

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОГО ВТОРИЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА И ПОЛУЧЕНИЕ В НЕМ УСКОРЕННЫХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

Г. Н. Макаров*

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

Поступила в редакцию 6 июля 2001 г.

Описан метод формирования интенсивного вторичного импульсного молекулярного пучка, в котором кинетической энергией молекул можно управлять мощным ИК лазерным излучением путем колебательного возбуждения молекул в самом источнике. В качестве источника вторичного пучка используется скачок уплотнения (ударная волна), который формируется при взаимодействии интенсивного импульсного сверхзвукового молекулярного пучка (или потока) с твердой поверхностью. Изучены характеристики вторичного пучка. Установлено, что его интенсивность и степень охлаждения газа в нем могут быть сопоставимы с аналогичными характеристиками в невозмущенном первичном пучке. Показано, что за счет колебательного возбуждения молекул в скачке уплотнения и последующего процесса колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации, который имеет место при расширении газа в вакуум, можно существенно увеличить кинетическую энергию молекул во вторичном пучке. Получены интенсивные ($\geq 10^{20}$ молекул/ср-с) пучки молекул SF_6 и CF_3I с кинетической энергией, приблизительно равной, соответственно, 1.5 эВ и 1.2 эВ без газа-носителя и молекулярные пучки SF_6 с кинетической энергией, приблизительно равной 2.5 эВ и 2.7 эВ с газами-носителями, соответственно, He ($SF_6/He = 1/10$) и H_2 ($SF_6/H_2 = 1/10$). Изучены спектральные и энергетические характеристики ускорения молекул SF_6 во вторичном пучке. Найдены оптимальные условия для получения высокоэнергетических молекул. Показана также возможность получения во вторичном молекулярном пучке ускоренных радикалов.

PACS: 33.80.-b, 42.62.Fi, 82.40.Fр, 82.50.Fv

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое применение в научных исследованиях находят молекулярные (атомные) пучки [1, 2], в том числе высокоэнергетические [1], в которых кинетическая энергия молекул (атомов) значительно превышает их тепловую энергию, которая при ≈ 300 К составляет величину $E_{kin} \leq 0.05$ эВ. Интенсивные пучки ($\geq 10^{20}$ молекул/ср-с) ускоренных молекул с кинетической энергией в области от примерно одного до нескольких электронвольт используются в различных областях фундаментальных и прикладных исследований (изучение химических реакций с энергетическими барьерами, упругих и неупругих столкновений, взаимодействия молекул с поверхностью и

т. д.) [1]. Наиболее распространенным способом получения интенсивных молекулярных пучков является их выделение с помощью скиммеров из газодинамически охлажденных струй, получаемых с помощью импульсных сопел [2]. Основными характеристиками импульсных пучков являются: интенсивность, длительность, скорость, а также разброс скоростей молекул в пучке (степень охлаждения газа).

Указанный диапазон энергий труден для освоения, и нам не известен универсальный метод получения молекулярных (атомных) пучков в этом диапазоне. Существует ряд способов для получения таких пучков [1] (см. также [3, 4] 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 для непрерывных

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

пучков.

Наиболее часто для этой цели используются метод аэродинамического ускорения [5, 6], когда исследуемые молекулы разбавляются в более легком газе-носителе (He, H₂ . . .), метод нагрева 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 T_0 газа до расширения через сопло:

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

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

В [7] 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 [8], были получены непрерывные пучки атомов ксенона, разбавленных в водороде ($Xe/H_2 = 0.23/100$), с кинетической энергией до $E_{kin} \lesssim 30$ эВ.

Нагрев импульсных сопел до высоких температур является проблематичным, поскольку используемые в них материалы (в частности, эластомеры и пластики) разрушаются при высоких ($T \geq 200^\circ\text{C}$) температурах [2]. В [9, 10] 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 SF₆ и CF₃I с кинетической энергией, приблизительно равной, соответственно, 0.5 эВ и 0.74 эВ [10, 11]. 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 реализо-

вана в предложенном в [12, 13] методе формирования вторичного импульсного молекулярного пучка, в результате чего были получены интенсивные пучки ускоренных молекул SF₆ с кинетической энергией до $E_{kin} \lesssim 1.5$ эВ [13]. В данной работе дается подробное описание предложенного метода и приведены результаты более полного исследования процесса индуцированного мощным ИК лазерным излучением ускорения молекул во вторичном импульсном молекулярном пучке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОД

В предложенном методе в качестве источника вторичного молекулярного пучка используется скачок уплотнения (ударная волна) [14–16], который формируется при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью [17, 18]. Суть эксперимента поясняет рис. 1. Интенсивный ($\geq 10^{21}$ молекул/ср·с) 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 $x \approx 60$ мм от сопла. Отверстие имело вид расходящегося конуса с входным диаметром $d_{in} \approx 2$ мм и выходным $d_{out} \approx 5$ мм. Стенки отверстия были полированы.

Когда первичный пучок падал на подложку, перед ней формировался скачок уплотнения, в котором плотность, давление и температура газа были существенно выше, чем в падающем пучке [19, 20]. По оценкам [19] концентрация молекул SF₆ в скачке уплотнения в зависимости от интенсивности первичного пучка в данных экспериментах изменялась приблизительно от 10^{16} до $5 \cdot 10^{17}$ 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 мы использовали 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 полученных с помощью подложки.

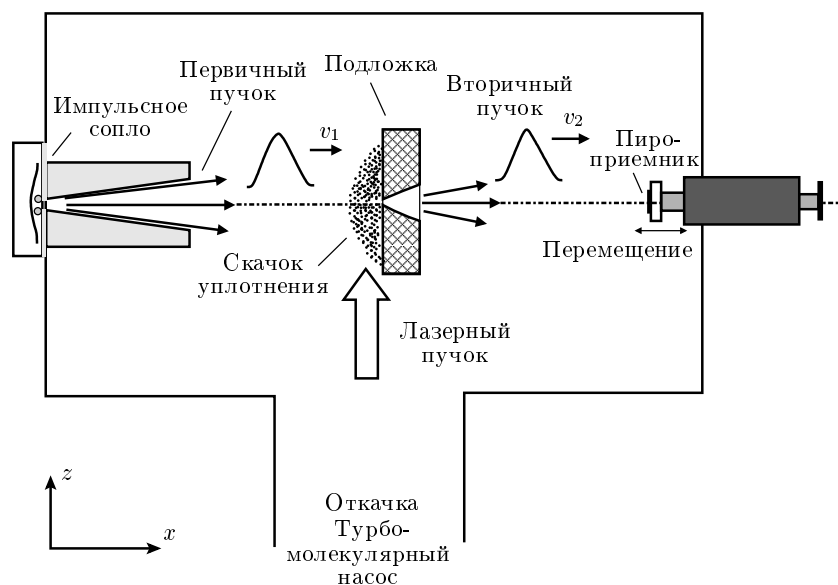
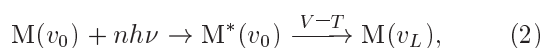


Рис. 1. Схема эксперимента. Формирование вторичного молекулярного пучка с помощью подложки с отверстием в виде расходящегося конуса

Когда первичный пучок взаимодействовал с конусом, скачок уплотнения формировался внутри сходящейся части конуса.

Как видно на рис. 1, реализовать возбуждение молекул в скачке уплотнения весьма просто. Когда для получения высокоэнергетических пучков использовалась схема с конусом, сходящаяся часть конуса заменялась четырехгранной полый усеченной пирамидой, изготовленной из тонких пластинок NaCl, которые прозрачны для излучения CO₂-лазера. Это позволяло возбуждать молекулы внутри пирамиды непосредственно перед выходом из вторичного сопла. Многофотонное поглощение молекул в сильном ИК поле [21] приводило к увеличению их внутренней (главным образом, колебательной) энергии. За счет последующего процесса колебательно-поступательной V-T-релаксации 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 соответственно в основном и колебательно-возбужденном состояниях, v₀ и v_L — скорости молекул без возбуждения и при возбуждении лазерным импульсом, nhν — энер-

гия, поглощенная молекулой из лазерного импульса. В условиях данного эксперимента концентрация молекул в скачке уплотнения перед поверхностью была довольно высокой (давление достигало порядка одного-нескольких Торр, см. ниже), поэтому 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. ниже) также приводил к увеличению скорости молекул во вторичном пучке.

Для получения первичного пучка использовалось импульсное сопло типа токовая петля [22]. Диаметр отверстия был равен 0.75 мм. Время открывания составляло примерно 40 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне приблизительно от 0.1 до 7 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 15°. Длина конуса 35 мм. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась до давления примерно равного 1 · 10⁻⁶ Торр турбомолекулярным насосом. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось приблизительно от 3 · 10¹⁵ до 1.1 · 10¹⁷ молекул/импульс. Метод измерения числа молекул в импульсе подробно описан в работах [19, 20].

Колебательное возбуждение молекул осуще-

ствлялось с помощью перестраиваемого по частоте излучения ТЕА CO_2 -лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж. Импульс генерации состоял из пика длительностью на полувывоте порядка 100 нс и хвостовой части длительностью около 0.6 мкс, в которой содержалось примерно 50% энергии. 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). Размер лазерного пятна в зоне возбуждения составлял примерно $10 \times 10 \text{ мм}^2$.

Молекулярные пучки детектировались с помощью пироэлектрического приемника, имеющего временное разрешение около 3–5 мкс [23, 24]. Размеры активного элемента приемника — $4 \times 4 \text{ мм}^2$. С помощью пироэлектрического приемника детектировались молекулы, распространяющиеся внутри телесного угла, определяемого размерами активного элемента приемника и расстоянием от источника пучка до детектора. Устройство детектора подробно описано в [25]. Пироприемник мог перемещаться вдоль оси пучка. Это позволяло измерять времяпролетные спектры молекул на различных расстояниях от источников первичного и вторичного пучков [23]. Из времяпролетных спектров определялись скорости пучков и разброс скоростей молекул в пучках. В экспериментах нами исследовались характеристики вторичного молекулярного пучка, а также получение в нем высокоэнергетических молекул.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Формирование вторичного молекулярного пучка и исследование его характеристик

Как отмечено выше, для получения вторичного молекулярного пучка необходимо, чтобы при падении первичного пучка на поверхность перед ней формировался скачок уплотнения. Условия формирования скачка уплотнения при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью подробно изучены в [19, 20] на примере молекулярного потока SF_6 , а в [26] — на примере молекулярного потока CF_3I . В указанных работах установлено, что при малом давлении газа над соплом ($P \leq 0.2$ атм для SF_6), когда средняя концентрация молекул в па-

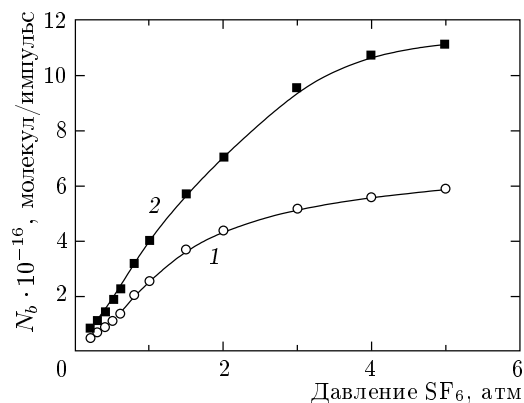


Рис. 2. Зависимости полного числа молекул, истекающих из сопла за один импульс, от давления SF_6 над соплом. Напряжение, подаваемое на сопло, $U_n = 3.0$ кВ (кривая 1), 3.2 кВ (кривая 2)

дающем потоке $N_1 \leq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, скачок уплотнения перед поверхностью не формируется.

В данных экспериментах использовался отличный от описанного в [19, 20, 26] источник молекулярного пучка и другая геометрия его формирования. Поэтому, чтобы реализовать условия, при которых формируется скачок уплотнения, необходимо было измерить число молекул N_b , истекающих из сопла за один импульс, и оценить интенсивность первичного пучка. Метод измерения N_b подробно описан в [19, 20]. На рис. 2 показана зависимость N_b от давления SF_6 над соплом при двух используемых нами значениях напряжения U_n , подаваемого на сопло для его открытия. Видно, что N_b почти линейно растет в области ≤ 1 атм, а при высоких давлениях имеет место насыщение. При давлении SF_6 над соплом 3 атм и $U_n = 3.2$ кВ число молекул в пучке составляло $N_b \approx 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поскольку указанное число молекул распространялось внутри телесного угла $\omega \approx 0.05$ ср, определяемого углом раствора конуса сопла ($\alpha = 15^\circ$), за время $\Delta\tau_b \approx 100$ нс интенсивность первичного молекулярного пучка SF_6 составляла $I_b \geq 10^{21}$ молекул/ср·с. Оценки средней концентрации молекул SF_6 в первичном пучке приведены ниже в разд. 3.3.

В [12, 13] было установлено, что при малом давлении газа над соплом ($p_\Sigma \leq 0.2$ атм), когда интенсивность первичного пучка мала и скачок уплотнения перед поверхностью еще не формируется [19, 20], через конус проходит только первичный молекулярный пучок. С увеличением давления газа над соплом, когда в конусе (а в случае рис. 1 — перед поверхностью) формируется скачок уплотнения, происхо-

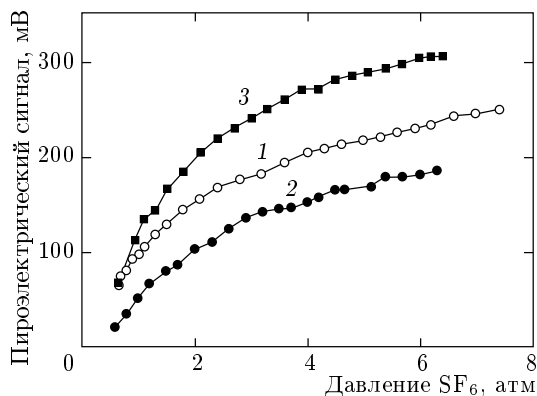


Рис. 3. Зависимости интенсивностей невозмущенного первичного молекулярного пучка (кривая 1) и вторичных молекулярных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF₆ над соплом. $U_n = 3.2$ кВ. Вторичные пучки формировались с помощью конусов. Параметры конусов и условия эксперимента приведены в тексте

дит укорочение импульса первичного пучка. Одновременно появляется и начинает резко возрастать по амплитуде импульс вторичного молекулярного пучка.

При сравнительно высокой интенсивности первичного молекулярного пучка ($\geq 10^{20}$ молекул/ср·с) интенсивность вторичного пучка соизмерима с интенсивностью невозмущенного первичного пучка (в отсутствие подложки на его пути). На рис. 3 показаны зависимости интенсивностей невозмущенного первичного пучка (кривая 1) и вторичных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF₆ над соплом. В случае кривой 2 вторичный пучок был сформирован с помощью сходящегося конуса ($d_{in} = 11$ мм, $d_{out} = 2.8$ мм, полная длина — 32 мм), а в случае кривой 3 — с помощью сходящегося–расходящегося конуса типа сопла Лаваля ($d_{in} = 14$ мм, $d_0 = 2$ мм, $d_{out} = 7$ мм, полная длина — 40 мм, длина сходящейся части — 30 мм). Расстояние от сопла до детектора 143 мм, от перетяжки конуса до детектора — 79 мм. Видно, что при давлении SF₆ над соплом $p \geq 1.0$ атм пирозлектрический сигнал, индуцированный на детекторе вторичным молекулярным пучком, в случае кривой 3 больше, чем от первичного пучка. Поэтому даже с учетом примерно квадратичной зависимости пирозлектрического сигнала от расстояния между источником пучка и детектором интенсивность вторичного пучка в случае кривой 3 сопоставима с интенсивностью первичного.

В табл. 1 приведены результаты измерений параметров первичного и вторичного молекулярных

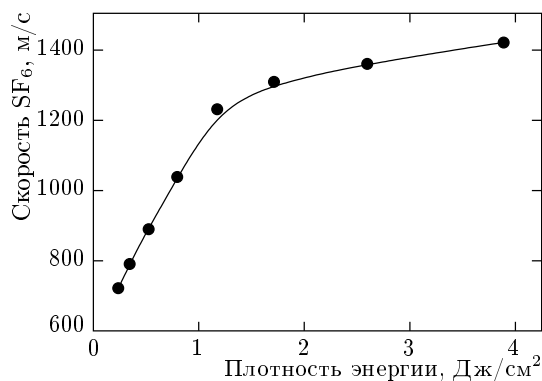


Рис. 4. Зависимость скорости вторичного молекулярного пучка SF₆ от плотности энергии лазерного излучения. Молекулы возбуждались на частоте 938.7 см⁻¹ (линия 10P(26) лазера). Давление SF₆ над соплом 5.8 атм, $U_n = 3.2$ кВ

пучков. В экспериментах было установлено, что длительность вторичного молекулярного пучка, его скорость и разброс скоростей молекул в нем не сильно отличаются от таковых в первичном пучке. Наиболее сильно различаются, как и ожидалось, разбросы скоростей молекул. Во вторичном пучке разброс скоростей на 20–40% больше, чем в первичном пучке. Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что во вторичном пучке также имело место довольно сильное охлаждение газа (число Маха составляло $M_2 \approx v_2/\Delta v_2 \approx 5$).

3.2. Получение ускоренных молекул во вторичном пучке

На рис. 4 приведена зависимость скорости вторичного молекулярного пучка SF₆ от плотности энергии излучения СО₂-лазера. Молекулы возбуждались в источнике пучка непосредственно перед выходом из «вторичного» сопла (внутри изготовленной из пластинок NaCl полой усеченной четырехгранной пирамиды, которая прикреплялась к передней стенке подложки с конусным отверстием, см. рис. 1). Лазер был настроен на частоту 938.7 см⁻¹ (линия 10P(26) лазера), резонансную с колебанием ν_3 молекул SF₆ (≈ 948 см⁻¹ [27]). Средняя скорость молекул без лазерного возбуждения $v_0 = 460$ м/с, а при лазерном возбуждении она достигала значения $v_L > 1400$ м/с.

На рис. 5а показана зависимость кинетической энергии молекул SF₆ во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего излучения СО₂-лазера. Вторичный молекулярный пучок был

Таблица 1. Результаты измерений параметров первичного и вторичного молекулярных пучков

Состав газа	Давление над соплом, атм	Первичный пучок			Вторичный пучок		
		v_1 , м/с	Δv_1 , м/с	$v_1/\Delta v_1$	v_2 , м/с	Δv_2 , м/с	$v_2/\Delta v_2$
SF ₆	6.2	480	77	6.2	447	87	5.1
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 /H ₂ (1/5)	3.0	1000	115	8.6	896	120	7.5
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 ₃ I	4.6	417	53	7.9	406	57	7.1

сформирован с помощью конуса, описанного выше (как в случае рис. 4). Давление SF₆ над соплом было 5.8 атм. Плотность энергии лазерного излучения была приблизительно 3.9 Дж/см². Средняя кинетическая энергия молекул без лазерного возбуждения $E_{kin}^0 \approx 0.163$ эВ. Внизу рисунка для сравнения показан спектр линейного поглощения колебания ν_3 молекул SF₆ при $T \approx 300$ К, взятый из работы [28]. Полученная нами спектральная зависимость довольно широкая. Вероятно, это связано со сравнительно большим давлением и довольно высокой колебательной и вращательной температурой SF₆ в скачке уплотнения (см. ниже). Максимальное ускорение наблюдается в случае возбуждения молекул на линиях 10P(22)–10P(26) лазера (в области 940 см⁻¹). Небольшой максимум в области 931 см⁻¹, вероятно, связан с возбуждением колебания ν_3 молекул ³⁴SF₆ (≈ 930.5 см⁻¹ [29]). Содержание ³⁴SF₆ в природной смеси SF₆, которая использовалась в экспериментах, составляет около 4.2%.

На рис. 5б показана аналогичная зависимость, полученная с молекулярным пучком SF₆/H₂ (1/10). Видно, что эта спектральная зависимость значительно уже. Вероятно, это связано с довольно быстрой колебательно-поступательной релаксацией SF₆ в га-

зе-носителе H₂ (см. ниже разд. 3.5). Колебательная температура SF₆ в скачке уплотнения при этом значительно меньше, чем в случае возбуждения SF₆ без носителя. Спектр ИК многофотонного возбуждения молекул более узкий и смещен в область спектра линейного поглощения [18]. В результате имеет место также сужение спектральной зависимости ускорения молекул.

В табл. 2 приведены результаты экспериментов по ускорению SF₆ и CF₃I во вторичном молекулярном пучке. Нами были получены молекулярные пучки SF₆ с кинетической энергией $E_{kin}^L \approx 1.5$ эВ ($v_L \approx 1400$ м/с) без носителя и с $E_{kin}^L \approx 2.5, 2.6, 2.7$ эВ с газами-носителями, соответственно, He, CH₄, H₂. Эти величины существенно превышают аналогичные данные, полученные в [4, 10]. Отметим, что в [12] были получены несколько меньшие значения кинетической энергии SF₆, чем в [13] и в данной работе. Это связано с тем, что в первых экспериментах [12] поперечные размеры лазерного пучка в зоне возбуждения (в скачке уплотнения) были меньше ($\approx 8 \times 8$ мм²), чем в данной работе. Поэтому лазерным импульсом возбуждалось меньше молекул. В результате кинетическая энергия ускоренных молекул также была меньше.

Таблица 2. 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		Кинетическая энергия молекул, эВ	
				v_0	v_L	E_{kin}^0	E_{kin}^L
SF ₆	6.6	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	1.0	10P(20)	3.7	470	1155	0.17	1.05
SF ₆ /H ₂ (1/10)	3.2	10P(20)	3.5	1090	1870	0.91	2.7
SF ₆ /He (1/10)	6.0	10P(20)	3.7	1050	1800	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(12)	1.2	417	1065	0.18	1.2

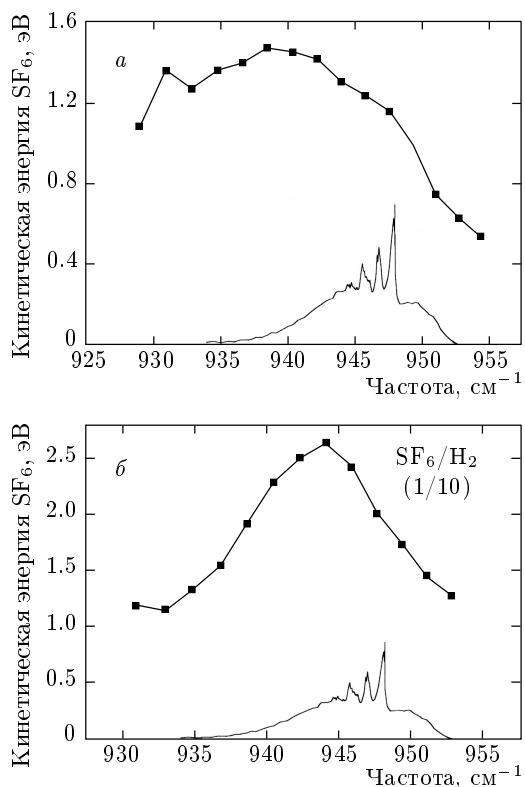


Рис. 5. Зависимости кинетической энергии молекул SF₆ во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего лазерного излучения: *a* — молекулярный пучок SF₆ без носителя, *b* — молекулярный пучок SF₆/H₂ = 1/10

3.3. Оценка параметров SF₆ в скачке уплотнения

Кратко рассмотрим параметры SF₆ в скачке уплотнения. Отметим, что сильно неоднородные, неравновесные и нестационарные условия в скачке уплотнения, а также множество процессов, происходящих в нем, существенно усложняют оценку параметров газа в скачке уплотнения. Несколько способов оценки концентрации и температуры SF₆ в прямом скачке уплотнения приведено в [19, 20]. В этих оценках использовались параметры падающего на поверхность молекулярного потока (пучка) и газодинамические соотношения. Здесь мы приведем оценку концентрации и температуры SF₆ в прямом скачке уплотнения перед поверхностью в условиях данных экспериментов. В скачке уплотнения, формирующемся внутри конуса, концентрация SF₆, вероятно, была выше, чем в скачке перед поверхностью.

Отношение концентраций молекул SF₆ в скачке уплотнения N_2 и в падающем (первичном) пучке N_1 грубо можно принять равным отношению протяженности падающего пучка Δx_b к ширине фронта скачка уплотнения Δx_{sh} :

$$\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{\Delta x_b}{\Delta x_{sh}}$$

В нашем случае $\Delta x_b \approx 4.8$ см, $\Delta x_{sh} \approx 3$ мм [19, 20]. Поэтому $N_2 \approx 16N_1$. Например, при давлении SF₆ над соплом 3 атм число молекул, истекающих из соп-

ла за один импульс, составляло $N_b \approx 9 \cdot 10^{16}$ молекул/импульс (см. рис. 2). Объем первичного пучка по оценкам [19] составлял $V_b \approx 15 \text{ см}^3$. Следовательно, $N_1 \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $N_2 \approx 9.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Максимальную величину N_2 можно получить из соотношения для давления p_2 в скачке уплотнения ($N_2 = p_2/kT_2$). Давление p_2 можно оценить из соотношения

$$mv_1 N_1 = p_2 S_b \Delta \tau_b, \quad (3)$$

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 SF_6 ($m = 146 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, $v_1 \approx 4.8 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $N_b \approx 9 \cdot 10^{16}$, $S_b \approx 3 \text{ см}^2$, $\Delta \tau_b \approx 10^{-4} \text{ с}$, $T_2 \approx 600 \text{ К}$, см. ниже), мы получим $p_2 \approx 38 \text{ мбар}$ ($\approx 28.6 \text{ Торр}$) и $N_{2max} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Увеличение температуры газа ΔT в скачке уплотнения за счет торможения можно оценить из закона сохранения энергии для молекул SF_6 в падающем пучке и скачке уплотнения [20]. Если принять, что колебательные степени свободы SF_6 в скачке уплотнения не успевают разогреться, то можно записать

$$\frac{mv_1^2}{2} = 3k\Delta T.$$

Подставив соответствующие значения для пучка SF_6 , получим $\Delta T \approx 635 \text{ К}$. Однако, несмотря на сравнительную медленность колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации SF_6 ($p\tau_{V-T} \approx 150 \text{ мкс} \cdot \text{Торр}$ [30]), при давлении газа в скачке уплотнения несколько Торр колебательные степени свободы молекулы также разогревались, по крайней мере, частично. Вероятно, поэтому ΔT меньше полученного оценочного значения. Поскольку поступательная и вращательная температуры SF_6 в падающем пучке были $T_{1,tr} \approx T_{1,rot} \leq 40 \text{ К}$ [24], в скачке уплотнения они составляли $T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \leq 675 \text{ К}$. Колебательная температура SF_6 в падающем пучке была $T_{1,vib} \leq 150 \text{ К}$ [24]. В скачке уплотнения она, вероятно, превышала это значение.

3.4. Оценка доли поглощенной энергии, реализуемой на ускорение

Используя литературные данные по измерению поглощенной молекулами SF_6 энергии из ИК поля лазерного импульса и полученные нами результаты по ускорению SF_6 , можно оценить долю поглощенной энергии, которая реализуется на ускорение мо-

лекул. Как отмечено выше, давление SF_6 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, то есть доля возбужденных молекул равна единице. Число поглощенных на одну молекулу квантов в случае возбуждения SF_6 , например, на линии $10P(16)$ лазера при плотности энергии $\Phi \approx 3.5\text{--}4 \text{ Дж/см}^2$ составляет $\langle n \rangle \approx 25$ [31]. Поэтому поглощенная в среднем на одну молекулу SF_6 энергия равна $E_{ab} = \langle n \rangle h\nu \approx 2.94 \text{ эВ}$ ($h\nu = 0.1176 \text{ эВ}$ — энергия лазерного кванта на линии $10P(16)$). Кинетическая энергия ускоренных молекул SF_6 при возбуждении на линии $10P(16)$ составляет $E_{kin}^L \approx 1.3 \text{ эВ}$ (см. рис. 5a). 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 SF_6 успевают при расширении охладиться до $T \leq 50 \text{ К}$, что следует из результатов, приведенных в табл. 1. При этом в колебательных степенях свободы, вероятно, остается значительная часть поглощенной энергии. Это связано с тем, что процесс колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации для молекул SF_6 (а также для CF_3I) довольно медленный:

$$p\tau_{V-T} \approx \begin{cases} 150 \text{ мкс} \cdot \text{Торр} & \text{для } \text{SF}_6 \text{ [30]}, \\ 350 \pm 100 \text{ мкс} \cdot \text{Торр} & \text{для } \text{CF}_3\text{I} \text{ [32]}. \end{cases}$$

Следует отметить, что в сильном ИК поле при высоких уровнях колебательного возбуждения молекул этот процесс значительно ускоряется [33]. Процесс $V-T$ -релаксации SF_6 происходит быстрее также в некоторых газах [30], например,

$$p\tau_{V-T} \approx \begin{cases} 9.3 \text{ мкс} \cdot \text{Торр} & \text{в } \text{H}_2, \\ 41 \text{ мкс} \cdot \text{Торр} & \text{в } \text{He}, \\ 30 \text{ мкс} \cdot \text{Торр} & \text{в } \text{CH}_4. \end{cases}$$

При использовании этих газов в качестве носителей колебательно-поступательная релаксация SF_6 происходит более эффективно, чем в собственном газе, в результате чего имеет место более эффективное ускорение молекул во вторичном пучке (см. табл. 2).

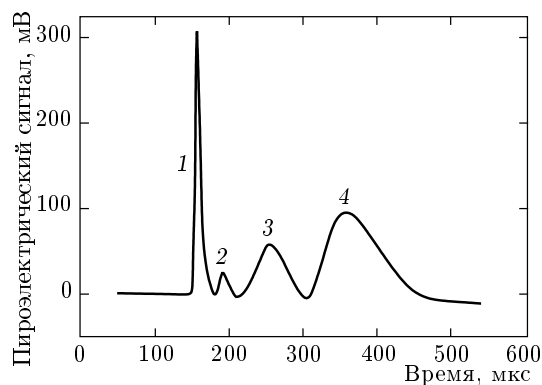


Рис. 6. Оциллограмма, показывающая времяпролетные спектры радикалов CF_3 (второй пик), а также ускоренных и неускоренных молекул CF_3I (третий и четвертый пики, соответственно) во вторичном молекулярном пучке. Первый пик индуцирован на детекторе рассеянным излучением возбуждающего лазерного импульса

3.5. Получение ускоренных радикалов во вторичном пучке

Возможность получения ускоренных радикалов во вторичном пучке нами исследовалась при диссоциации молекул CF_3I . На рис. 6 показан времяпролетный спектр радикалов CF_3 , а также ускоренных и неускоренных молекул CF_3I . Вторичный молекулярный пучок формировался с помощью подложки с конусным отверстием, к которой прикреплялась полая четырехгранная пирамида, изготовленная из пластинок NaCl . Давление CF_3I над соплом составляло 3 атм. При падении первичного пучка на пирамиду внутри нее формировался скачок уплотнения. Молекулы CF_3I в скачке уплотнения возбуждались на частоте 1073.3 см^{-1} (линия $9R(12)$ лазера), резонансной с колебанием ν_1 молекул CF_3I [34]. Эта частота совпадает с максимумом спектральной зависимости выхода ИК многофотонной диссоциации CF_3I в газодинамически охлажденном потоке [35]. Плотность энергии возбуждающего излучения $\Phi \approx 3 \text{ Дж/см}^2$. При такой плотности энергии выход диссоциации CF_3I составляет $\geq 80\%$ [36, 37].

Для регистрации времяпролетного спектра 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 невозмож-

но было обнаружить радикалы CF_3 . Следует отметить, что продуктами ИК многофотонной 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 , молекулы CF_3I и атома йода нам удалось зарегистрировать времяпролетный спектр радикалов CF_3 . Нами была измерена скорость радикалов CF_3 и разброс их скоростей во вторичном пучке: $v_2 \approx 800 \text{ м/с}$, $\Delta v_2 \approx 120 \text{ м/с}$ (значение числа Маха составляет $M \approx v_2/\Delta v_2 \approx 6$). Таким образом, в настоящих экспериментах был получен интенсивный пучок охлажденных радикалов CF_3 с кинетической энергией $E_{kin} \approx 0.25 \text{ эВ}$. Ускорение радикалов CF_3 во вторичном пучке происходило за счет увеличения температуры газа из-за торможения. 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 $E_{kin}^L \approx 1.2 \text{ эВ}$ молекул CF_3I можно получить радикалы CF_3 с кинетической энергией $\geq 0.42 \text{ эВ}$. При диссоциации молекул SF_6 , ускоренных во вторичном пучке до $E_{kin} \approx 1.5 \text{ эВ}$, можно получить ускоренные радикалы SF_5 с кинетической энергией $\geq 1.23 \text{ эВ}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанный в данной работе метод позволяет получать интенсивные молекулярные пучки, в которых кинетической энергией молекул можно управлять путем их колебательного возбуждения мощным ИК лазерным импульсом в самом источнике. Показано, что интенсивность вторичного молекулярного пучка и степень охлаждения газа в нем могут быть сопоставимы с таковыми в первичном пучке. Оптимальными для получения вторичного молекулярного пучка являются сходящиеся–расходящиеся конусы типа сопла Лаваля. Получены интенсивные ($\geq 10^{20}$ молекул/ср·с) пучки молекул SF_6 и CF_3I с кинетической энергией приблизительно равной соответственно 1.5 эВ и 1.2 эВ без газа-носителя и молекулярные пучки SF_6 с кинетической энергией приблизительно равной 2.5 эВ и 2.7 эВ с газами-носителями, соответственно, He ($\text{SF}_6/\text{He} = 1/10$) и H_2 ($\text{SF}_6/\text{H}_2 = 1/10$). Показано, что путем диссоциации молекул мощным ИК лазерным излучением во вторичном источнике или в самом пучке можно получать также ускоренные радикалы. В заключение отметим, что недостатком рассмотренного метода получения высокоэнергетических молекулярных пучков является, вероятно, недостаточное охлаждение колебательных степеней

свободы молекул.

Автор выражает благодарность В. М. Апатину и В. В. Нестерову за техническую помощь. Работа частично поддержана РФФИ, проект № 00-03-33003-а и частично Американским фондом гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF), грант № RC1-2206.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pauly, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford University Press, New York (1988), p. 124.
2. W. R. Gentry, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford University Press, New York (1988), p. 54.
3. J. M. Girard, A. Lebehot, and R. Compargue. *J. Phys. D* **26**, 1382 (1993).
4. Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **108**, 404 (1995).
5. E. W. Becker, K. Bier, and H. Burghoff, *Z. Naturforsch.* **10a**, 7 (1955).
6. E. Kolodney and A. Amirav, *Chem. Phys.* **82**, 269 (1983).
7. R. Compargue, A. Lebehot, J. C. Lemonnier, and D. Murette, in *Rarefied Gas Dynamics*, ed. by S. S. Fisher, AIAA, New York (1980), p. 823.
8. U. Buck, E. Lessner, and D. Pust. *J. Phys. B* **13**, L125 (1980).
9. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Письма в *ЖЭТФ* **61**, 172 (1995).
10. G. N. Makarov, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 361 (1995).
11. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, М. В. Сотников, *Хим. физика* **17**, 35 (1998).
12. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, В. В. Нестеров, Письма в *ЖЭТФ* **73**, 735 (2001).
13. V. M. Apatin, G. N. Makarov, and V. V. Nesterov, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 101 (2001).
14. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
16. Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, ч. 1, Наука, Москва (1991).
17. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в *ЖЭТФ* **71**, 583 (2000).
18. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 345 (2000).
19. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **119**, 5 (2001).
20. G. N. Makarov and A. N. Petin. *Chem. Phys.* **266**, 125 (2001).
21. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood, Academic, New York (1985).
22. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 595 (1978).
23. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
24. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
25. R. V. Ambartzumian, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, A. A. Purezky, and B. A. Chajanov, *Appl. Phys.* **22**, 409 (1980).
26. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, *КЭ* **31**, 263 (2001).
27. R. S. McDowell, J. B. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochimica Acta A* **42**, 351 (1986).
28. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
29. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, *J. Mol. Spectr.* **91**, 80 (1982).
30. J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
31. Г. Н. Макаров, Дисс. ... докт. физ.-матем. наук, ИСАН, Троицк (1989).
32. J. M. Weulersse and R. Genier, *Appl. Phys.* **24**, 363 (1981).
33. С. А. Ахманов, В. М. Гордиенко, А. В. Михеенко, В. Я. Панченко, Письма в *ЖЭТФ* **26**, 603 (1977).
34. W. Fuss, *Spectrochimica Acta A* **38**, 829 (1982).
35. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *КЭ* **25**, 545 (1998).
36. В. Н. Баграташвили, В. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров, Е. А. Рябов, В. В. Тяхт, *ЖЭТФ* **77**, 2238 (1979).
37. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *КЭ* **10**, 1435 (1983).