta \tau_b, \quad (19)$$

где $mv_1 N_1$ — количество движения молекул в падающем на поверхность пучке, S_b — поперечное сечение пучка на поверхности и $\Delta \tau_b$ — длительность пучка. Подставив соответствующие значения для молекулярного пучка SF₆ ($m = 146 \times 1,67 \times 10^{-24}$ г, $v_1 \approx 4,8 \times 10^4$ см с⁻¹, $N_b \approx 9 \times 10^{16}$, $S_b \approx 3$ см², $\Delta \tau_b \approx 10^{-4}$ с, $T_2 \approx 600$ К, см. ниже), мы получим $p_2 \approx 38$ мбар ($\approx 28,6$ торр) и $N_{2max} \approx 5 \times 10^{17}$ см⁻³.

Увеличение температуры газа в скачке уплотнения за счет торможения ΔT можно оценить из закона сохранения энергии для молекул SF₆ в падающем пучке и скачке уплотнения [157]. Если принять, что колебательные степени свободы SF₆ в скачке уплотнения не успевали разогреться, то ΔT можно оценить из соотношения (15). Подставив соответствующие значения для пучка SF₆, получим $\Delta T \approx 635$ К. Однако, несмотря на сравнительно медленность колебательно-поступательной релаксации SF₆ ($\rho\tau_{V-T} \approx 150$ мкс торр [121]), при давлении газа в скачке уплотнения несколько торр колебательные степени свободы молекулы, по крайней мере частично, также разогревались. Поэтому ΔT , вероятно, меньше полученного значения. Поскольку поступательная и вращательная температуры SF₆ в падающем пучке

$T_{1,tr} \approx T_{1,rot} \leq 40$ К [115], то в скачке уплотнения — $T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \leq 675$ К. Колебательная температура SF₆ в падающем пучке была $T_{1,vib} \leq 150$ К [115]. В скачке уплотнения она, вероятно, превышала это значение.

7.5. Оценка доли поглощенной энергии, реализуемой на ускорение

Используя литературные данные по измерению энергии, поглощенной молекулами SF₆ из ИК-поля лазерного импульса, и полученные нами результаты по ускорению SF₆, можно оценить долю поглощенной энергии, которая реализуется на ускорение молекул. Как отмечено выше, давление SF₆ в формирующемся скачке уплотнения составляет примерно от одного до нескольких торр. При таком давлении все молекулы в облучаемом лазерным излучением объеме газа участвуют в поглощении [82, 168], т.е. доля возбужденных молекул равна единице. Число поглощенных на одну молекулу квантов в случае возбуждения SF₆, например, на линии 10P(16) лазера при плотности энергии $\approx 3,5-4$ Дж см⁻² составляет $\langle n \rangle \approx 25$ [115, 168]. Поэтому поглощенная в среднем на одну молекулу SF₆ энергия равна $E_{ab} = \langle n \rangle hv \approx 2,94$ эВ ($hv = 0,1176$ эВ — энергия лазерного кванта на линии 10P(16)). Кинетическая же энергия ускоренных молекул SF₆ при возбуждении на линии 10P(16) составляет $E_{kin}^L \approx 1,3$ эВ (рис. 19а). Следовательно, на ускорение молекул реализуется примерно 45 % поглощенной энергии.

Отметим, что часть поглощенной энергии теряется при столкновениях молекул со стенками сопла, часть идет на разогрев газа в самом скачке уплотнения, а часть, вероятно, остается во внутренних степенях свободы, главным образом в виде колебательного возбуждения. Поступательные и вращательные степени свободы SF₆ успевают охладиться при расширении до $T \leq 50$ К, что следует из результатов, приведенных в табл. 5. В то же время, в колебательных степенях свободы, вероятно, остается значительная часть поглощенной энергии. Это связано с тем, что процесс колебательно-поступательной релаксации для молекул SF₆ (а также для CF₃I) довольно медленный ($\rho\tau_{V-T} \approx 150$ мкс торр для SF₆ [121] и $\rho\tau_{V-T} \approx 350 \pm 100$ мкс торр для CF₃I [122]). Следует отметить, однако, что в сильном ИК-поле при высоких уровнях колебательного возбуждения молекул этот процесс значительно ускоряется [170]. Процесс V-T релаксации SF₆ происходит быстрее также в некоторых газах, например, H₂, He, CH₄ ($\rho\tau_{V-T} \approx 9,3$ мкс торр в H₂, $\rho\tau_{V-T} \approx 41$ мкс торр в He и $\rho\tau_{V-T} \approx 30$ мкс торр в CH₄ [121]). При использовании этих газов в качестве носителей колебательно-поступательная релаксация SF₆ происходит более эффективно, чем в собственном газе, в результате чего имеет место также более эффективное ускорение молекул во вторичном пучке (см. табл. 5).

7.6. Получение ускоренных радикалов во вторичном пучке

Возможность получения ускоренных радикалов во вторичном пучке исследовалась нами при диссоциации молекул CF₃I [157]. На рисунке 20 показан времяпролетный спектр радикалов CF₃, а также ускоренных и неускоренных молекул CF₃I. Вторичный молекулярный пучок формировался с помощью подложки с конусным отверстием, к которой прикреплялась полая четырех-

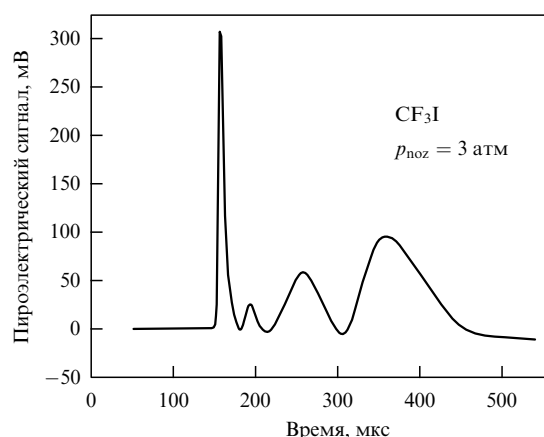


Рис. 20. Осциллограмма, показывающая времяпролетные спектры радикалов CF_3 (второй пик), а также ускоренных и неускоренных молекул CF_3I (третий и четвертый пики, соответственно) во вторичном молекулярном пучке. Первый пик индуцирован на детекторе рассеянным излучением возбуждающего лазерного импульса.

гранная пирамида, изготовленная из пластинок NaCl . Давление CF_3I над соплом было 3 атм. При падении первичного пучка на пирамиду внутри нее формировался скачок уплотнения. Молекулы CF_3I в скачке уплотнения возбуждались на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линия $9\text{R}(12)$ лазера), резонансной с колебанием ν_1 CF_3I [147]. Эта частота совпадает с максимумом спектральной зависимости выхода многофотонной ИК-диссоциации CF_3I в газодинамически охлажденном потоке [83]. Плотность энергии возбуждающего излучения была 3 Дж см^{-2} . При такой плотности энергии выход диссоциации CF_3I составляет более 80 % [169, 171].

Чтобы зарегистрировать времяпролетный спектр радикала CF_3 , молекулы возбуждались в самый начальный момент формирования скачка уплотнения. При больших временах задержки между импульсом первичного молекулярного пучка и лазерным импульсом времяпролетные спектры радикалов CF_3 и ускоренных молекул CF_3I накладывались друг на друга, в результате чего используемым нами методом детектирования времяпролетных спектров невозможно было обнаружить радикалы CF_3 . Следует отметить, что продуктами многофотонной ИК-диссоциации CF_3I являются лишь радикалы CF_3 и атомы йода. Поэтому в данном конкретном случае из-за довольно большой разницы в значениях масс радикала CF_3 и молекулы CF_3I и атома йода нам удалось зарегистрировать времяпролетный спектр радикалов CF_3 . Вероятно, этому способствовало также то обстоятельство, что образующиеся при диссоциации молекул атомы йода сорбировались на стенках сопла при столкновении с ними. Нами была измерена скорость радикалов CF_3 и разброс их скоростей во вторичном пучке. Эти величины составили соответственно $v_2 \approx 800 \text{ м с}^{-1}$ и $\Delta v_2 \approx 120 \text{ м с}^{-1}$ (значение числа Маха составляло $M_2 \approx v_2/\Delta v_2 \approx 6$). Таким образом, в этих экспериментах нами был получен интенсивный пучок охлажденных радикалов CF_3 с кинетической энергией $E_{\text{kin}} \approx 0,25 \text{ эВ}$. Ускорение радикалов CF_3 во вторичном пучке происходило за счет увеличения температуры газа из-за торможения, а также колебательно-поступательной релаксации возбужденных молекул, которые не диссоциировали из-за недостатка энергии.

Радикалы CF_3 с большей кинетической энергией можно получить путем ИК- или УФ-диссоциации ускоренных во вторичном пучке молекул CF_3I . Например, при ИК-диссоциации ускоренных до $E_{\text{kin}}^L \approx 1,2 \text{ эВ}$ молекул CF_3I можно получить радикалы CF_3 с кинетической энергией $E_{\text{kin}} \geq 0,42 \text{ эВ}$. При диссоциации молекул SF_6 , ускоренных во вторичном пучке до $E_{\text{kin}}^L \approx 1,5 \text{ эВ}$, можно получить ускоренные радикалы SF_5 с $E_{\text{kin}} \geq 1,23 \text{ эВ}$. И так, в рассмотренных работах [155–157] установлено, что путем ИК-многофотонного возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачка уплотнения можно получать интенсивные импульсные молекулярные пучки с управляемой кинетической энергией, а также пучки ускоренных холодных радикалов.

8. Генерация интенсивных импульсных молекулярных пучков с низкой кинетической энергией

В данном разделе мы рассмотрим результаты работ [172–174] по генерации интенсивных низкоэнергетических молекулярных пучков. Из соотношения (17) следует, что при комнатной температуре газа в источнике кинетическая энергия молекул в пучке в зависимости от величины показателя γ составляет примерно от 50–60 мэВ (для одноатомного газа) до 150–200 мэВ (для газа многоатомных молекул). Для получения низкоэнергетических молекулярных пучков необходимо охлаждать газ в источнике. Однако охлаждение импульсных источников молекулярных пучков до низких температур (как и нагрев) является проблематичным, поскольку используемые в них материалы (в частности, эластомеры и пластики) теряют свои упругие и пластические свойства и становятся хрупкими. Кроме того, с понижением температуры уменьшается давление газа, вследствие чего становится трудно формировать газодинамически охлажденные струи.

Молекулярные пучки низкой кинетической энергии ($\leq 50 \text{ мэВ}$) обычно получают с помощью эффузионных источников, работающих как при комнатной температуре, так и с охлаждением газа в них до температуры жидкого азота, а в случае получения пучков He — до температуры жидкого гелия [74, 175]. Кинетическая энергия молекул в эффузионном пучке определяется температурой газа в источнике ($E_{\text{kin}} \approx kT_0$). Однако интенсивности получаемых таким способом молекулярных пучков сравнительно малы ($\leq 10^{16} - 10^{17} \text{ мол. ср}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [74]. К тому же при этом велик разброс скоростей молекул в пучке. Поэтому возникает необходимость выделять моноэнергетические молекулы, что приводит к дополнительно уменьшению интенсивности пучка.

Вместе с тем, во многих экспериментах с молекулярными пучками именно интенсивность пучка является определяющим фактором [8, 72–74]. Поэтому разработка методов получения интенсивных пучков низкоэнергетических молекул является весьма актуальной задачей. В работе [172] нами был предложен сравнительно простой метод генерации таких пучков и получены первые результаты. В последующих работах [173, 174] было проведено детальное исследование процесса генерации интенсивных низкоэнергетических молекулярных пучков с управляемой кинетической энергией в диапазоне примерно от одного до нескольких десятков миллиэлектронвольт. Ниже мы рассмотрим метод полу-

чения интенсивных низкоэнергетических молекулярных пучков и полученные с помощью него результаты.

8.1. Экспериментальная установка и метод

В предложенном методе для получения низкоэнергетических импульсных молекулярных пучков используется скачок уплотнения [117–119], который формируется при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного пучка (или потока) с твердой поверхностью. Суть метода состоит в следующем [172]. В экспериментах интенсивный ($\geq 10^{21}$ мол. $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1}$) широкоапертурный (расходимость $\omega \approx 0,05$ ср) импульсный молекулярный пучок падал на охлаждаемое жидким азотом медный хладопровод и прикрепленную к нему многоканальную пластинку. Пластика была изготовлена из дюралюминия, ее толщина равнялась $L = 4$ мм, диаметр каналов в ней $d_0 = 0,5$ мм. Каналы расположены по схеме плотной упаковки. Расстояние между центрами отверстий $0,75$ мм. В хладопроводе имелось отверстие, выполненное в виде сходящегося конуса. Оно располагалось на оси пучка непосредственно перед многоканальной пластинкой. Диаметры входного и выходного отверстий составляли соответственно 11 мм и 9 мм. Толщина хладопровода равнялась 8 мм. Расстояние от среза сопла до поверхности многоканальной пластинки составляло 70 мм. Чтобы исключить возможность работы пластинки в "прозрачном" режиме, она поворачивалась на небольшой угол $\alpha \geq d_0/L \approx 7^\circ$ по отношению к оси падающего пучка.

При взаимодействии интенсивного сверхзвукового молекулярного пучка с охлажденной многоканальной пластинкой перед ней, а также в каналах формировался холодный скачок уплотнения [118, 119], характерные размеры которого были порядка средней длины свободного пробега молекул λ [117, 118]. Как было показано в разделе 6, такой скачок уплотнения является удобным источником для генерации интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков [155–157]. В условиях $A_{\text{эф}} \geq d_0$ ($A_{\text{эф}}$ — эффективная средняя длина свободного пробега молекул в каналах, $A_{\text{эф}} > \lambda$ [176]) газ при прохождении через каналы успевал охлаждаться до температуры стенок (примерно до температуры жидкого азота), в результате чего из скачка уплотнения генерировался пучок низкоэнергетических молекул. Указанное условие в наших экспериментах реализовывалось практически всегда. В результате, мы имели возможность получать интенсивные газодинамически охлажденные молекулярные пучки, кинетическая энергия молекул в которых определялась, согласно соотношению (17), температурой газа в скачке уплотнения (≈ 77 К). При низком же давлении газа в скачке уплотнения, когда газодинамическое истечение не могло реализоваться, имел место переход к эффузионному истечению, и поэтому средняя скорость молекул в пучках была близка к средней скорости молекул при азотной температуре. Естественно, при этом увеличивался разброс скоростей молекул в пучках.

В экспериментах использовалась установка с импульсным источником молекулярного пучка, которая описана в разделе 5.1. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, в рассматриваемых экспериментах изменялось примерно от 8×10^{15} до 2×10^{18} . Исследовалась зависимость интенсивности и скорости низко-

энергетических молекулярных пучков от интенсивности и скорости исходного пучка и от температуры газа в скачке уплотнения, а также измерялся разброс скоростей молекул (степень охлаждения газа) в обоих пучках. Как и в рассмотренных выше работах, измерения проводились с помощью времяпролетного метода, основанного на применении в качестве детектора молекулярного пучка пирозлектрического приемника, который мог перемещаться вдоль оси пучка. Измерялись времяпролетные спектры молекул на различных расстояниях от сопла. Из них определялись скорости пучков и разбросы скоростей молекул в пучках. Основное внимание в рассматриваемых экспериментах уделялось измерению параметров низкоэнергетических молекулярных пучков.

8.2. Результаты по получению низкоэнергетических пучков

Исследования проводились с молекулярными пучками H_2 , He , CH_4 , N_2 и Kr . Во всех случаях наблюдалась генерация молекулярных пучков, имеющих малые скорости. На рисунке 21 показана зависимость (кривая 1) кинетической энергии низкоэнергетического молекулярного пучка He от давления газа над соплом. Для сравнения показаны также аналогичные зависимости для вторичного пучка в случае, когда газ в скачке уплотнения не охлаждался ($T_0 \approx 300$ К) (кривая 2), и для исходного пучка (кривая 3). Видно, что с уменьшением интенсивности исходного пучка (давления газа над соплом) кинетическая энергия молекул в низкоэнергетическом пучке заметно уменьшается, приближаясь к значению средней энергии атомов He , равному $\approx 6,6$ мэВ при $T \approx 77$ К.

На рисунке 22 приведены зависимости кинетической энергии пучков He и CH_4 от температуры газа в скачке уплотнения, полученные при давлении газа над соплом 2 атм. Отметим, что в исследуемом диапазоне кинетическая энергия молекул уменьшается несколько быстрее, чем линейно, с температурой. Это связано с тем, что в условиях данных экспериментов с уменьшением температуры уменьшалось также давление газа в скачке уплотнения (в источнике низкоэнергетического пучка),

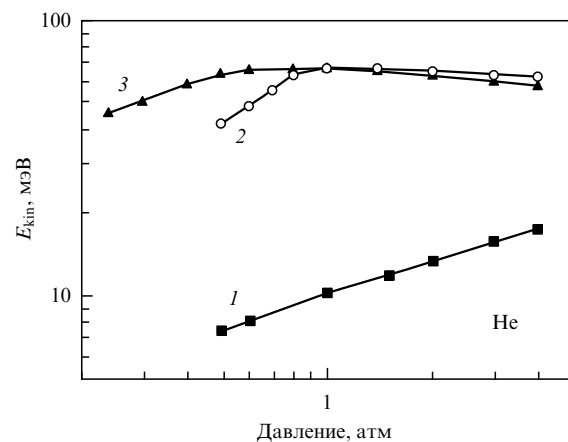


Рис. 21. Зависимость кинетической энергии E_{kin} низкоэнергетического молекулярного пучка He от давления газа над соплом (кривая 1). Кривые 2 и 3 представляют соответственно аналогичные зависимости для вторичного пучка в случае, когда газ в скачке уплотнения не охлаждался, и для исходного молекулярного пучка.

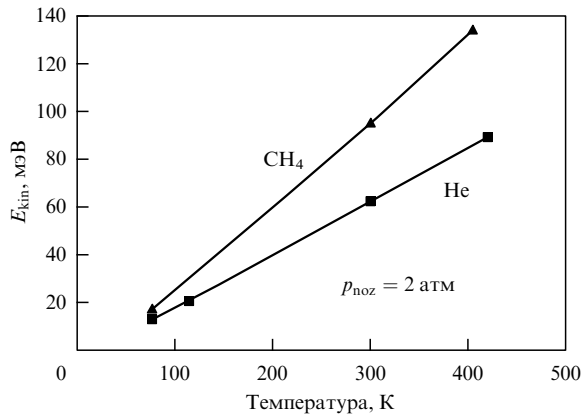


Рис. 22. Зависимости кинетической энергии E_{kin} молекулярных пучков He и CH₄ от температуры газа в скачке уплотнения.

что и приводило к дополнительному уменьшению скорости пучков.

В таблице 6 приведены результаты измерений средней скорости и энергии низкоэнергетических молекулярных пучков H₂, CH₄, N₂ и Kr. Показаны и результаты измерений разброса скоростей молекул в пучках. Для сравнения приведены также аналогичные данные для исходного пучка. В экспериментах были получены молекулярные пучки H₂ с кинетической энергией $E_{kin} \leq 6,9$ мэВ и молекулярные пучки CH₄ ($E_{kin} \leq 11,5$ мэВ), N₂ ($E_{kin} \leq 9,9$ мэВ) и Kr ($E_{kin} \leq 7,1$ мэВ). Отметим, что средняя скорость атомов Kr в пучке при этом составляла $v \approx 130$ м с⁻¹.

Нами были проведены также эксперименты с молекулярными пучками H₂/Kr и He/Kr (при соотношении давлений 1/5 в обоих случаях) [174]. При давлении газа над соплом 0,8 атм и температуре газа в скачке уплотнения ≈ 77 К скорости молекулярных пучков составляли ≈ 165 м с⁻¹, что соответствовало кинетической энергии молекул в пучках $E_{kin} \leq 0,3$ мэВ для H₂ и $E_{kin} \leq 0,6$ мэВ для He.

Исследовалась также [174] возможность генерации низкоэнергетических молекулярных пучков с помощью

Таблица 6. Результаты измерений скорости и энергии молекулярных пучков

Состав и давление газа над соплом, атм	Исходный пучок			Низкоэнергетический пучок		
	v , м с ⁻¹	E_{kin} , мэВ	$v/\Delta v$	v , м с ⁻¹	E_{kin} , мэВ	$v/\Delta v$
H ₂	1,9	2950	91,7	8,5	1050	11,6
	0,6	2620	72,4	4,2	810	6,9
CH ₄	2,0	1330	149,2	10,3	450	17,1
	0,6	1250	131,8	4,5	370	11,5
N ₂	2,2	910	122,2	9,3	355	18,6
	1,0	860	109,2	8,7	260	9,9
Kr	2,0	385	62,5	6,5	168	11,9
	1,0	360	54,7	5,4	130	7,1

охлажденного до $T \approx 77$ К сходящегося-расходящегося конуса типа сопла Лавала. Конус был изготовлен из дюралюминия. Диаметр входного отверстия $d_{in} = 13$ мм, диаметр перетяжки $d_0 = 2,5$ мм, диаметр выходного отверстия $d_{out} = 6$ мм. Полная длина конуса 30 мм, длина сходящейся части 24 мм. Отметим, что именно с помощью сходящегося-расходящегося конуса типа сопла Лавала в [155–157] были получены интенсивные вторичные пучки из формирующегося скачка уплотнения. Чтобы исключить "прозрачный" режим работы конуса, он был незначительно (на 1,5–2 мм) смещен относительно оси исходного пучка. В этих экспериментах были получены молекулярные пучки He и H₂ со средней скоростью молекул в них ≈ 640 м с⁻¹ и ≈ 1300 м с⁻¹, что соответствовало кинетической энергии молекул $\approx 8,6$ мэВ для He и $\approx 17,8$ мэВ для H₂. Интенсивности пучков были сопоставимы с интенсивностями пучков, полученных с помощью многоканальной пластинки. Однако в случае с конусом низкоэнергетические пучки генерировались при значительно меньшей интенсивности исходного молекулярного пучка (при меньшем давлении газа над соплом). Так, например, низкоэнергетические пучки He, H₂ и CH₄ генерировались при давлении газа над соплом $p \leq 0,6$ атм, $p \leq 0,4$ атм и $p \leq 0,3$ атм соответственно. Это связано с тем, что приведенное выше условие для охлаждения газа ($A_{eff} \geq d_0$) в случае с конусом выполнялось при меньшей концентрации газа в скачке уплотнения, поскольку диаметр перетяжки конуса был значительно больше диаметра каналов в пластинке. При более высоких давлениях газа над соплом это условие не выполнялось. Поэтому газ внутри конуса не успевал охлаждаться до температуры стенок. В результате генерировались пучки молекул с высокой кинетической энергией.

8.3. Оценка интенсивностей низкоэнергетических пучков

Чтобы сравнить интенсивности низкоэнергетических пучков с интенсивностями исходных молекулярных пучков, нами исследовались зависимости сигналов, индуцированных на детекторе первичными и вторичными пучками, от давления газа над соплом. На рисунке 23 показаны такие зависимости для молекулярного пучка He. Расстояние от сопла до детектора равняется 143 мм, а от многоканальной пластинки до детектора — около 73 мм. Видно, что при давлении газа над соплом $p \geq 1$ атм сигнал, индуцированный вторичным пучком в 20–30 раз меньше сигнала, индуцированного первичным пучком. Если учесть разницу в расстояниях между источниками первичного и вторичного пучков и детектором, то получим, что интенсивность вторичного молекулярного пучка He примерно на два порядка меньше интенсивности первичного пучка. Интенсивность низкоэнергетического пучка He была еще меньше, поскольку уменьшение температуры (а следовательно, и давления) газа в скачке уплотнения также приводило к уменьшению интенсивности пучка.

Интенсивности пучков определялись на основе измерений расхода газа за n импульсов сопла и геометрических размеров (протяженности и сечения) пучков (см., например, [156, 157]). Эти измерения позволяют с довольно хорошей точностью определить интенсивности пучков. Определим, например, интенсивность молекулярного пучка He, используя результаты измерений

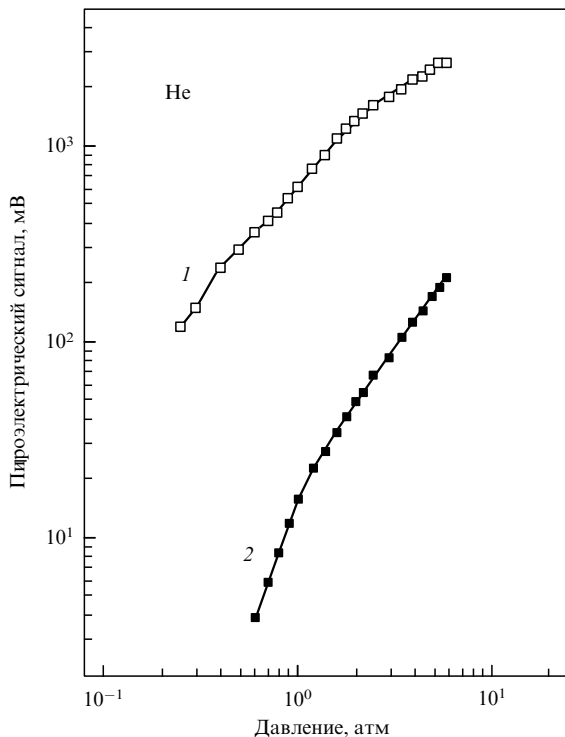


Рис. 23. Зависимости пироэлектрических сигналов, индуцированных на детекторе исходным молекулярным пучком He (кривая 1) и вторичным молекулярным пучком в случае, когда газ в скачке уплотнения не охлаждался (кривая 2), от давления газа над соплом. Расстояние от сопла до детектора $x = 143$ мм, а от многоканальной пластинки до детектора — 73 мм.

[174]. Как было установлено по расходу газа, полное число атомов He, истекающих из сопла за один импульс при давлении над соплом 2 атм, составляло $\approx 7 \times 10^{17}$. Поскольку длительность импульса исходного молекулярного пучка была ≈ 100 мкс, а его расходимость составляла $\omega \approx 0,05$ ср, то интенсивность пучка была $I_1 \approx 1,4 \times 10^{23}$ мол. $\text{ср}^{-1} \text{с}^{-1}$. Интенсивность низкоэнергетического молекулярного пучка в рассматриваемых условиях была примерно в 100–150 раз меньше, т.е. она составляла $I_2 \approx 10^{21}$ мол. $\text{ср}^{-1} \text{с}^{-1}$. Следовательно, интенсивности полученных нами низкоэнергетических молекулярных пучков были на четыре-пять порядков больше интенсивностей, характерных для "стандартных" эффузионных пучков.

Концентрация атомов гелия в исходном пучке и в скачке уплотнения была оценена на основе результатов измерений полного числа молекул в пучке и его объема. Метод подробно описан в [157]. Например, при длительности импульса ≈ 100 мкс и средней скорости пучка ≈ 1750 м с^{-1} протяженность молекулярного пучка He в пространстве составляла $\approx 17,5$ см. Поперечное сечение пучка на поверхности многоканальной пластинки было $\approx 2,4$ см² (оно определялось углом раствора конуса и расстоянием от сопла до многоканальной пластинки). Следовательно, объем пучка вблизи поверхности пластинки составлял $V_b \approx 42$ см³. Поэтому при давлении газа над соплом 2 атм концентрация атомов гелия в исходном пучке была $N_1 \approx 1,7 \times 10^{16}$ см⁻³. Концентрация атомов в скачке уплотнения N_2 была оценена из соотношения (12) для предельного значения концентрации в прямом скачке [117–119]: $N_2/N_1 \approx (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$,

$\gamma = 1,66$ [150]. Получено значение $N_2 \approx 7 \times 10^{16}$ см⁻³.

Следует отметить, что в случае генерации низкоэнергетических молекулярных пучков He и H₂ для более глубокого охлаждения газа в скачке уплотнения и получения еще более медленных пучков можно использовать жидкий гелий. Отметим также, что если использовать в качестве газа-носителя Kr или Xe, то описанным методом можно получить молекулярные пучки CO, N₂, NO, O₂ с кинетической энергией менее 1–2 мэВ. Таким образом, в рассмотренных работах [172–174] показано, что за счет формирования холодного скачка уплотнения перед твердой поверхностью можно получать низкоэнергетические молекулярные пучки высокой интенсивности. Отметим, что медленные импульсные пучки, как и импульсы небольшой длительности, имеют малую протяженность в пространстве. Это является преимуществом в ряде экспериментов по возбуждению молекул в пучках лазерным излучением. При малой протяженности пучка удается возбуждать или диссоциировать высокоинтенсивными лазерными импульсами практически все молекулы в пучке, и тем самым значительно увеличить эффективность воздействия лазерного излучения на молекулярный пучок [84, 85].

9. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока с твердой поверхностью перед ней формируется скачок уплотнения, в котором неравновесные условия являются обратными по отношению к неравновесным условиям в падающем (невозмущенном потоке). Это открывает возможность исследования селективных фотохимических процессов, индуцированных мощным ИК-лазерным излучением, в новых неравновесных условиях, а именно в условиях, когда колебательная температура молекул значительно ниже поступательной и вращательной температуры.

Изучена селективная многофотонная ИК-диссоциация молекул (SF₆ и CF₃I) в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью. Показано, что в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, имеет место значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов, по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке, без существенного уменьшения селективности процесса. В случае возбуждения молекул в скачке уплотнения имеет место большое (более чем на порядок) увеличение выхода продуктов (по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) при небольшом (на 25–30 %) уменьшении селективности процесса. Таким образом, установлено, что за счет формирования скачка уплотнения перед твердой поверхностью можно существенно увеличить эффективность селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул в импульсных газодинамически охлажденных молекулярных потоках.

Предложенный метод представляется полезным при селективной диссоциации больших многоатомных молекул, которые имеют довольно большие времена жизни (≥ 100 –200 мкс) по отношению к мономолекулярному распаду даже при уровнях колебательного возбуждения, значительно превышающих энергию диссоциации

(например, $(CF_3)_3CX$, где X — атом галогена или H [177, 178]). При больших временах жизни по отношению к распаду перевозбужденные молекулы успевают долетать до стенок камеры и релаксировать на них, не образуя продукты. За счет формирования скачка уплотнения можно реализовать столкновительную диссоциацию молекул, и тем самым увеличить выход продуктов.

В ходе проведенных исследований разработан ряд новых методов управления параметрами интенсивных импульсных молекулярных пучков (длительностью импульсов и кинетической энергией молекул в них), а также метод генерации интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков. Указанные методы основаны на использовании скачка уплотнения, который формируется перед твердой поверхностью при взаимодействии с ней интенсивного газодинамически охлажденного молекулярного пучка или потока.

С помощью предложенного метода управления длительностью импульсов интенсивных молекулярных пучков показана возможность получения пучков малой длительности (≤ 10 нс), протяженность которых в пространстве составляет примерно 1–2 см. Установлено, что управлять длительностью импульсов молекулярных пучков можно путем изменения интенсивности исходного пучка или апертуры отверстия в поверхности, через которую проходит пучок. С помощью метода формирования вторичных импульсных молекулярных пучков получены молекулярные пучки, в которых интенсивность и степень охлаждения газа сопоставимы с таковыми в невозмущенном первичном пучке. Показано, что оптимальными для получения вторичных молекулярных пучков являются сходящиеся-расходящиеся конусы типа сопла Лавала.

Разработанный метод генерации интенсивных высокоэнергетических вторичных импульсных молекулярных пучков с управляемой мощным ИК-лазерным излучением кинетической энергией позволяет получать молекулярные пучки с кинетической энергией в диапазоне примерно от 0,1–0,2 эВ до 2–3 эВ. Установлено, что управлять энергией молекул в пучке можно путем варьирования плотности энергии и/или частоты возбуждающего лазерного импульса. Показано, что путем диссоциации молекул мощным ИК-лазерным излучением во вторичном источнике или в самом пучке можно получать также ускоренные радикалы.

С помощью предложенного метода генерации низкоэнергетических молекулярных пучков получены интенсивные импульсные молекулярные пучки, в которых кинетическая энергия молекул лежит в диапазоне примерно от 1 мэВ до нескольких десятков миллиэлектронвольт. Показано, что управлять энергией молекул в пучках можно путем изменения интенсивности исходного пучка или температуры газа в скачке уплотнения. Установлено, что интенсивности полученных нами низкоэнергетических молекулярных пучков на четыре-пять порядков больше интенсивностей, характерных для "стандартных" эффузионных пучков, с помощью которых обычно получают низкоэнергетические молекулы.

В заключение отметим, что интенсивные молекулярные пучки с управляемой кинетической энергией в широком диапазоне примерно от 1 мэВ до 2–3 эВ представляют большой интерес в исследованиях по взаимодействию молекулярных пучков с поверхностью, в частности, в исследованиях по физической и химиче-

ской адсорбции молекул на поверхности. Известно, например, что вероятность адсорбции ряда молекул на поверхности некоторых металлов очень сильно зависит как от их колебательной, так и кинетической энергии [27, 62, 179]. Интересной областью применения интенсивных пучков колебательно высоковозбужденных молекул с управляемой кинетической энергией может стать, на наш взгляд, исследование процесса взаимодействия таких пучков с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями с целью реализации, например, компонентно- и/или изотопически-селективных процессов отражения молекул от поверхности (или прилипания к поверхности), покрытой конденсированными на ней молекулами. Использование в таких исследованиях низкоэнергетических пучков колебательно высоковозбужденных молекул, вероятно, позволит реализовать указанные процессы. Можно полагать, что реально существующая возможность получения интенсивных пучков колебательно высоковозбужденных молекул с управляемой кинетической энергией позволит существенно расширить область их применения.

Автор выражает благодарность В.М. Апатину, В.Н. Лохману, В.В. Нестерову и А.Н. Петину за помощь в работе. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 00-03-33003 и 03-02-17067) и частично Американским фондом CRDF (грант RC1-2206).

Список литературы

1. Рамзей Н *Молекулярные пучки* (М.: ИЛ, 1960)
2. Смит К Ф *Молекулярные пучки* (М.: Физматгиз, 1959)
3. *Исследования с молекулярными пучками* (М.: Мир, 1969)
4. Anderson J B, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 1
5. Hagen O F, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
6. *Диагностика потоков разреженного газа*. Сборник научных трудов (Под ред. С С Кутателадзе, А К Реброва) (Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО АН СССР, 1979)
7. Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки* (Отв. ред. Е П Велихов) (Л.: Наука, 1989)
8. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
9. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
10. Fluendy M A D, Lawley K P *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering* (London: Chapman and Hall, 1973)
11. Леонас В Б, в сб. *Итоги науки и техники. Сер. Физика атома и молекулы. Оптика. Магнитный резонанс* Т. 1 (М.: Изд-во ВИНТИ, 1979)
12. Bernstein R B *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques* (Hinshelwood Lectures, 1980) (New York: Oxford Univ. Press, 1982)
13. Gonzalez Urena A *Adv. Chem. Phys.* **66** 213 (1987)
14. Русин Л Д, в сб. *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ* Т. 18 (М.: Изд-во ВИНТИ, 1988) с. 109
15. Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
16. Holloway S "Reaction Dynamics at Surfaces", in *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis* (NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 398, Eds R W Joyner, R A van Santen) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993)
17. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1566 (1995)
18. Bacic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
19. Zewail A H *J. Phys. Chem.* **100** 12701 (1996)

20. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
21. Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
22. Zare R N *Science* **279** 1875 (1998)
23. Diau E W-G et al. *Science* **279** 847 (1998)
24. Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
25. Lezius M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 261 (1998)
26. Gruebele M *Adv. Chem. Phys.* **114** 193 (2000)
27. Sitz G O *Rep. Prog. Phys.* **65** 1165 (2002)
28. Levy D H, Wharton L, Smalley R E, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 11 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 1
29. Levy D H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** 197 (1980)
30. Amirav A, Even U, Jortner J *Chem. Phys.* **51** 31 (1980)
31. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
32. Hefter U, Bergmann K, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
33. Ionov S I et al. *Appl. Phys. B* **47** 229 (1988)
34. Lehmann K K, Scoles G *Science* **279** 2065 (1988)
35. Kuritsyn Yu A et al. *Chem. Phys.* **122** 97 (1988)
36. Bagratashvili V N, Ionov S I, Makarov G N, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989)
37. Hepburn J W, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
38. Demtredre W, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
39. Lehmann K K, Scoles G, Pate B H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 241 (1994)
40. Bergmann K, Theuer H, Shore B W *Rev. Mod. Phys.* **70** 1003 (1998)
41. Harms J et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5124 (1999)
42. Callegari A et al. *J. Chem. Phys.* **113** 10535 (2000)
43. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
44. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
45. Miller R E, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
46. Raz T, Levine R D *Chem. Phys.* **213** 263 (1996)
47. Амдур И, Джордан Дж, в кн. *Исследования с молекулярными пучками* (М.: Мир, 1969)
48. Гершбах Д Р, в кн. *Исследования с молекулярными пучками* (М.: Мир, 1969)
49. Buck U, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
50. Polanyi J C *Science* **236** 680 (1987)
51. Lee Y T, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
52. Родионов И Д и др. *Хим. физ.* **15** (2) 40 (1996)
53. Dagdigian P J, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
54. Auerbach D J, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
55. Houston P L *J. Phys. Chem.* **100** 12757 (1996)
56. Gerber R B, Amirav A *J. Phys. Chem.* **90** 4483 (1986)
57. Rettner C T, Michelsen H A, Auerbach D J *Chem. Phys.* **175** 157 (1993)
58. Rettner C T et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13021 (1996)
59. Comsa G, Poelsema B, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
60. Saalfrank P, Pamonov G K *J. Chem. Phys.* **107** 10723 (1997)
61. Cheng H-P *J. Chem. Phys.* **111** 7583 (1999)
62. Juurlink L B F, Smith R R, Utz A L *J. Phys. Chem. B* **104** 3327 (2000)
63. Hodgson A *Prog. Surf. Sci.* **63** 1 (2000)
64. Felker P M, Zewail A H *Adv. Chem. Phys.* **70** 265 (1988)
65. Quack M *J. Mol. Struct.* **292** 171 (1993)
66. Gerber R B, McCoy A B, Garcia-Vela A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 275 (1994)
67. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
68. Bingemann D et al. *J. Chem. Phys.* **107** 661 (1997)
69. Gaspard P, Burghardt I *Adv. Chem. Phys.* **101** 491 (1997)
70. Gruebele M, Bigwood R *Int. Rev. Phys. Chem.* **17** 91 (1998)
71. Boyarkin O V, Rizzo T R, Perry D S *J. Chem. Phys.* **110** 11346 (1999)
72. Pauly H "High-energy beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
73. Gentry W R "Low-energy pulsed beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
74. Pauly H "Other low-energy beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
75. Секацкий С К *Письма в ЖЭТФ* **62** 900 (1995)
76. Jongma R T et al. *Chem. Phys. Lett.* **270** 304 (1997)
77. Maddi J A, Dinneen T P, Gould H *Phys. Rev. A* **60** 3882 (1999)
78. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
79. Алимшиев С С и др. *Квантовая электрон.* **10** 376 (1983)
80. Макаров Г Н, Петин А Н *Хим. высоких энергий* **34** 448 (2000)
81. Makarov G N et al. *Appl. Phys. B* **65** 583 (1997)
82. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
83. Макаров Г Н и др. *Квантовая электрон.* **25** 545 (1998)
84. Makarov G N, Malinovsky D E, Ogurok D D *Laser Chem.* **17** 205 (1998)
85. Макаров Г Н, Малиновский Д Е, Огурок Д Д *ЖТФ* **69** (1) 35 (1999)
86. Макаров Г Н и др. *Хим. физ.* **18** (3) 71 (1999)
87. Gentry W R, Giese C F *Rev. Sci. Instrum.* **49** 595 (1978)
88. Gentry W R *Comment. Atom. Mol. Phys.* **IX** 113 (1980)
89. Yong S W *Rev. Sci. Instrum.* **44** 715 (1973)
90. Bartoszek F E, Manos D M, Polanyi J C *J. Chem. Phys.* **67** 3395 (1977)
91. Schutte A et al. *J. Chem. Phys.* **64** 4135 (1976)
92. Gallinaro G, Varone R *Cryogenics* **15** 292 (1975)
93. Gallinaro G, Roba G, Tatarek R *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **11** 628 (1978)
94. Gough T E, Miller R E, Scoles G *Appl. Phys. Lett.* **30** 338 (1977)
95. Gough T E, Miller R E, Scoles G *J. Mol. Spectrosc.* **72** 124 (1978)
96. Bassi D et al. *J. Chem. Phys.* **74** 2221 (1981)
97. Gough T E, Miller R E, Scoles G *J. Chem. Phys.* **69** 1588 (1978)
98. Coulter D R et al. *J. Chem. Phys.* **73** 281 (1980)
99. Sinha M P, Schulz A, Zare R N *J. Chem. Phys.* **58** 549 (1973)
100. Bergmann K, Hefter U, Hering P *J. Chem. Phys.* **65** 488 (1976)
101. Kinsey J L *J. Chem. Phys.* **66** 2560 (1977)
102. McClelland G M et al. *J. Phys. Chem.* **83** 947 (1979)
103. Ambartzumian R V, Makarov G N, Puzetzyk A A *Appl. Phys.* **22** 77 (1980)
104. Campbell J D et al. *J. Chem. Phys.* **69** 3854 (1978)
105. Watson T A et al. *J. Chem. Phys.* **75** 5311 (1981)
106. Munz E P *Phys. Fluids* **5** 80 (1962)
107. Coe D et al., in *Rarefied Gas Dynamics: Proc. of the 11th Intern. Symp., Cannes, France, July 3-8, 1978* Vol. 2 (Ed. R Compargue) (Paris: Commissariat a l'Energie Atomique, 1979) p. 907
108. French J B, Locke J W, in *Rarefied Gas Dynamics: Proc. of the 11th Intern. Symp., Cannes, France, July 3-8, 1978* Vol. 2 (Ed. R Compargue) (Paris: Commissariat a l'Energie Atomique, 1979) p. 1461
109. Bassi D, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
110. Apatin V M et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
111. Ambartzumian R V et al. *Appl. Phys.* **22** 409 (1980)
112. Ambartzumian R V, Makarov G N, Puzetzyk A A *Opt. Commun.* **34** 81 (1980)
113. Apatin V M, Makarov G N *Appl. Phys. B* **28** 367 (1982)
114. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электрон.* **9** 1668 (1982)
115. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983)
116. Gallagner R G, Fenn J B *J. Chem. Phys.* **60** 3487 (1974)
117. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
118. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
119. Абрамович Г Н *Прикладная газовая динамика* Ч. 1 (М.: Наука, 1991)
120. Ступоченко Е В, Лосев С А, Осипов А И *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965)

121. Steinfeld J I et al. *J. Chem. Phys.* **52** 5421 (1970)
122. Weulersse J M, Genier R *Appl. Phys.* **24** 363 (1981)
123. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электрон.* **30** 738 (2000)
124. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **71** 583 (2000)
125. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
126. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001)
127. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
128. Макаров Г Н, Мочалов С А, Петин А Н *Квантовая электрон.* **31** 263 (2001)
129. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскоп.* **91** 910 (2001)
130. Макаров Г Н, Петин А Н *Хим. высоких энергий* **36** 472 (2002)
131. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
132. *Индукцируемые лазером химические процессы* (Под ред. Дж Стейнфельда) (М.: Мир, 1984)
133. Lyman J L, in *Laser Spectroscopy and Its Applications* (Optical Engineering, Vol. 11, Eds L J Radziemski, R W Solarz, J A Paisner) (New York: M. Dekker, 1987)
134. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **71** 440 (1976)
135. Gower M C, Billman K W *Opt. Commun.* **20** 123 (1977)
136. Del Bello U et al. *Appl. Phys. B* **42** 147 (1987)
137. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 217 (1976)
138. Баранов В Ю и др. *Квантовая электрон.* **6** 1062 (1979)
139. Brunner F, Proch D *J. Chem. Phys.* **68** 4936 (1978)
140. Schulz P A et al. *J. Chem. Phys.* **72** 4985 (1980)
141. Borsella E et al. *Nuovo Cimento D* **4** 548 (1984)
142. Quick C A (Jr), Wittig C *Chem. Phys. Lett.* **48** 420 (1977)
143. Алмипов С С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45** 1070 (1981)
144. Levin I W, Berney C V *J. Chem. Phys.* **44** 2557 (1966)
145. Christe K O et al. *Spectrochim. Acta A* **32** 1141 (1976)
146. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
147. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
148. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V *J. Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
149. Макаров Г Н *Письма в ЖТФ* **24** 35 (1998)
150. Lide D R (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton: CRC Press, 1993–1994)
151. *Таблицы физических величин.* Справочник (Под ред. И К Кикоина) (М.: Атомиздат, 1976)
152. Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **75** 159 (2002)
153. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **358** 307 (2002)
154. Макаров Г Н *ЖТФ* **72** (12) 9 (2002)
155. Апатин В М, Макаров Г Н, Нестеров В В *Письма в ЖЭТФ* **73** 735 (2001)
156. Apatin V M, Makarov G N, Nesterov V V *Chem. Phys. Lett.* **347** 101 (2001)
157. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **120** 1411 (2001)
158. Burak I, Steinfeld J I, Sutton D G *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **9** 959 (1969)
159. Girard J M, Lebehoh A, Campargue R *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 1382 (1993)
160. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **108** 404 (1995)
161. Becker E W, Bier K, Burghoff H Z. *Naturforsch. A* **10** 7 (1955)
162. Kolodney E, Amirav A *Chem. Phys.* **82** 269 (1983)
163. Comparque R et al., in *Rarefied Gas Dynamics* (Ed. S S Fisher) (New York: AIAA, 1980) p. 823
164. Buck U, Lessner E, Pust D *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** L125 (1980)
165. Лохман В Н, Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **61** 172 (1995)
166. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **237** 361 (1995)
167. Лохман В Н и др. *Хим. физ.* **17** (11) 35 (1998)
168. Макаров Г Н, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: ИСАН, 1989)
169. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электрон.* **10** 1435 (1983)
170. Ахманов С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **26** 603 (1977)
171. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979)
172. Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **76** 341 (2002)
173. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **366** 490 (2002)
174. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **123** 276 (2003)
175. Feltgen R et al. *J. Chem. Phys.* **76** 2360 (1982)
176. Miller D E, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
177. Апатин В М, Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **38** 120 (1983)
178. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **93** 1188 (1987)
179. Higgins J et al. *J. Chem. Phys.* **114** 5277 (2001)

Studies on high-intensity pulsed molecular beams and flows interacting with a solid surface

G.N. Makarov

Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences

142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation

Tel. (7-095) 334-0232

Fax (7-095) 334-0886

E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

A high-intensity, pulsed, gasdynamically cooled supersonic molecular beam interacting with a solid surface produces a pressure shock with non-equilibrium conditions $T_{2, \text{tr}} \geq T_{2, \text{rot}} \geq T_{2, \text{vib}}$ inverse to those in the incident beam, $T_{1, \text{tr}} \leq T_{1, \text{rot}} \leq T_{1, \text{vib}}$, ($T_{i, \text{tr}}$, $T_{i, \text{rot}}$ and $T_{i, \text{vib}}$ are the translational, rotational and vibrational molecular temperatures, respectively). This provides the possibility for studying the isotopically selective IR multiphoton molecular dissociation in the new non-equilibrium conditions and for considerably increasing the efficiency of the process. Due to pressure shock formation near the surface, duration-controlled molecular beam pulses, intense kinetic-energy-variable secondary molecular beams, and intense beams of accelerated cold radicals can be obtained. In the present paper, research aimed at producing duration-controlled molecular beams, high-intensity secondary pulsed molecular beams, high-energy secondary pulsed molecular beams with IR-laser-controlled kinetic energy, and low-energy molecular beams is reviewed.

PACS numbers: **33.80.-b**, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Bc

Bibliography — 179 references

Received 30 November 2002