

# Индукированное мощным ИК лазером увеличение вероятности прохождения молекул через охлажденную многоканальную пластинку

Г. Н. Макаров<sup>1)</sup>, А. Н. Петин<sup>+</sup>

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

<sup>+</sup>Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2005 г.

Обнаружено, что молекулы ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ), возбужденные в молекулярном пучке интенсивным ИК лазерным излучением в высокие колебательные состояния (с энергией  $E_v \geq 0.5\text{--}2.0\text{ эВ}$ ), значительно более эффективно проходят через охлажденную до  $T_s \cong 80\text{--}85\text{ К}$  металлическую многоканальную пластинку, установленную под углом к оси пучка, чем невозбужденные (колебательно холодные) молекулы. Это открывает возможность проводить разделение возбужденных и невозбужденных молекул в пучке. Описан метод и приведены первые результаты экспериментов.

PACS: 33.80.–b, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Fv

1. Атомно-молекулярные процессы на поверхности, в том числе индуцированные лазерным излучением, довольно интенсивно исследуются во многих лабораториях мира [1–7]. Это обусловлено как фундаментальными, так и практическими аспектами довольно сложных и многообразных явлений, происходящих при взаимодействии атомов и молекул с поверхностью (процессы передачи, перераспределения и релаксации энергии, химические реакции на поверхности, гетерогенный катализ, травление, напыление пленок для микроэлектроники, конденсация и образование туманов, “смогов” и т.д.).

Наряду с этим, большой интерес представляет также изучение процессов взаимодействия (передачи энергии, отражения, конденсации) колебательно возбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями. Результаты таких исследований важны не только для понимания происходящих на поверхности процессов на микроскопическом уровне, но также для применения этих процессов на практике, например, для лазерной селекции молекул или проведения направленных фотохимических реакций [3, 4]. Указанные процессы пока мало изучены. В общем случае вероятность десорбции молекулы от поверхности определяется соотношением  $p \sim \exp(-E_b/E)$ , где  $E_b$  – энергия связи молекулы с поверхностью, а  $E$  – полная энергия молекулы (сумма внутренней и поступательной энергий). В случае поверхности, покрытой молекулами,  $E_b$  – это энергия

связи с молекулами на поверхности или энергия связи молекул в кластерах. Поэтому, если полная энергия молекулы в пучке, падающем на холодную поверхность, которая покрыта молекулярными (кластерными) слоями, меньше энергии связи молекул в кластерах, а также энергии связи молекулы с поверхностью, то она будет захвачена потенциалом взаимодействия и останется на поверхности. Если же полная энергия молекулы больше указанных выше величин, то она может отразиться от поверхности. Однако это лишь упрощенная модель. За счет быстрых процессов релаксации, которые имеют место при взаимодействии молекул с поверхностью [1, 2], энергия молекулы может полностью или частично теряться, а также перераспределяться между различными степенями свободы. Это может привести к тому, что потенциальный барьер не будет преодолен и молекула также будет захвачена поверхностью.

Вместе с тем, чем больше энергии имеет молекула, тем больше времени требуется для полной ее релаксации [1, 2]. Поэтому коэффициент отражения молекул от поверхности (или доля отраженных молекул) зависит от энергии молекул, а также от ее распределения между различными степенями свободы [2, 7]. За счет ИК многофотонного поглощения [8, 9] можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. Поэтому можно полагать, что вероятность отражения колебательно высоковозбужденных молекул от конденсированных на поверхности молекулярных (кластерных) слоев будет значительно больше вероятности отраже-

<sup>1)</sup>e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ния колебательно холодных (невозбужденных) молекул.

В данном письме мы сообщаем о результатах исследования процесса прохождения колебательно высоковозбужденных и невозбужденных молекул (на примере  $SF_6$  и  $CF_3I$ ) в импульсном молекулярном пучке через охлажденную до  $T_s \cong 80-85$  К металлическую многоканальную пластинку (МКП), покрытую молекулярными (кластерными) слоями. Молекулярные слои на поверхности МКП, а также на стенках каналов формируются за счет конденсации колебательно “холодных” (невозбужденных) молекул падающего пучка на пластинку. Отметим, что когда на поверхности много молекул (больше одного слоя,  $\geq 10^{14}$  молекул/см<sup>2</sup>), они могут существовать в виде кластеров [10, 11]. Нами обнаружено, что молекулы, возбужденные интенсивным ИК лазерным излучением в высокие колебательные состояния (с энергией  $E_v \geq 0.5-2.0$  эВ), значительно более эффективно проходят через МКП, чем невозбужденные молекулы. В данной работе описан метод исследования и приведены первые результаты экспериментов.

2. Суть метода поясняет рис.1. В экспериментах интенсивный ( $\geq 10^{20}$  молекул/ср.с) широкоапертур-

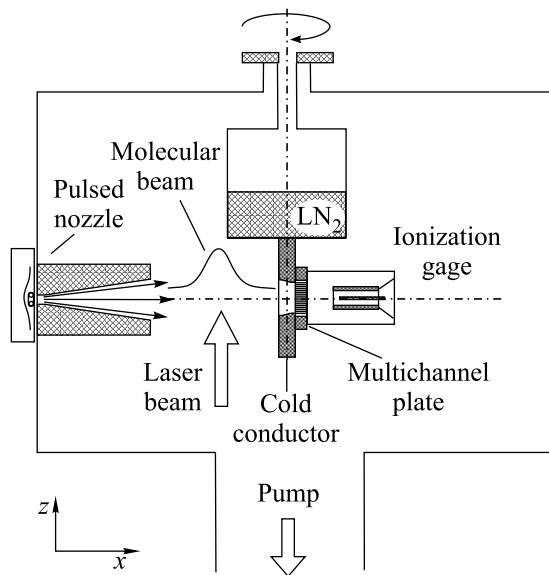


Рис.1. Схема эксперимента

ный (расходимость  $\omega \cong 0.2$  ср) импульсный молекулярный пучок падал на охлаждаемые жидким азотом медный хладопровод и прикрепленную к нему многоканальную пластинку. Пластинка была изготовлена из дюралюминия, ее толщина  $L = 4$  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. Диаметры входного и выходного отверстий составляли соответственно 11 мм и 9 мм. Толщина хладопровода 8 мм. Температура МКП измерялась с помощью термодпары. Она была  $T_s \cong 80-85$  К. Расстояние от среза сопла до поверхности многоканальной пластинки составляло 75 мм. Чтобы исключить возможность работы пластинки в “прозрачном” режиме, она поворачивалась на угол  $\alpha \geq 12^\circ$  по отношению к оси падающего пучка.

Для получения молекулярного пучка в экспериментах использовалось импульсное сопло типа токавая петля [12]. Диаметр отверстия 0.75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло  $\cong 70-100$  мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от  $\cong 0.1$  до 6 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора  $26^\circ$ . Длина конуса 30 мм. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась до давления  $\cong 3 \cdot 10^{-6}$  торр диффузионным насосом. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от  $\cong 8 \cdot 10^{14}$  до  $\cong 1 \cdot 10^{17}$  молекул/импульс. Метод измерения числа молекул в импульсе подробно описан в [9, 13, 14]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения импульсов до 1 Гц.

Колебательное возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным ( $\geq 10^6-10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) излучением импульсного  $CO_2$ -лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж. Импульс генерации состоял из пика длительностью по полувысоте  $\cong 100$  нс и хвостовой части длительностью около 0.6 мкс, в которой содержалось  $\cong 50\%$  энергии. Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под прямым углом на расстоянии примерно 1.5–2 см от поверхности МКП. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли  $\cong 10 \times 10$  мм. В большинстве экспериментов нами была реализована двухпроходная схема возбуждения молекул в пучке. В этом случае после пересечения молекулярного пучка лазерный пучок под небольшим углом отражался в обратном направлении. Это позволяло возбуждать примерно в два раза больше молекул в пучке.

Отметим, что в наших экспериментах, в результате использования довольно интенсивных импульсных молекулярных пучков, условия для формирования на холодной поверхности большого числа молекулярных слоев ( $\geq 10-20$ ) реализовывались уже при падении на нее только одного отдельного импульса или лишь

передней части импульса, которая не облучалась лазерным излучением (рис.1).

Детектирование молекул, проходящих через МКП, а также молекул исходного пучка производилось с помощью ионизационного датчика давления – лампы ПМИ-2. Она была установлена таким образом, что проходящие через МКП молекулы непосредственно попадали в лампу. МКП и лампа могли вращаться вместе вокруг вертикальной оси (рис.1), что позволяло варьировать угол падения пучка на пластинку  $\alpha$ , а следовательно, и прозрачность МКП. Поскольку сигнал от ионизационной лампы пропорционален давлению или числу молекул (и не зависит от их колебательной энергии), то эта методика позволяет определять относительное число молекул, проходящих через МКП, как без лазерного возбуждения, так и при их возбуждении лазерным излучением. Сигнал от ионизационной лампы подавался на измеритель давления ВИТ-2 и самописец Н307/1.

Отметим, что для детектирования молекул исходного пучка и молекул, прошедших через МКП, нами использовался также пирозлектрический метод детектирования [15, 16]. В этом случае с целью увеличения чувствительности метода, прошедшие через МКП молекулы возбуждались вторым импульсным  $\text{CO}_2$ -лазером. Это позволяло точно устанавливать факт прохождения молекул через МКП и определять долю прошедших молекул. Оба используемых нами метода дали практически одинаковые результаты. Представленные ниже данные получены с помощью ионизационного датчика.

**3.** В экспериментах исследовалось прохождение молекул через МКП как без возбуждения, так и при их возбуждении лазерным импульсом. Установлено (рис.2), что в случае колебательного возбуждения молекул вероятность их прохождения через МКП значительно выше, чем без возбуждения. На рис.3 показана зависимость от угла  $\alpha$  отношения  $\eta$  ионных сигналов, индуцированных молекулами  $\text{SF}_6$ , прошедшими через МКП, в случае возбуждения молекулярного пучка ( $I_L$ ) и без возбуждения ( $I_0$ ) ( $\eta = I_L/I_0$ ). Видно, что с увеличением угла  $\alpha$  это отношение растет и достигает значения  $\eta \approx 1.8$  при  $\alpha = 22.5^\circ$ . Несколько меньшее значение  $\eta$  по сравнению с единицей при малых углах  $\alpha$ , вероятно, связано с тем, что при используемой нами плотности энергии возбуждающего лазерного излучения имела место диссоциация небольшой доли молекул и “вылет” образующихся фрагментов из пучка. Отметим, что лазерным излучением в данных экспериментах облучалось не более одной трети молекул в падающем пучке. Следовательно, с учетом того, что при используемых энер-

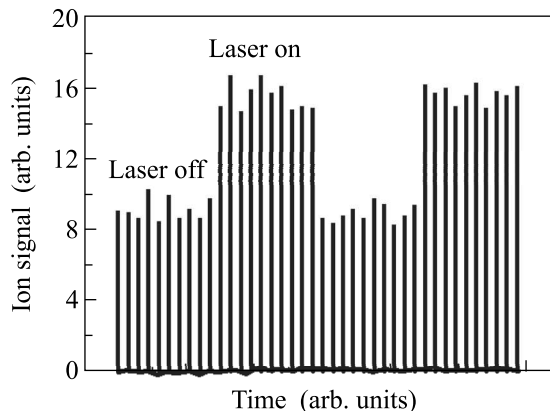


Рис.2. Диаграмма, показывающая прохождение молекул  $\text{SF}_6$  в пучке через охлажденную до  $T_s \approx 80-85$  К многоканальную пластинку без возбуждения, а также при колебательном возбуждении лазерным импульсом. Угол падения молекулярного пучка на МКП составляет  $\alpha = 20^\circ$ . Частота возбуждающего излучения –  $945.98 \text{ cm}^{-1}$  (линия  $10\text{P}(18) \text{ CO}_2$ -лазера). Плотность энергии излучения –  $2.0 \text{ Дж/см}^2$ . Давление  $\text{SF}_6$  над соплом –  $1.5 \text{ атм}$

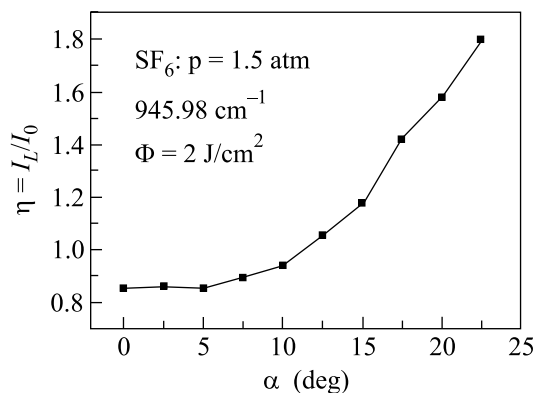


Рис.3. Зависимость отношения сигналов от молекул  $\text{SF}_6$ , прошедших через МКП, полученных в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения, от угла падения  $\alpha$  молекулярного пучка на МКП. Другие условия эксперимента такие же, как и на рис.2

гиях накачки практически все молекулы в облучаемом объеме возбуждались в высокие колебательные состояния [9, 14, 16], вероятность прохождения высоковозбужденных молекул в условиях, когда  $\eta \approx 1.8$ , примерно в 3.4 раза больше вероятности прохождения невозбужденных молекул ( $(2/3)p_0 + (1/3)p_L = 1.8$ , отсюда:  $p_L/p_0 = 3.4$ ).

Нами установлено также, что эффективность прохождения молекул через охлажденную пластинку существенно зависит от частоты, а также от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения (рис.4).

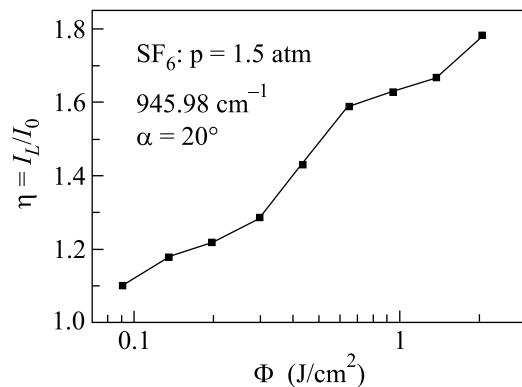


Рис. 4. Зависимость отношения сигналов от молекул  $\text{SF}_6$ , прошедших через МКП, полученных в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения, от плотности энергии. Другие условия эксперимента такие же, как и на рис. 2

Это указывает на то, что вероятность отражения молекул от холодной поверхности сильно зависит от их колебательной энергии. Так, максимальный сигнал, индуцированный проходящими через МКП молекулами, наблюдался нами при возбуждении молекул  $\text{SF}_6$  на частотах линий 10P(16)-10P(20) 10.6 мкм полосы генерации  $\text{CO}_2$ -лазера, то есть в области частот, где поглощение  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке максимально [9, 14, 17]. Например, в случае рис. 4 поглощенная на одну молекулу  $\text{SF}_6$  энергия в среднем составляет  $\geq 1.5$ –2 эВ при плотности энергии 2 Дж/см<sup>2</sup> и  $\geq 0.5$  эВ при плотности энергии  $\geq 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> [14, 17]. Поступательная энергия молекул  $\text{SF}_6$  в пучке в наших экспериментах составляла  $E_{\text{tr}} \cong 0.16$  эВ [14, 18–20]. Отметим, что аналогичные результаты по увеличению вероятности прохождения колебательно возбужденных молекул через МКП наблюдались нами также и с молекулярным пучком  $\text{CF}_3\text{I}$ . Увеличение вероятности прохождения колебательно возбужденных молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  через МКП объясняется тем, что энергия возбужденных молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах ( $\cong 0.29$  эВ для  $\text{SF}_6$  [10]). В результате колебательно возбужденные молекулы с большей вероятностью отражаются от покрытой молекулами поверхности, чем невозбужденные.

Как мы уже отметили выше, взаимодействие колебательно высоковозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями, насколько нам известно, до сих пор не исследовалось. Однако следует отметить раннюю работу [21], в которой исследовалась роль поступательной и колебательной энергии молекул  $\text{SF}_6$  в непрерывном пучке в процессе отражения

от холодной поверхности. Поступательная и колебательная энергия молекул варьировалась (в небольших пределах) за счет нагрева сопла. Показано, что коэффициент отражения для колебательно возбужденных молекул больше, чем для невозбужденных молекул (в несколько раз) только в случае, когда поступательная энергия молекул была мала ( $\leq 0.04$  эВ), в то время как в условиях, когда поступательная энергия составляла  $\geq 0.15$  эВ, отличие в коэффициентах отражения для возбужденных и невозбужденных молекул не наблюдалось. Эксперименты в [21] проводились при температуре поверхности около 50 К, когда суммарная доля отраженных от поверхности молекул была меньше 1%.

Отметим также, что в работе [21] исследования проводились в условиях, когда молекулы имели небольшой запас колебательной энергии ( $\leq 0.12$  эВ), так как возбуждение молекул непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером или за счет нагрева сопла не приводило к заселению высоких колебательных состояний. В результате эффект колебательного возбуждения молекул на исследуемые процессы был незначительным. Существенное отличие наших экспериментов состоит в том, что мы проводили исследования с сильно возбужденными молекулами, когда их колебательная энергия составляла  $\geq 0.5$ –2 эВ. При столь высоких энергиях для релаксации колебательного возбуждения требуется большое число столкновений, а следовательно, и больше времени [1, 2]. Принципиальным отличием является также то, что в нашем случае колебательная энергия молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах и энергию связи молекул с поверхностью ( $\cong 0.2$ –0.3 эВ). Вероятно, именно поэтому нам удалось наблюдать довольно большое различие в значениях вероятности прохождения через МКП для возбужденных и невозбужденных молекул. При этом в условиях, когда  $\alpha = 17.5^\circ$  и  $\eta \geq 1.4$  (рис. 3), через МКП проходило около 5–7% падающих на нее молекул.

Итак, в работе показано, что молекулы  $\text{SF}_6$ , возбужденные в пучке интенсивным ИК лазерным излучением в высокие колебательные состояния с энергией  $E_v \geq 0.5$ –2.0 эВ гораздо более эффективно проходят через охлажденную до  $T_s \cong 80$ –85 К многоканальную пластинку, чем невозбужденные молекулы. Установлено, что вероятность прохождения молекул через пластинку существенно зависит от плотности энергии, а также частоты возбуждающего лазерного импульса. Предложенный метод, вероятно, позволит изучать сложные процессы передачи и перераспределения энергии при взаимодействии высоковозбужденных молекул с поверхностью, на которой кон-

денсированы молекулы, а также проводить селекцию молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу.

Авторы выражают благодарность В.М. Апатину и В.Н. Лохману за помощь и полезные обсуждения. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 03-02-17067.

1. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, Ed. G. Scoles, Oxford University Press, New York, 1992.
2. C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
3. P. Saalfrank and G. K. Paramonov, *J. Chem. Phys.* **107**, 10723 (1997).
4. L. B. F. Juurlink, R. R. Smith, and A. L. Utz, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3327 (2000).
5. A. Hodgson, *Progr. Surf. Sci.* **63**, 1 (2000).
6. J. F. Weaver, A. F. Carlsson, and R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **50**, 107 (2003).
7. A. M. Wodtke, H. Yuhui, and D. J. Auerbach, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 326 (2005).
8. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, N.Y., Harwood, Academic, 1985.
9. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
10. A. Klekamp and E. Umbach, *Surf. Sci.* **249**, 75 (1991).
11. A. Szabo, S. E. Converse, S. R. Whaley, and J. M. White, *Surf. Sci.* **364**, 345 (1996).
12. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
13. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **119**, 5 (2001).
14. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
15. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
16. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
17. Г. Н. Макаров, *Диссертация на соискание докт. физ.-мат. наук*, ИСАН, Троицк, 1989.
18. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, В. В. Нестеров, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 735 (2001).
19. V. M. Apatin, G. N. Makarov, and V. V. Nesterov, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 101 (2001).
20. G. N. Makarov, *Chem. Phys.* **290**, 137 (2003).
21. S. J. Sibener and P. Hislop, in: *LBL Report*, Part VII, Advanced Isotope Separation Technology, 1978, p. 470.