

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**Управление параметрами и составом
молекулярных и кластерных пучков
с помощью инфракрасных лазеров**

Г.Н. Макаров

Широкое применение молекулярных и кластерных пучков в научных исследованиях и практических приложениях обуславливает необходимость и актуальность разработки методов по управлению их параметрами и составом. Среди разработанных для этого способов большое место занимают методы, основанные на использовании лазеров. Представлены результаты исследований по управлению параметрами и составом молекулярных и молекулярно-кластерных пучков с помощью инфракрасных (ИК) лазеров. Описываются методы и приводятся результаты исследований по ускорению нейтральных молекулярных пучков посредством колебательного возбуждения молекул на выходе из сопла. Анализируются результаты экспериментов по получению высокоэнергетических молекул и генерации молекулярных радикалов во вторичных импульсных молекулярных пучках, получаемых за счёт формирования скачка уплотнения перед твёрдой поверхностью при взаимодействии с нею интенсивного импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока, когда молекулы возбуждаются лазером непосредственно в самом источнике вторичного пучка. Указанным способом получены молекулярные пучки с кинетической энергией от одного до нескольких электронвольт. Найдены оптимальные условия для получения высокоэнергетических молекул. Рассматриваются методы определения состава и содержания импульсных молекулярных кластерных пучков. Обсуждаются результаты исследований по управлению составом и содержанием молекулярных кластерных пучков с помощью ИК-лазеров посредством резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров лазерным излучением в зоне газодинамического расширения на выходе из сопла. Кратко рассматриваются также другие, в том числе лазерные, методы управления скоростью атомов и молекул в пучках.

Ключевые слова: атомы, молекулы, кластеры, наночастицы, молекулярные и кластерные пучки, методы детектирования молекулярных и кластерных пучков, управление параметрами и составом молекулярных и кластерных пучков с помощью лазеров

PACS numbers: **06.30.-k, 07.77.Gx, 33.80.-b, 36.40.-c,**
41.75.Jv, 42.62.Fi, 82.50.Hp

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.10.038269>

Содержание

1. Введение (690).
2. Методы получения ускоренных молекулярных пучков и управление их параметрами (691).
 - 2.1. Основы методов. Результаты ранних исследований.
 - 2.2. Управление скоростью молекулярных пучков с помощью вращающегося источника.
 - 2.3. Прецизионные лазерные методы ускорения и замедления атомов и молекул.
3. Ускорение интенсивных нейтральных молекулярных пучков и струй в результате колебательного возбуждения молекул инфракрасным лазером на выходе из сопла (698).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 27 июня 2017 г.,
после доработки 21 сентября 2017 г.

- 3.1. Основы метода.
- 3.2. Экспериментальная реализация метода.
- 3.3. Результаты исследований.
4. Получение высокоэнергетических молекул во вторичных молекулярных пучках (701).
 - 4.1. Метод формирования вторичных импульсных молекулярных пучков.
 - 4.2. Характеристики вторичных молекулярных пучков.
 - 4.3. Генерация высокоэнергетических молекул во вторичных пучках.
 - 4.4. Генерация ускоренных радикалов во вторичном пучке.
5. Определение состава и содержания молекулярных кластерных пучков (705).
 - 5.1. Некоторые замечания.
 - 5.2. Основы метода и его реализация в эксперименте.
 - 5.3. Результаты исследований.
6. Управление составом и содержанием кластерных пучков с помощью инфракрасных лазеров (708).
 - 6.1. Основы метода и объекты исследования.
 - 6.2. Экспериментальная реализация метода.
 - 6.3. Результаты исследований и их анализ.
7. Заключение (715).

Список литературы (716).

1. Введение

Сегодня широкое применение в научных исследованиях и практических приложениях находят молекулярные и кластерные пучки (см., например, монографии и сборники научных трудов [1–19] и обзоры [20–53]). Среди них — высокоэнергетичные молекулярные пучки [21, 37, 54–72], в которых кинетическая энергия молекул (атомов) значительно превышает их тепловую энергию при комнатной температуре ($E_{\text{kin}} \leq 0,025$ эВ), а также низкоэнергетичные молекулярные пучки [39, 40, 69–79], в которых кинетическая энергия частиц существенно меньше их тепловой энергии при $T \approx 300$ К.

Интенсивные пучки ($\geq 10^{18}–10^{20}$ молекул на 1 ср с) ускоренных молекул с кинетической энергией в области от одного до нескольких электронвольт требуются в различных областях фундаментальных и прикладных исследований (изучение химических реакций с энергетическими барьерами, упругих и неупругих столкновений, взаимодействия молекул с поверхностью, моделирование околоземного орбитального пространства) [21, 54–61]. Низкоэнергетичные молекулярные пучки необходимы для изучения химических реакций без барьера, в спектроскопии, холодной химии, в прецизионных измерениях с лазерными, магнитными и оптическими ловушками и т.д. [39, 40, 69–79].

Кластерные пучки активно используются для изучения процессов взаимодействия излучения с веществом, в том числе в экстремальных условиях, а также в разнообразных практических применениях [8, 9, 20, 28–34, 37, 44, 47, 80–158]. В результате возбуждения кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами [80–118] можно получать высокоионизованные атомы и высокоэнергетичные ионы, а также наблюдать кулоновский и гидродинамический взрывы кластеров [80–97], получать рентгеновское излучение [98–109] и нейтроны [110–118]. Высокоэнергетичные кластеры и кластерные ионы используются для изучения процессов их взаимодействия с поверхностью [8, 9, 21, 29–31, 33, 47], инициирования химических реакций [119–128], напыления плёнок [9, 29, 30, 33, 129–144], создания новых материалов [137–144] и обработки поверхности [145–158]. Интерес к кластерам и кластерным пучкам сильно возрос в связи с быстрым развитием нанотехнологии [159–162]. В последнее время активно исследуются индуцированные лазерным излучением внутрикластерные физико-химические процессы в молекулярных ван-дер-ваальсовых кластерах [24, 28, 42, 48, 163–193], их спектры и структура [18, 22, 23, 28, 41, 42, 45, 49–52, 163–169], температура [31, 36, 43, 173–176, 178], внутрикластерная динамика [22, 23, 41–43, 45, 48, 164–168, 181, 183, 186, 187, 192]. Изучается их фрагментация при резонансном возбуждении интенсивными инфракрасными (ИК) лазерными импульсами молекул, входящих в состав кластеров [48, 172, 180, 181, 183, 186, 187, 190, 192, 193]. Исследуются селективные процессы с участием кластерных и молекулярных пучков [25, 27, 170, 184, 185, 188, 191, 193]. Кластерные пучки представляют интерес и с точки зрения изучения свойств самих кластеров и процессов с их участием [8, 10–17, 29, 31–35, 44, 46, 192].

В связи с широким использованием молекулярных и кластерных пучков в научных исследованиях и практических приложениях важной и актуальной проблемой является разработка методов управления их парамет-

рами и составом. В настоящем обзоре представлены результаты исследований по управлению параметрами и составом молекулярных и молекулярно-кластерных пучков с помощью ИК-лазеров. Мы ограничились рассмотрением и анализом методов получения высокоэнергетичных нейтральных молекулярных пучков (с кинетической энергией в диапазоне от $\approx 0,1$ до 5 эВ) и управления их параметрами, оставив рассмотрение и анализ широкого спектра работ по получению и управлению параметрами низкоэнергетичных молекулярных и атомных пучков вне рамок данного обзора. Вместе с тем мы кратко рассматриваем также методы, которые применимы для получения и управления параметрами как высокоэнергетичных, так и низкоэнергетичных атомных и молекулярных пучков.

Наиболее распространённым способом получения интенсивных молекулярных и кластерных пучков является их выделение с помощью скиммеров из газодинамически охлаждённых струй, получаемых с помощью непрерывных или импульсных сопел [4–8, 26, 29, 34, 50–52]. Основными характеристиками молекулярных пучков являются интенсивность, скорость и ширина скоростного распределения молекул или атомов в пучке (степень охлаждения газа), а важными характеристиками кластерных пучков — состав и содержание кластеров в пучке. Именно рассмотрение и анализ методов и результатов исследований по управлению указанными параметрами молекулярных и кластерных пучков и являются основной целью данного обзора.

Отметим, что недавно автором были опубликованы обзоры [188, 192], в которых также исследовались процессы в кластерах при их колебательном возбуждении ИК-лазерами. В связи с этим подчеркнём, чем настоящий обзор отличается от работ [188, 192]. В обзоре [188] рассматривались вопросы, связанные с разработкой низкоэнергетичных методов молекулярного лазерного разделения изотопов с участием молекулярных и кластерных пучков, основанные на изотопно-селективном колебательном возбуждении молекул и небольших ван-дер-ваальсовых кластеров ИК-лазерами. В обзоре [192] рассмотрены и проанализированы методы спектроскопии кластеров и атомно-молекулярных комплексов, основанные на процессе их ИК-колебательной предиссоциации, а также методы исследования внутрикластерной динамики, т.е. методы измерения времён внутримолекулярной и внутрикластерной релаксации поглощённой кластерами энергии и времён фрагментации кластеров при их колебательном возбуждении мощными сверхкороткими ИК-лазерными импульсами. Однако в данном обзоре рассматриваются совершенно другие проблемы, отличающиеся от обсуждаемых в [188, 192], а именно, методы и результаты по управлению параметрами, составом и содержанием самих (исходных) молекулярных и кластерных пучков. Поэтому как по тематике и представленным результатам, так и по содержанию и сути рассматриваемых в нём проблем он существенно отличается от обзоров [188, 192].

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 кратко описываются методы получения ускоренных молекулярных пучков и управления их параметрами с помощью нагрева сопла, аэродинамического ускорения, формирования разного рода разрядов в источнике, резонансного возбуждения молекул непрерывным ИК-лазерным излучением. Рассматриваются основы мето-

дов и результаты ранних исследований. Описывается метод получения ускоренных и замедленных молекулярных пучков с помощью врачающегося источника пучка. Анализируются прецизионные лазерные методы управления движением атомов и молекул, в том числе их ускорения и замедления, с использованием дипольных и пондеромоторных сил, градиентных полей и периодических потенциалов (оптических решёток), создаваемых интенсивными сверхкороткими лазерными импульсами.

В разделе 3 детально рассматривается метод получения ускоренных молекулярных пучков, в основе которого лежит процесс ИК-многофотонного возбуждения молекул в области расширения газа непосредственно на выходе из сопла. Описываются основы метода и его реализация в эксперименте. Рассмотрены экспериментальная установка и метод исследования. Представлены результаты исследований по получению ускоренных молекулярных пучков, и дан их анализ. Найдены оптимальные условия для получения ускоренных молекулярных пучков. Показано, что с помощью этого метода можно получать молекулярные пучки с кинетической энергией от 0,01–0,02 эВ до 1,0–1,2 эВ.

Раздел 4 посвящён описанию и подробному рассмотрению и анализу метода получения высокоэнергетических молекул во вторичных импульсных молекулярных пучках, формирующихся при взаимодействии интенсивных импульсных газодинамически охлаждённых молекулярных пучков (потоков) с твёрдой поверхностью. Описывается метод получения интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков. Анализируются результаты исследований по получению ускоренных и неускоренных молекул во вторичных пучках. Определены оптимальные условия для получения высокоэнергетических молекул во вторичных пучках. Показано, что с использованием вторичных импульсных молекулярных пучков можно получать высокоэнергетические молекулы с управляемой кинетической энергией в диапазоне от 0,01–0,02 эВ до 1,5–3,0 эВ, а также ускоренные молекулярные радикалы.

В разделе 5 рассматриваются методы определения состава кластерных пучков. Подробно описывается и анализируется новый метод определения состава и содержания нейтральных импульсных кластерных пучков по ионным сигналам кластерных фрагментов, которые отражают времяпролётные спектры кластеров в пучках. Показано, что с помощью этого метода можно определять состав и содержание нейтральных ван-дер-ваальсовых молекулярных и атомно-молекулярных кластеров в пучках, как однородных, так и смешанных. Возможности метода продемонстрированы на примере пучков смешанных кластеров $(SF_6)_m \cdot Ag_n$ (где $1 \leq m \leq 4$ и $0 \leq n \leq 9$ — число молекул и атомов в кластерах соответственно) разного размера.

Раздел 6 посвящён описанию и подробному рассмотрению и анализу результатов экспериментальных исследований по управлению составом и содержанием молекулярных кластерных пучков с помощью ИК-лазеров за счёт резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров в области выхода из сопла, что приводит к подавлению кластеризации молекул и диссоциации небольших кластеров в пучке. Исследования проводились с молекулами SF_6 и CF_3I в условиях разбавления этих молекулярных газов в аргоне или ксеноне. В экспериментах использовались CO_2 -лазеры непрерывного действия.

1*

Описываются экспериментальная установка и метод исследования. Приведены результаты исследований по подавлению кластеризации молекул и диссоциации кластеров. Найдены условия, при которых реализуется наиболее эффективное управление процессами подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров в пучках.

Наконец, в разделе 7 представлены основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Методы получения ускоренных молекулярных пучков и управления их параметрами

2.1. Основы методов.

Результаты ранних исследований

Диапазон энергий частиц в области примерно от одного до нескольких электронвольт труден для освоения, и на сегодня нет универсального метода получения молекулярных (атомных) пучков с кинетической энергией в указанном диапазоне. Существует несколько способов решения этой проблемы [6–8, 54–61]. Их можно классифицировать в соответствии с процессом, который лежит в основе управления энергией атомов или молекул. В основе одних методов лежит электростатический процесс, в котором используется нейтрализация ускоренных ионных пучков [54]. В других методах используется термодинамический процесс, основанный на выделении молекулярных (атомных) пучков с помощью скиммеров из сверхзвуковых струй.

В первом случае управление кинетической энергией молекул осуществляется подбором напряжения на ускоряющих электродах, установленных на пути заряженных частиц пучка. В других случаях управление энергией (скоростью) частиц пучка производится посредством изменения температуры T_0 газа до расширения через сопло. Связь между скоростью частиц пучка и температурой T_0 определяется [4–8, 56, 57] соотношением

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} k_B(T_0 - T_{||}), \quad (2.1)$$

где v — установившаяся скорость потока, m — масса молекулы (или атома), $\gamma = c_p/c_V$ — отношение удельных теплёмкостей расширяющегося газа (показатель адиабаты), k_B — постоянная Больцмана, $T_{||}$ — установившаяся температура молекул или атомов в пучке. Из соотношения (2.1) следует, что при комнатной температуре газа в источнике кинетическая энергия молекул в пучке, в зависимости от величины показателя адиабаты γ , составляет примерно от ≈ 50 – 60 мэВ (для одноатомного газа) до ≈ 150 – 200 мэВ (для газа многоатомных молекул).

Таким образом, при комнатной температуре газа в источнике кинетическая энергия молекул в пучке не может быть увеличена, за исключением случаев, когда интересующий нас газ разбавляется в более лёгком газеносителе (H_2 , He , CH_4 , ...) [194, 195]. Этот метод, называемый методом аэродинамического ускорения, не слишком эффективен в случае, когда отношение масс интересующего газа и носителя мало. Его можно комбинировать с нагреванием сопла до температуры $T_0 \approx 3000$ К.

Методы, использующие нагрев сопла до высоких температур, не универсальны, поскольку при высоких температурах возможны химические реакции, диссоциация молекул, разрушение материала сопла и т.д.

Другие методы были разработаны для получения энергетических пучков атомов водорода и кислорода. Фотолиз НBr [196, 197] или HI [198, 199] использовался для генерации высокоэнергетичных атомов водорода. В этих методах для фотолиза молекул применяются импульсные лазеры и получаемые потоки атомов водорода имеют очень низкую интенсивность. Для получения высокоэнергетичных атомных пучков можно также комбинировать одновременно диссоциацию молекул и нагрев газа с помощью разряда [55], поджигаемого в соответствующей газовой среде. Микроволновый [60, 200], радиочастотный [201] и дуговой [202, 203] разряды использовались для генерации пучков атомов кислорода с целью изучения химических реакций. Кинетические энергии получаемых такими способами атомов кислорода составляют $\leq 0,8$ эВ, и управлять энергией атомов довольно трудно.

В работах [56, 204–207] для генерации высокоэнергетичных атомных пучков успешно применялись импульсные или непрерывные оптические разряды [208, 209]. В методе, использующем непрерывный оптический разряд, плазма поджигается импульсным лазером либо электрической искрой, а поддерживается непрерывным CO₂-лазером (рис. 1) [57, 58]. Плазма поджигается внутри сопла непосредственно перед выходным отверстием. Этим способом в работах [56–58] получены пучки атомов аргона с кинетической энергией до 2,55 эВ. Комбинацией нагрева сопла и аэродинамического ускорения в работе [210] получены с использованием газоносителя водорода (при отношении давлений $p(\text{Xe})/p(\text{H}_2) = 0,23/100$) непрерывные пучки атомов ксенона с кинетической энергией до ≈ 30 эВ.

В работе [211] значительное увеличение скорости молекул SF₆ в пучке наблюдалось в случае воздействия на молекулы резонансного излучения непрерывного CO₂-лазера внутри прозрачного для излучения лазера капилляра сопла непосредственно перед выходным отверстием. Кинетическая энергия возбуждаемых лазерным излучением молекул составляла $\approx 0,21$ эВ. В работах [212, 213] наблюдалось ускорение молекул SF₆ (на 5–

25 %) в непрерывной сверхзвуковой струе при возбуждении их непрерывным излучением CO₂-лазера мощностью 5–20 Вт (при давлении газа над соплом ≈ 2 атм) в области столкновений вблизи выхода из сопла. В экспериментах [211–213] ускорение молекул в пучке происходило в результате того, что поглощаемая ими из лазерного поля энергия, которая приводила к колебательному возбуждению молекул вследствие релаксационных процессов, происходящих в области столкновений, частично переходила в направленное движение молекул.

Метод аэродинамического ускорения в комбинации с нагревом сопла применён в исследованиях [214, 215] по ускорению нейтральных изомеров кластеров кремния Si_N (размерами $N = 20–109$) в смеси с газом-носителем гелием. Кластеры кремния генерировались методом испарения кремниевого стержня, расположенного вблизи выходного канала сопла, импульсным Nd:YAG-лазером. При этом образовывались изомеры кластеров кремния цилиндрической и сферической формы. Поскольку указанные изомеры имеют разные сечения столкновения с атомами гелия, эффективность их ускорения атомами различна. Поэтому кластеры различной формы имели разную конечную скорость в пучке, т.е. разные времяпролётные спектры. Изменяя температуру источника, можно было изменять относительное содержание изомеров в пучке. Это в свою очередь приводило к изменению времяпролётных спектров кластеров. На основе анализа времяпролётных спектров авторы определили относительное содержание изомеров кластеров кремния в пучке, ихспектное соотношение и изучили зависимостьспектного соотношения от размера кластеров. Установлено [214], что изомеры цилиндрической формы являются метастабильными и с повышением температуры источника их концентрация в пучке уменьшается.

2.2. Управление скоростью молекулярных пучков с помощью врачающегося источника

Оригинальный метод получения ускоренных, а также замедленных молекулярных пучков предложен и развит в работах [69–72]. Метод основан на использовании быстровращающегося источника пучка (рис. 2а). Источник молекулярного пучка устанавливается вблизи остряя полого быстровращающегося ротора. Это позволяет сместить скоростное распределение пучка вперёд или назад в широком диапазоне скоростей (рис. 2б, в) по отношению к распределению, полученному со стационарным источником. Как видно из рис. 2а, в основе метода получения ускоренных или замедленных молекулярных пучков лежит тот факт, что в лабораторной системе координат скорость молекул, получаемых с неподвижным источником, увеличивается или уменьшается примерно на величину периферийной скорости врачающегося источника пучка.

В полученном таким способом молекулярном пучке распределение скоростей молекул потока в лабораторной системе координат выражается как [70, 72]

$$F(V) = C_N V^2 (V - V_{\text{rot}}) \exp \left[- \left(\frac{V - u_{\text{lab}}}{\Delta v} \right)^2 \right], \quad (2.2)$$

где C_N — нормировочная константа, зависящая от давления газа над соплом и параметров установки, V_{rot} — периферийная скорость источника пучка (ро-

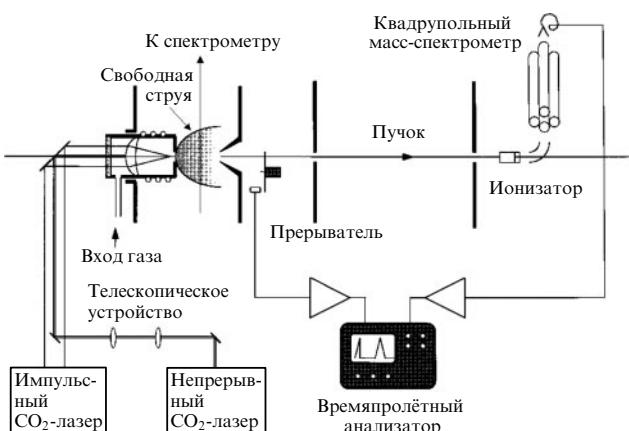


Рис. 1. Общая схема поддерживаемой ИК-лазером свободной плазменной струи и генератора атомного пучка с времяпролётным анализатором [56, 58].

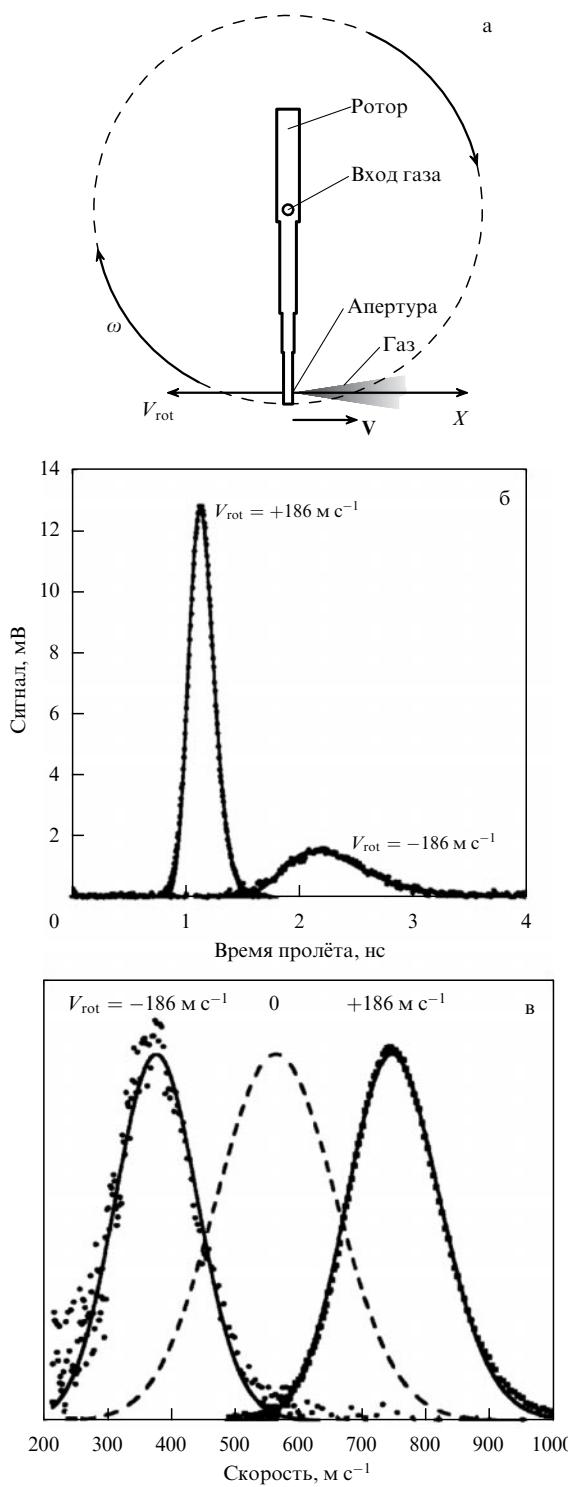


Рис. 2. (а) Схема вращающегося источника молекулярного пучка в режиме получения замедленных пучков (вид сверху). (б) Времяпролётные спектры сверхзвуковых пучков атомов аргона, полученные при работе источника в режиме ускорения ($V_{\text{rot}} = 186 \text{ м с}^{-1}$) и замедления ($V_{\text{rot}} = -186 \text{ м с}^{-1}$) пучков. (в) Те же спектры, трансформированные в распределения частиц по скоростям. Диаметр сопла $d = 0,01 \text{ см}$, давление газа над соплом $p_0 = 30 \text{ Торр}$ ($p_0d = 0,3 \text{ Торр см}$). Штриховая кривая на рис. в показывает распределение частиц по скоростям в стационарном пучке [70].

тора), $u_{\text{lab}} = u + V_{\text{rot}}$ — скорость потока вдоль центральной оси пучка в лабораторной системе координат, u — скорость потока относительно выхода из вращающегося

сопла. При работе в режиме замедления молекул ротор вращается в противоположную сторону по отношению к выходящему из сопла газовому потоку ($V_{\text{rot}} < 0$), а в режиме ускорения молекул ротор вращается по направлению потока ($V_{\text{rot}} > 0$) (рис. 2а). Скорость потока и ширина скоростного распределения молекул в пучке (степень охлаждения газа) определяются соотношениями

$$u = \left(\frac{2k_B T_0}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{T_{\parallel}}{T_0} \right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

$$\Delta v = \left(\frac{2k_B T_{\parallel}}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

Температура T_{\parallel} , обозначающая установившуюся локальную (иногда называемую параллельной или продольной) температуру молекул в пучке, соответствует поступательному движению молекул относительно скорости потока, и ею определяется, согласно соотношению (2.4), ширина скоростного распределения молекул в пучке.

Схема экспериментальной реализации этого способа показана на рис. 3. В таблице 1 приведены параметры молекулярных пучков, сформированных с помощью этого метода "вращающихся сверхзвуковых молекулярных пучков" [70]. Получены ускоренные, а также замед-

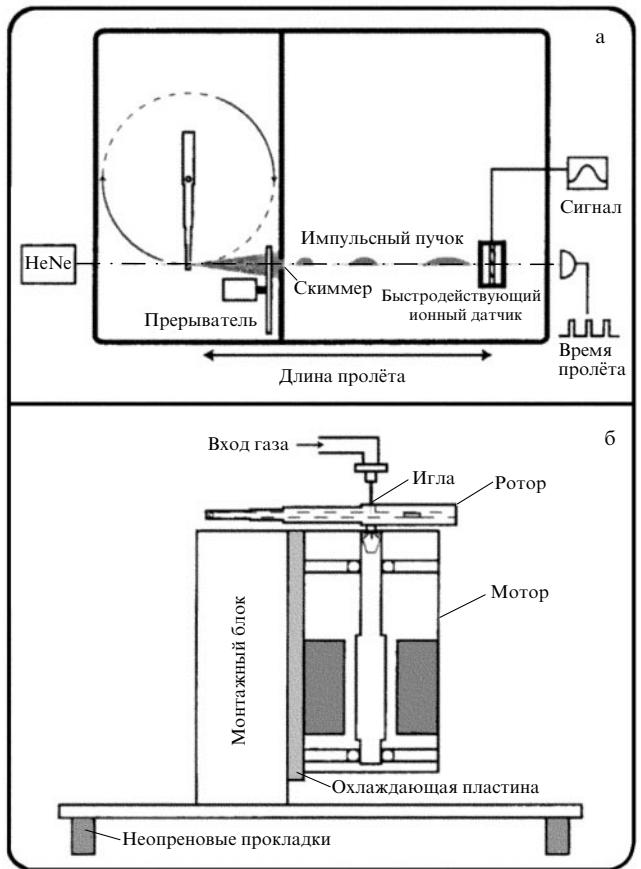


Рис. 3. Схема экспериментальной установки с вращающимся источником пучка: (а) аппаратура для времяпролётных измерений (вид сверху). (б) (вид сбоку) вращающийся ротор, элементы ввода газа и механизм вращения ротора, включая компоненты для его охлаждения водой и демпферы для подавления вибраций [70].

Таблица 1. Параметры * для вращающихся сверхзвуковых пучков [70]

Атомы, молекулы	$p_0 d$, Торр см	V_{rot} , м с $^{-1}$	u_{lab} , м с $^{-1}$	E_{lab}/k_B , К	λ_{lab} , Å	Δv , м с $^{-1}$	T_{\parallel} , К
Ar	1,12	-403	170	70	0,582	87	18
Ar	1,02	0	518	645	0,191	75	14
Ar	1,15	+403	974	2282	0,102	64	10
Xe	1,03	-273	59	27	0,512	31	7,7
Xe	1,04	0	295	686	0,102	34	9,1
Xe	17,1	+403	720	4084	0,042	18	2,6
SF ₆	2,31	-310	55	27	0,493	80	57
SF ₆	0,224	0	307	828	0,088	94	77
SF ₆	16,6	+403	763	5112	0,036	68	41
O ₂ в Xe	1,53	0	299	172	0,414	39	2,9
O ₂ в Xe	1,83	-248	67	8,6	1,85	85	14
CH ₃ F в Xe	1,52	0	319	208	0,365	43	3,7
CH ₃ F в Xe	1,66	-248	91	17	1,28	94	18

* Параметр λ_{lab} соответствует длине волны де Броиля λ_B в лабораторной системе координат.

ленные молекулярные пучки инертных газов, кислорода, CH₃F, SF₆. Замедление молекул O₂ и CH₃F производилось также в комбинации с аэродинамическим методом с использованием для замедления молекул тяжёлого газоносителя ксенона. Установлено, что с помощью этого метода можно существенно ускорить или замедлить атомы и молекулы в пучке. Например, получены замедленные и ускоренные пучки атомов Xe со скоростями соответственно 40 ± 5 м с $^{-1}$ и 720 м с $^{-1}$ [70, 72] и пучки молекул SF₆ со скоростями 55 и 763 м с $^{-1}$ [70].

Усовершенствованная версия такого источника пучка [71] позволяет создавать интенсивные импульсные молекулярные пучки длительностью от 0,1 до 0,6 мс (в зависимости от скорости вращения ротора). Число молекул в пучке составляет около 10¹² при скорости пучка ≈ 35 м с $^{-1}$ и около 10¹⁵ при скорости 400 м с $^{-1}$. Этим способом можно замедлить или ускорить пучки практически любых молекул в газовой фазе. Пучки с регулируемой скоростью представляют интерес в экспериментах по исследованию процессов столкновения частиц при небольших энергиях и химических реакций с невысоким барьером в пересекающихся под небольшим углом (сливающихся) молекулярных пучках. При небольших скоростях частиц в пучке, когда длина волны де Броиля λ_B становится сопоставимой с расстоянием между частицами, в процессах взаимодействия частиц начинают проявляться квантовые эффекты. При этом становится возможным изучать их влияние на происходящие процессы. (Отметим, что $\lambda_B = h/p = h/(mv)$, где h — постоянная Планка, p — импульс, m — масса, v — скорость частицы.)

Основным недостатком рассматриваемого метода является то, что лишь небольшая часть выходящего из сопла газа используется по назначению, т.е. для получения пучка, в то время как основная доля расходуемого газа рассеивается в вакуумной камере, создавая нежелательный фон. Из других недостатков кроме сложности реализации метода следует отметить, что с таким источником невозможно получить молекулярные пучки труднолетучих соединений, когда необходимо, например, использовать лазерное испарение образца. Рассматриваемый источник пучка применим лишь в случае газов, имеющих высокое давление паров при нормальных условиях.

2.3. Прецизионные лазерные методы ускорения и замедления атомов и молекул

В последнее время интенсивно развивались прецизионные лазерные методы ускорения [74, 216–218] и замедления [73–79] атомных и молекулярных пучков. Особенно большое внимание уделялось разработке методов замедления атомных и молекулярных пучков (см., например, работы [73, 76–79] и приведённые там ссылки).

Низкоэнергетичные пучки атомов и молекул применялись в исследованиях по управлению движением атомов и молекул с помощью лазеров и электрических и магнитных полей (ловушек) [219–221], в том числе с целью разработки методов охлаждения и пленения атомов с использованием лазеров [222–224], получения бозе-Эйнштейновских конденсатов [225–227], реализации атомных фонтанов [228, 229] и часов [229–233].

Отметим, что С. Чу (S. Chu), У.Д. Филлипс (W. Phillips) и К.Н. Коэн-Тануджи (C. Cohen-Tannoudji) была присуждена Нобелевская премия по физике за 1997 год [222–224] "за создание методов охлаждения и пленения атомов с помощью лазерного света", а Э.А. Корнелл (E.A. Cornell), В. Кеттерле (W. Ketterle) и К.Э. Виман (C.E. Wieman) были удостоены Нобелевской премии по физике за 2001 год "за достижение конденсации Бозе–Эйнштейна в разрежённых газах щелочных металлов и за начальные фундаментальные исследования свойств конденсатов" [226, 227].

Некоторые из прецизионных лазерных методов управления движением атомов и молекул применимы также для ускорения указанных частиц. Эти методы основаны на использовании либо пондеромоторных сил, создаваемых интенсивными лазерными импульсами при взаимодействии с атомами [217, 234], либо импульсных градиентных полей [235], дипольных сил [236, 237] или периодических потенциалов (оптических решёток), создаваемых двумя лазерами [74, 216, 218].

Так, в работах [236, 237] индуцированные мощным нерезонансным лазерным излучением дипольные силы применялись для отклонения молекул CS₂ [236, 237] и I₂ [237] из пучка и их ускорения и замедления. В указанных работах молекулярный пучок пересекался под прямым углом со сфокусированным лазерным пучком. При этом наблюдалось изменение поперечной скорости молекул в пучке. Установлено, что изменение скорости

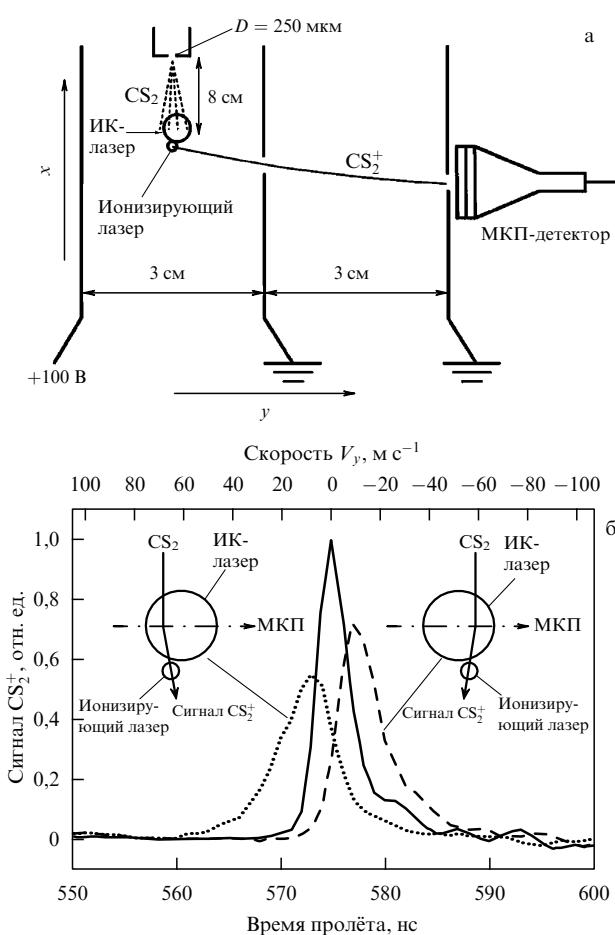


Рис. 4. (а) Схема экспериментальной установки (в части вакуумной камеры) по лазерному отклонению молекул CS_2 . Вид в направлении отклоняющего молекулы CS_2 ИК-лазерного луча (в направлении оси z). МКП-детектор — детектор на основе микроканальной пластинки (МКП). (б) Часть времени пролёта спектра, показывающего время прилёта на детектор ионов CS_2^+ из неотклонённого (сплошная кривая) и отклонённого (пунктирная и штриховая кривые) пучка. Показано относительное расположение фокусов отклоняющего молекулы ИК-лазера и ионизирующего лазера. Различие времён прилёта отклонённых молекул пучка от времени прилёта молекул, имеющих нулевую поперечную скорость, позволяет определить поперечную скорость молекул в пучке. Горизонтальные шкалы показывают время прилёта молекул на детектор и их поперечную скорость V_y [236, 237].

пропорционально пространственному градиенту интенсивности лазерного пучка. Показано, что интенсивный лазерный пучок можно использовать как линзу для фокусировки молекулярного пучка.

Схема эксперимента приведена на рис. 4а [236]. Импульсный пучок молекул CS_2 формировался при расширении газа CS_2 при давлении ≈ 25 Торр либо без носителя, либо с газом-носителем неоном при суммарном давлении 1 атм через сопло диаметром 250 мкм и детектировался времязадержанным (time-of-flight — TOF) масс-спектрометром, установленным перпендикулярно оси пучка. Сопло работало с частотой 10 Гц. На расстоянии около 8 см от сопла молекулярный пучок пересекался под углом 90° со сфокусированным пучком импульсного Nd:YAG-лазера (длина волны генерации $\lambda = 1,06$ мкм, энергия в импульсе $E_p \approx 10$ мДж, частота следования импульсов $f = 10$ Гц, длительность импульса $\tau_p = 14$ нс на полуысоте (full width at half maximum —

FWHM) [236, 237] или CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6$ мкм, $E_p \approx 600$ мДж, $f = 10$ Гц, $\tau_p = 70$ нс) [237]. Излучение лазера фокусировалось в область пересечения с молекулярным пучком параболическим зеркалом в гауссово пятно размером в перетяжке $\omega_0 = 7$ мкм. При этом пиковая интенсивность в фокусе составляла $I_0 \sim 9 \times 10^{11}$ Вт см^{-2} при энергии в импульсе 10 мДж.

В экспериментах [236, 237] измерялось изменение поперечной скорости молекул в пучке (вдоль оси времязадержки масс-спектрометра, вдоль оси y (рис. 4а)). С целью детектирования производилась многофотонная ионизация нейтральных молекул жёстко сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком ($\lambda = 625$ нм) и измерялось распределение ионов CS_2^+ по времени пролёта из области взаимодействия до многоканальной пластиинки детектора масс-спектрометра. Как видно из рис. 4б, посредством изменения геометрии облучения молекулярного пучка сфокусированным излучением Nd:YAG-лазера можно либо ускорять, либо замедлять молекулы, а также фокусировать их.

Суть метода состоит в том, что когда молекулы пучка входят в область фокуса Nd:YAG-лазера, в них индуцируется дипольный момент. Это приводит к штарковскому сдвигу U основного состояния молекулы, определяемому выражением [238]

$$U(x, y, z, t) = -\frac{1}{4} \alpha E^2(x, y, z, t), \quad (2.5)$$

где $E(x, y, z, t)$ — зависящая от пространства и времени огибающая импульса, α — поляризуемость молекулы. С использованием величины статической поляризуемости для молекул CS_2 и I_2 из соотношения (2.5) получены [236, 237] оценки значений создаваемых лазером штарковских потенциалов в центре лазерного фокуса при интенсивности $I = 9 \times 10^{11}$ Вт см^{-2} : $U_0 = 10$ и 12 мэВ для молекул CS_2 и I_2 соответственно. Вычисленные авторами из полученных ими экспериментальных данных [237] по ускорению и замедлению молекул CS_2 и I_2 величины штарковских потенциалов составили соответственно $U_0(\text{CS}_2) = 7$ мэВ и $U_0(\text{I}_2) = 6,6$ мэВ, что хорошо соглашается с оценками, если учесть неточности в определении параметров лазерных полей. Поперечная скорость молекул CS_2 в пучке (без газа-носителя) первоначально составляла около $0,7$ м s^{-1} , а после воздействия отклоняющим частицы лазером достигала ≈ 11 м s^{-1} , т.е. молекулы ускорялись (и замедлялись) примерно на 10 м s^{-1} (рис. 4б) импульсом длительностью 14 нс [236].

Таким образом, в рассмотренных работах показана возможность как управления поперечной скоростью молекул в пучке, так и фокусировки молекулярных пучков. Метод применим практически для всех молекул и атомов. Вместе с тем, как следует из рассмотренных работ, этот метод может использоваться для управления скоростью низкоэнергетичных атомных и молекулярных пучков и получения ускоренных или замедленных пучков очень малой интенсивности.

Ускорение нейтральных атомов пондеромоторными силами, действующими на них в сильном поле коротких лазерных импульсов, исследовалось в работах [217, 234]. Эксперименты [217] и теоретические расчёты [234] проводились с атомами гелия. В работе [217] исследования проводились с эндоэнзиматическим атомным пучком (при давлении в источнике $\approx 3,75 \times 10^{-7}$ Торр). Атомы возбужда-

лись до метастабильного состояния He^* фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера с разными энергией (от 600 мкДж до 1,8 мДж), длительностью (от 40 до 120 фс) и интенсивностью (от $2,8 \times 10^{15}$ до $8,3 \times 10^{15}$ Вт см^{-2}). Электронно-возбуждённые атомы гелия (с энергией около 20 эВ) регистрировались позиционно-чувствительным детектором на основе микроканальной пластиинки (microchanel plate, MCP) [239]. Установлено [217], что пондеромоторные силы приводят к сверхсильному ускорению нейтральных атомов до величины, примерно в 10^{14} раз большей гравитационного ускорения Земли g . Вероятно, это самое большое из наблюденных до сих пор ускорение нейтральных атомов во внешнем поле. В работе [217] атомы гелия ускорялись в направлении, перпендикулярном направлению лазерного пучка, а в работе [234] показана возможность ускорять атомы как в направлении распространения лазерного луча, так и в противоположном направлении.

В основе метода лежит тот факт, что в лазерном поле на заряженную частицу действует пондеромоторная сила, определяемая соотношением

$$F_p = -\frac{q}{4m\omega^2} \nabla |E_0|^2. \quad (2.6)$$

Здесь m и q — масса и заряд частицы соответственно, $E(r, t) = E_0(r, t) \exp(i\omega t)$ — электрическое поле, ω — частота поля, $E_0(r, t)$ — медленно изменяющаяся амплитуда поля. Следовательно, в течение лазерного импульса на ионное ядро и электроны воздействует зависящая от массы пондеромоторная сила, в результате чего они приходят в движение. Это в свою очередь означает, что в первом приближении пондеромоторная сила действует на центр масс атома, вызывая его ускорение.

Физический механизм, приводящий к ускорению нейтральных атомов в сильном сфокусированном лазерном поле, состоит в следующем. Нейтральные атомы возбуждаются лазером при определённой интенсивности до высоколежащих (ридберговских) состояний. Высоковозбуждённые, а следовательно слабо связанные с ионным ядром, электроны при этом будут испытывать индуцированное лазерным полем так называемое дрожащее (quivering) движение. Дрожащие казисвободные электроны находятся под воздействием пондеромоторной силы в течение лазерного импульса благодаря градиенту интенсивности в сфокусированном лазерном пучке. Вследствие этого возбуждённый ридберговский атом будет "тащиться" (dragged) возбуждёнными электронами за счёт кулоновских сил взаимодействия между электронами и ионным ядром. В результате нейтральные атомы сильно ускоряются в направлении, перпендикулярном направлению лазерного луча, что и продемонстрировано в работе [217] (рис. 5). Возбуждённые атомы гелия с первоначальной поперечной скоростью в пучке $\leq 2 \text{ м с}^{-1}$ под воздействием импульсов длительностью 120 фс приобретали скорость до $\approx 55 \text{ м с}^{-1}$. Значения ускорений атомов гелия при возбуждении импульсами разной длительности находятся в диапазоне $(4,5-6,0) \times 10^{14} \text{ м с}^{-2}$ [217].

В работах [74, 216, 218, 235] управление движением нейтральных атомов и молекул, включая их ускорение, производилось с помощью глубоких оптических потенциалов (оптических решёток), создаваемых двумя высоконинтенсивными встречными лазерными пучками. Суть метода состоит в том, что с помощью распространяю-

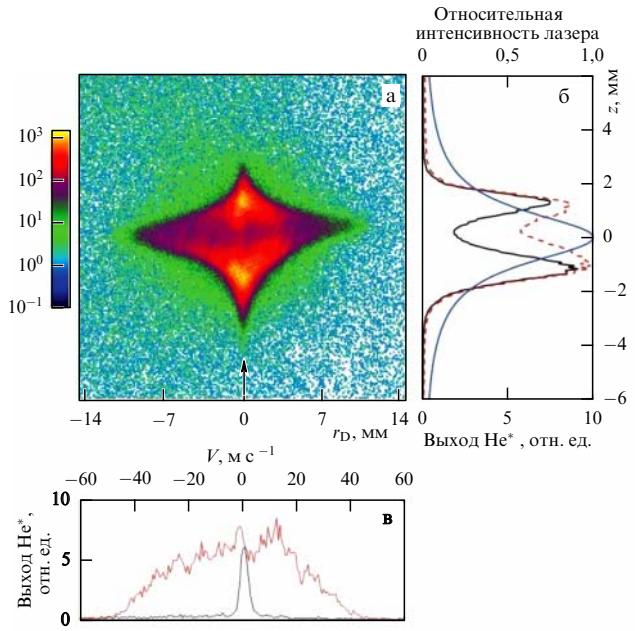


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Отклонение нейтральных атомов He после взаимодействия со сфокусированным лазерным пучком. (а) Распределение возбуждённых атомов He^* на детекторе (цветовая шкала отображает число атомов). Направление лазерного луча показано стрелкой. (б) Разрез распределения атомов вдоль направления лазерного луча (вдоль оси z) при $r_D = 0 \text{ мм}$ (чёрная кривая), проекция всего распределения на ось z (красная штриховая кривая) и интенсивность лазерного излучения вдоль оси z в единицах пиковой интенсивности лазера $I_0 = 6,9 \times 10^{15} \text{ Вт см}^{-2}$ (синяя кривая). (в) Разрезы распределения атомов при $z = 0$ (красная кривая) и $z = -2,7 \text{ мм}$ (чёрная кривая). Чёрная кривая показывает распределение скоростей возбуждённых нейтральных атомов в позиции, в которой нет действия пондеромоторных сил на атомы, и следовательно, демонстрирует "естественный" разброс скоростей атомов в пучке, в то время как красная кривая показывает увеличение скоростей атомов под действием пондеромоторных сил [217].

щихся под небольшим углом двух встречных лазерных пучков можно создать оптическую решётку (периодическую последовательность потенциальных ям) для ускорения атомов и молекул. Атомы или молекулы первоначально находятся либо в виде облака в магнитооптической ловушке [218], либо в молекулярном пучке [74, 216, 235].

Сила, действующая на частицу в созданном лазерными пучками потенциале, пропорциональна градиенту оптического поля, которое возникает в результате интерференции двух интенсивных почти противоположно направленных лазерных пучков (рис. 6а). Лазерные пучки создают [74, 218] одномерный периодический потенциал вида

$$U(z, t) = -\frac{2\alpha}{\epsilon_0 c} \sqrt{I_1(t) I_2(t)} \cos^2 \left[\frac{1}{2} (kz - \Delta\omega t) \right], \quad (2.7)$$

где α — эффективная поляризуемость частицы, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость свободного пространства, c — скорость света, $k = (4\pi \sin \phi)/\lambda$ — волновое число решётки, λ — длина волны используемого излучения, ϕ — полуугол между двумя пучками, $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ — разность угловых частот двух лазеров, $I_{1,2}(t)$ — интенсивности лазерных пучков. Благодаря неравенству нулю угловых частот создаётся оптическая решётка, движущаяся со скоростью $v_L = \Delta\omega/k$. Посредством

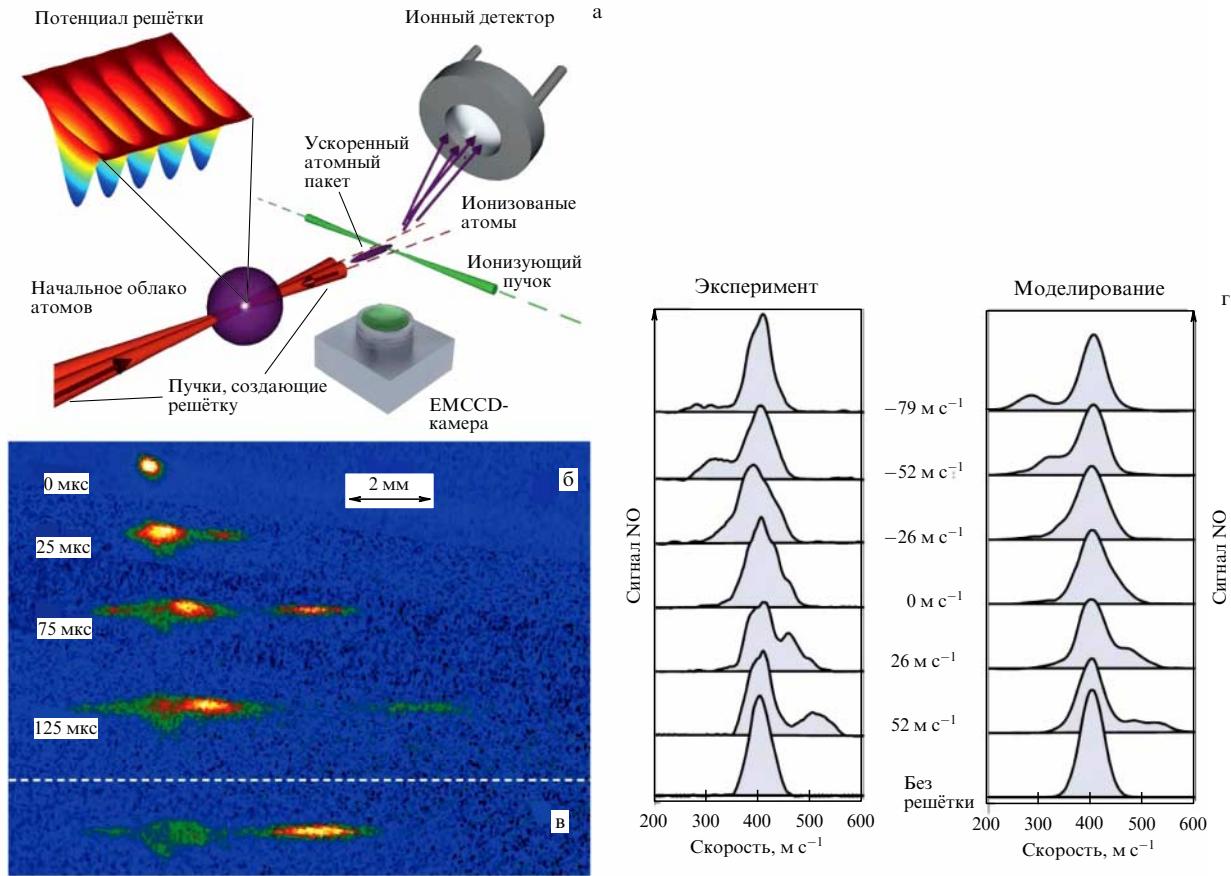


Рис. 6. (а) Схема ускорителя и диагностики. Два лазерных пучка большой интенсивности фокусируются и пересекаются под углом 172,5°, перекрываются с метастабильными атомами аргона, находящимися в магнитооптической ловушке (механизм ускорения и замедления атомов описан в тексте). Детектирование ионизованных (для времепролётных измерений) атомов пучка производится с помощью микроканальной пластинки. EMCCD (Electron Multiplying Charge Coupled Device) — ПЗС-камера (ПЗС — прибор с зарядовой связью) с электронным умножителем [218]. (б) Флуоресцентные изображения ускорения атомов аргона в результате резонансного возбуждения лазером на длине волн 811,53 нм. Атомы аргона первоначально до ускорения (при 0 мкс) находятся в виде облака в магнитооптической ловушке. Последующие задержанные во времени изображения показывают ускоренные атомы. (в) Изображение ускоренных атомов аргона при задержке 75 мкс в условиях, когда использовался в четыре раза более глубокий потенциал по сравнению с таковым на рис. б [218]. (г) Функции распределения скоростей молекул NO, возмущённых в результате воздействия на них оптических решёток. Указаны скорости решёток относительно скорости молекулярного пучка. Для сравнения приведены вычисленные возмущённые скоростные распределения молекул [74].

изменения величины $\Delta\omega$ можно управлять движением решётки и локализованных в потенциальной яме частиц. В экспериментах по ускорению частиц (атомов аргона [218]) решётка первоначально находилась в стационарном состоянии, а затем разность частот лазеров быстро увеличивалась, т.е. чирпировалась.

Этим методом в работе [218] ускорялись атомы аргона, первоначально находившиеся в ограниченном облаке в магнитооптической ловушке (рис. 6б,в). В зависимости от интенсивности используемых лазеров и процесса чирпирования разности частот (линейный или нелинейный) небольшая часть атомов аргона из облака приобретала скорость в диапазоне от $75 \text{ м} \text{с}^{-1}$ до $190 \text{ м} \text{с}^{-1}$. В работах [74, 216] этот метод использовался для ускорения холодных ($1,8 \text{ K}$) молекул NO в пучке. Скорость молекул, первоначально составлявшая $400 \text{ м} \text{с}^{-1}$, увеличивалась более чем на $50 \text{ м} \text{с}^{-1}$. Показано, что в случае, когда скорость наведённой лазерами решётки меньше скорости молекулярного пучка, некоторая доля молекул пучка замедляется (рис. 6г). Установлено [216], что с увеличением интенсивности лазерных пучков глубина

потенциала оптической решётки возрастает, и поэтому потенциальной ловушкой может быть захвачена и ускорена большая доля частиц газа. Проведённый авторами работы [216] анализ показывает, что скорость частиц в ловушке может быть увеличена от значений, характерных для комнатной температуры, до величин в диапазоне от 10 до 100 $\text{км} \text{с}^{-1}$ на длине пути всего в несколько сотен микрометров.

В работе [235] этим методом модифицировалось скоростное распределение молекул H_2 в пучке. Для формирования оптической решётки использовались лазерные импульсы на длине волны 532 нм (вторая гармоника Nd:YAG-лазера). Наблюдалось изменение скорости молекул в пучке на величину $(202 \pm 61) \text{ м} \text{с}^{-1}$ при первоначальной скорости молекул в пучке $563 \text{ м} \text{с}^{-1}$. Изучена зависимость величины изменения скорости от созданной лазерами оптической градиентной силы.

Отметим, что рассмотренные выше прецизионные методы весьма интересны в контексте их применения для управления движением атомов и молекул и манипуляции атомными и молекулярными пучками малой ин-

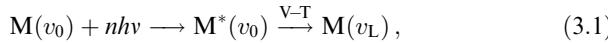
тенсивности. В разделах 3 и 4 мы рассмотрим методы, позволяющие получать высокоэнергетичные молекулярные пучки большой интенсивности и поэтому представляющие интерес с точки зрения их применения в научных исследованиях и на практике.

3. Ускорение интенсивных нейтральных молекулярных пучков и струй в результате колебательного возбуждения молекул инфракрасным лазером на выходе из сопла

3.1. Основы метода

Суть метода ускорения интенсивных нейтральных молекулярных пучков (сверхзвуковых струй), который был предложен и изучен в работах [62–64], заключается в следующем. Молекулы, вытекающие из сопла в вакуумную камеру, возбуждаются мощным резонансным ИК-лазерным излучением в зоне газодинамического расширения сразу на выходе из сопла, где концентрация молекул, а следовательно, и частота столкновений между ними довольно велики. Многофотонное поглощение молекул в сильном ИК-поле [25, 27, 240] приводит к значительному увеличению их внутренней (главным образом, колебательной) энергии. В то же время в результате быстрой колебательно-поступательной (V–T)-релаксации при расширении газа в вакуум происходит эффективная передача энергии из колебательных степеней свободы в поступательные, в результате чего молекулы ускоряются, в том числе и не поглощающие ИК-излучение.

Следовательно, процесс индуцированного ИК-лазером ускорения молекул в пучке схематически можно представить следующим образом:



где M и M^* — молекулы в основном и колебательно-возбуждённом состоянии, v_0 и v_L — скорости молекул в отсутствие возбуждения и при возбуждении лазерным импульсом соответственно, nhv — энергия, поглощённая молекулой из лазерного импульса.

Поскольку в условиях указанных экспериментов концентрация молекул в зоне облучения довольно высока (давление газа непосредственно на выходе из сопла $\approx 10 - 100$ Торр), как процесс многофотонного возбуждения, так и V–T-релаксация происходят эффективно, приводя к существенному увеличению скорости молекул в пучке.

3.2. Экспериментальная реализация метода

Схема эксперимента показана на рис. 7 [241, 242]. Для получения молекулярного пучка использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" (с диаметром отверстия 0,75 мм и временем открывания ≈ 60 мкс по полувысоте) [243]. Давление газа над соплом могло изменяться в пределах от $\approx 0,2$ до 5 атм. Срез сопла, изготовленного из дюраломиния, имел форму конуса длиной 15 мм с полным углом раствора 60° . Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась до давления около 1×10^{-6} Торр. Сопло работало с частотой 0,2 Гц. Для выделения молекулярного пучка из струи использовалась коническая диафрагма (скиммер) с диаметром отверстия 1,5 мм, кото-

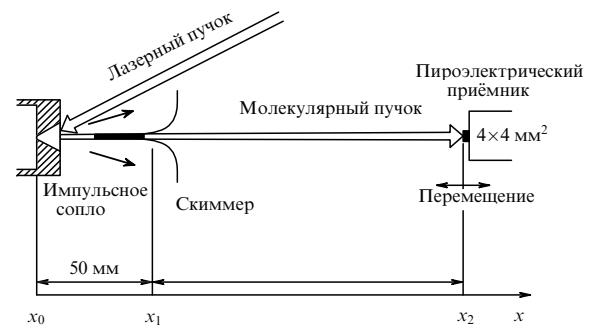


Рис. 7. Схема экспериментальной установки по получению ускоренных импульсных молекулярных пучков в результате колебательного возбуждения молекул ИК-лазером на выходе из сопла [62, 64].

рая устанавливалась на расстоянии 50 мм от среза сопла.

Молекулы возбуждались [241, 242] перестраиваемым по частоте импульсным CO₂-лазером с энергией в импульсе до 3 Дж. Излучение лазера направлялось внутрь конуса непосредственно в область выхода газа из сопла. Чтобы избежать оптического пробоя внутри конуса сопла, энергия лазера уменьшалась примерно до 0,1 Дж за счёт выделения одной поперечной моды генерации и дополнительного ослабления. Лазерное излучение направлялось в зону газодинамического расширения без фокусировки.

Молекулярный пучок детектировался [241, 242] пироэлектрическим приёмником (подвижным) [244] с временным разрешением $\approx 3 - 5$ мкс. Это позволяло получать времязпрёлётные (ВП) спектры молекул в различных точках на оси пучка [242] и непосредственно измерять наиболее вероятную скорость молекул в пучке (в максимуме времязпрёлётного распределения). Приёмником измерялась энергия молекул, распространяющихся внутри телесного угла, определяемого размерами активного элемента приёмника (4×4 мм²) и расстоянием x_0x_2 (см. рис. 7) от среза сопла до детектора.

Без предварительного возбуждения молекул сигнал с детектора пропорционален [241, 242] величине

$$S_0 \sim nv \left(E_a + E + \frac{mv^2}{2} \right) \sim nvE_0, \quad (3.2)$$

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 одну молекулу. При колебательном возбуждении молекул лазерным импульсом сигнал пропорционален величине

$$S_L \sim nv(E_0 + E_{ab}), \quad (3.3)$$

где E_{ab} — энергия, поглощённая молекулой из лазерного импульса, $E_0 = E_a + E + mv^2/2$. Добавочный по сравнению с таковым от невозбуждённых молекул сигнал, индуцированный на приёмнике, является мерой поглощённой молекулами пучка энергии из лазерного импульса при их колебательном возбуждении [241, 242].

Из анализа экспериментальных ВП-распределений "холодных" и колебательно-возбуждённых молекул опре-

делялись поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в пучке [241, 242]. При анализе ВП-спектров молекул использовалось стандартное (с двумя параметрами) выражение для распределения плотности числа молекул по скоростям в сверхзвуковом молекулярном пучке [4, 245]:

$$n(v) \sim \left(\frac{v}{u}\right)^2 \exp\left[-\frac{(v-u)^2}{\alpha^2}\right], \quad (3.4)$$

где u — средняя скорость молекул в пучке, $\alpha = (2k_B T_{||}/m)^{1/2}$ — наиболее вероятная скорость молекул в системе координат, связанной с пучком. 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 [241, 242].

При возбуждении молекулы в пучке на достаточно больших расстояниях от сопла ($x \geq 50$ мм), где столкновения, а следовательно, и V-T-релаксация практически не имеют места, скорость возбуждённых молекул не отличается от скорости невозбуждённых [241, 242]. Если же молекулы возбуждаются в зоне газодинамического расширения, где частота столкновений велика, то вследствие V-T-релаксации поглощённая энергия полностью или частично переходит в поступательные степени свободы, в результате чего и происходит ускорение молекул.

3.3. Результаты исследований

В экспериментах [62–64] измерялись ВП-спектры молекул в пучке на различных расстояниях от сопла и из полученных данных определялись наиболее вероятные скорости молекул в неускоренных и ускоренных пучках. Исследования проводились с молекулами SF₆, CF₃I, NH₃, CF₂HCl как без носителей, так и с носителями (H₂, D₂, N₂, Ar, CH₄). Сигналы с детектора (ВП-спектры молекул SF₆) без лазерного ускорения приведены на рис. 8а, а при лазерном ускорении — на рис. 8б, в. Молекулы возбуждались на линии 10P(20) CO₂-лазера (частота 944,2 см⁻¹), которая хорошо попадает в резонанс с колебанием v_3 молекулы [241, 246]. В случае рис. 8б задержка между импульсами, запускающими сопло и CO₂-лазер, подбиралась так ($\tau_d = 120$ мкс), чтобы ускорить все молекулы в пучке. В случае рис. 8в задержка была уменьшена ($\tau_d = 60$ мкс), для того чтобы ускорить только те молекулы, которые вытекают из сопла в первый момент, а другие оставить неускоренными. Когда, наоборот, задержка увеличивалась ($\tau_d = 180$ мкс) и лазерный импульс возбуждал молекулы, вытекающие из сопла в последний момент, ускоренные молекулы обгоняли неускоренные.

Наиболее вероятная скорость молекул SF₆ в отсутствие лазерного ускорения составляла $v_0 = 470$ м с⁻¹, что соответствует кинетической энергии $E_{kin}^0 \approx 0,17$ эВ, а скорость ускоренных — $v_L = (815 \pm 15)$ м с⁻¹, что соответствует кинетической энергии $E_{kin}^L \approx 0,51$ эВ. В комбинации с аэродинамическим ускорением молекул SF₆ в смеси с метаном (при соотношении давлений SF₆:CH₄ = 1:10, суммарное давление газа над соплом $p_\Sigma = 1$ атм) получено $v_0 = 1000$ м с⁻¹, $v_L = 1200$ м с⁻¹, что соответствует кинетической энергии $E_{kin}^L \approx 1,0$ эВ молекул SF₆.

В аналогичных экспериментах [63, 64] с молекулами CF₃I (давление над соплом $p_0 = 1$ атм, молекулы возбуж-

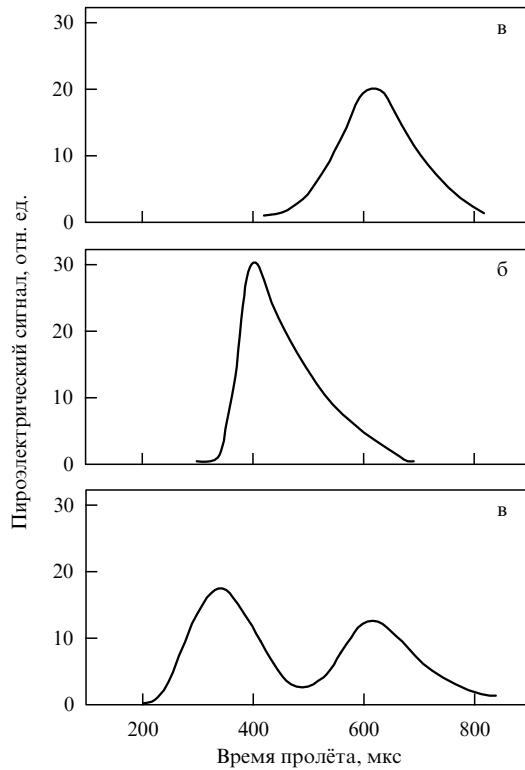


Рис. 8. Времяпролётные спектры молекул SF₆ без лазерного ускорения (а) и при лазерном ускорении (б) всех молекул в пучке и (в) только молекул, вытекающих из сопла в первый момент. Расстояние от сопла до приёмника 25 см. Давление SF₆ над соплом 4 атм. Энергия CO₂-лазера: 0,1 Дж (б), 0,05 Дж (в); линия лазера 10P(20) (частота 944,2 см⁻¹) [63, 64].

дались в полосе колебания v_1 [247, 248] линией 9R(12) CO₂-лазера на частоте 1073,3 см⁻¹, скорость молекул без лазерного возбуждения составляла $v_0 = (415 \pm 10)$ м с⁻¹ ($E_{kin}^0 \approx 0,18$ эВ), а с ускорением — $v_L = (845 \pm 15)$ м с⁻¹, что соответствует кинетической энергии $E_{kin}^L \approx 0,74$ эВ. В комбинации с аэродинамическим ускорением CF₃I в смеси с метаном (CF₃I:CH₄ = 1:15, $p_\Sigma = 1,3$ атм) наибольшая вероятная скорость молекул без лазерного ускорения составляла $v_0 = (815 \pm 15)$ м с⁻¹, а с лазерным ускорением — $v_L = (1065 \pm 20)$ м с⁻¹, что соответствует кинетической энергии $E_{kin}^L \approx 1,2$ эВ молекул CF₃I.

Результаты по лазерному ускорению молекулярных пучков приведены в табл. 2. Заметим, что эффективность индуцированного ИК-лазером ускорения молекул зависит как от поглощённой из лазерного поля энергии, так и от скорости колебательно-поступательной релаксации. Более эффективно этим методом ускоряются многоатомные молекулы, поскольку за счёт многофотонного ИК-поглощения [25, 27, 240] больше энергии может быть запасено во внутренних степенях свободы молекул. Кроме того, с увеличением поглощённой энергии существенно возрастает скорость колебательно-поступательной релаксации молекул. Так, например, для SF₆ $r_{TV-T} \approx 122$ мкс Торр в слабом ИК-поле и $r_{TV-T} \approx 22$ мкс Торр в поле излучения CO₂-лазера с плотностью энергии $\Phi_{IR} \approx 0,5$ Дж см⁻² [249].

Результаты показывают (см. табл. 2), что молекулы SF₆ и CF₃I довольно эффективно ускоряются даже без носителя. Это связано с многофотонным характером поглощения указанных молекул [240, 241, 248] и значи-

Таблица 2. Результаты по индуцированному лазером ускорению молекулярных пучков [63, 64]

Состав газа	Давление в сопле, атм	Средняя скорость потока, м с ⁻¹		Кинетическая энергия молекул, эВ		Линия CO ₂ -лазера
		v_0	v_L	E_{kin}^0	E_{kin}^L	
SF ₆	4,0	470	815	0,17	0,51	10P(20)
SF ₆	1,5	455	800	0,16	0,50	10P(20)
SF ₆ + H ₂ (1:10)	2,0	1220	1530	1,15	1,80	10P(20)
SF ₆ + D ₂ (1:10)	1,1	1170	1450	1,05	1,60	10P(20)
SF ₆ + N ₂ (1:12,5)	1,0	790	890	0,48	0,61	10P(20)
SF ₆ + Ar(1:15)	1,3	650	750	0,32	0,42	10P(20)
SF ₆ + CH ₄ (1:10)	1,0	980	1165	0,74	1,05	10P(20)
CF ₃ I	1,0	415	845	0,18	0,74	9R(12)
CF ₃ I + CH ₄ (1:15)	1,3	815	1065	0,70	1,19	9R(16)
CF ₂ HCl	1,0	600	720	0,16	0,24	9R(30)
NH ₃ + CH ₄ (1:1,5)	1,2	1040	1420	0,09	0,18	9R(30)

тельным увеличением скорости V–T-релаксации высоковозбуждённых молекул [249]. Не слишком эффективное ускорение молекул CF₂HCl обусловлено в основном тем, что частота возбуждающего импульса CO₂-лазера довольно сильно (более чем на 30 см⁻¹) отстроена от центра полосы поглощения молекул [250], в результате чего эффективное возбуждение молекул затруднено. В случае небольших молекул (например, NH₃), которые не испытывают многофотонного поглощения, эффективность лазерного ускорения зависит главным образом от скоростей колебательно-поступательной и вращательной релаксаций. Последнее важно для вовлечения в процесс взаимодействия с лазерным импульсом большой доли молекул. Быстрая вращательная релаксация и цикличность взаимодействия молекул с лазерным излучением (быстрая V–T-релаксация) могут обеспечить эффективное ускорение молекул.

В работах [62–64] изучена зависимость кинетической энергии молекул от энергии и частоты возбуждающего импульса лазера. На рисунке 9 приведены зависимости кинетической энергии молекул SF₆ в пучке от энергии

возбуждающего излучения в случае накачки SF₆ на линии 10P(16) CO₂-лазера, совпадающей с Q-ветвью перехода $v_3 = 1 \leftarrow v_3 = 0$ колебания v_3 молекулы [241, 246]. Кривой 1 показана полная кинетическая энергия молекул в пучке, а кривой 2 — энергия, индуцированная лазером. Для сравнения приведена также кривая 3 — полученная в работе [251] зависимость энергии, поглощённой молекулами SF₆, от плотности энергии возбуждающего импульса в случае накачки SF₆ в кювете при комнатной температуре и давлении 0,15 Торр.

Некоторое различие характера поведения кривых 2 и 3 объясняется следующим. Поглощённую молекулой энергию E_{ab} можно представить в виде произведения доли q возбуждённых молекул и среднего уровня возбуждения ε_q ($E_{\text{ab}} = q\varepsilon_q$) [252]. Поскольку в рассматриваемом случае концентрация молекул в зоне возбуждения довольно велика и время вращательной релаксации меньше длительности лазерного импульса, значение $q \approx 1$ [252]. Следовательно, с увеличением энергии накачки в данном случае возрастает только уровень колебательного возбуждения молекул. В то же время в случае кривой 3 по мере увеличения плотности энергии накачки увеличиваются как доля возбуждённых молекул, так и средний уровень возбуждения. Поэтому кривая 2 на рис. 9 является более пологой, чем кривая 3.

Индукционная лазером кинетическая энергия E_{kin}^L ведёт себя подобно энергии, поглощённой молекулами SF₆ [241]. Поэтому можно полагать, что при более высоких плотностях энергии возбуждающего импульса (которые просто реализовать с соплом без конуса [242]) и больших давлениях газа над соплом можно получить молекулярные пучки с кинетической энергией более 1 эВ. Действительно, энергия диссоциации большинства молекул лежит в области 2–5 эВ. Следовательно, даже без учёта цикличности взаимодействия молекулы могут поглотить из лазерного импульса энергию, сравнимую с энергией диссоциации. С учётом же цикличности взаимодействия, которая реализуется в условиях, когда время V–T-релаксации много меньше длительности возбуждающего лазерного импульса ($\tau_{V-T} \ll \tau_p$), полная поглощённая молекулами энергия может значительно превысить энергию диссоциации.

На рисунке 10 приведена зависимость индуцированной лазером кинетической энергии молекул SF₆ от частоты возбуждающего излучения, полученная при энергии лазерного импульса $E_p = 0,12$ Дж и давлении над соплом $p_0 = 2,5$ атм [64]. Для сравнения на том же

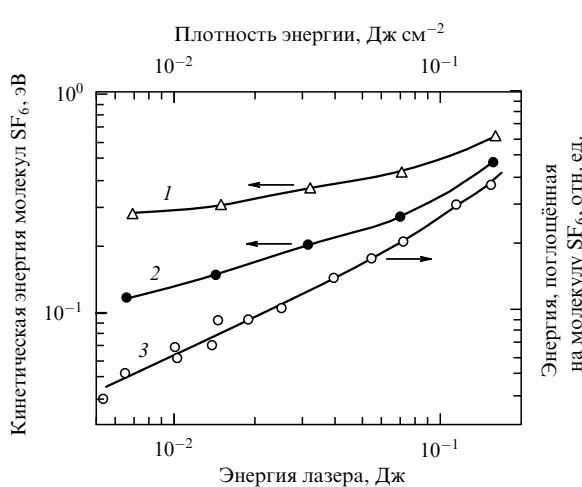


Рис. 9. Зависимость кинетической энергии ускоренных молекул SF₆ от энергии возбуждающего импульса CO₂-лазера: 1 — полная кинетическая энергия молекул SF₆ в пучке, 2 — кинетическая энергия, индуцированная лазером. Давление SF₆ над соплом 2,5 атм. Линия лазера 10P(16) (частота 947,8 см⁻¹). Для сравнения показана (кривая 3, верхняя ось абсцисс и правая ось ординат) зависимость поглощённой молекулами SF₆ энергии от плотности энергии возбуждающего импульса, полученная в работе [251] при температуре $T \approx 300$ К и давлении SF₆ в ячейке 0,15 Торр [64].

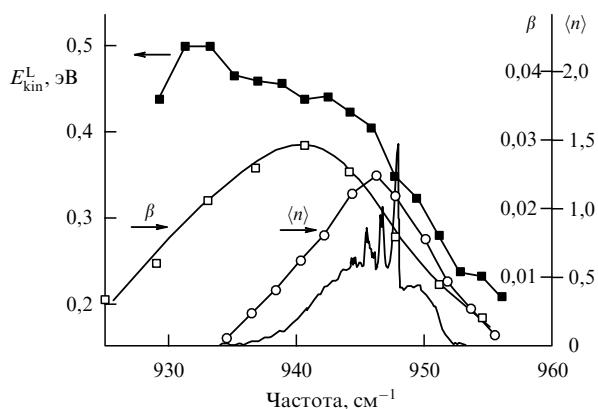


Рис. 10. Зависимость индуцированной лазером кинетической энергии молекул SF₆ в пучке от частоты возбуждающего излучения [64]. Для сравнения показаны зависимости от частоты среднего числа поглощённых на молекулу фотонов $\langle n \rangle$ [253] (давление SF₆ равно 0,45 Торр) и выхода диссоциации β молекул SF₆ [254] (давление 0,2 Торр, плотность энергии возбуждающего импульса $\Phi_{\text{IR}} \approx 3 \text{ Дж см}^{-2}$). Самая нижняя кривая — спектр линейного поглощения колебания v_3 SF₆ при комнатной температуре из работы [255].

рисунке приведены: зависимость среднего числа поглощённых на молекулу фотонов $\langle n \rangle$ от частоты при плотности энергии $\Phi_{\text{IR}} \approx 0,12 \text{ Дж см}^{-2}$ и давлении SF₆ $p = 0,45 \text{ Торр}$, взятая из работы [253]; частотная зависимость выхода диссоциации β при $\Phi_{\text{IR}} \approx 3 \text{ Дж см}^{-2}$ и $p = 0,2 \text{ Торр}$, взятая из работы [254], а также спектр линейного поглощения колебания v_3 молекул SF₆ при комнатной температуре из работы [255].

Установлено [64] (см. рис. 10), что зависимость $E_{\text{kin}}^{\text{L}}(v)$ по форме шире зависимостей $\langle n \rangle(v)$ и $\beta(v)$ и сильно смещена в красную сторону от спектра линейного поглощения. Это связано с более высоким давлением SF₆ в рассматриваемом случае и, следовательно, с более сильным проявлением ангармонизма колебаний. При больших давлениях эффективно возбуждаются высокие колебательные состояния молекул, что приводит к красному смещению спектра. При этом увеличивается также скорость V—T-релаксации [249] и тем самым эффективность лазерного ускорения молекул.

Локальный максимум зависимости $E_{\text{kin}}^{\text{L}}(v)$ в области 930 cm⁻¹ обусловлен тем, что в этой области частот находится полоса поглощения молекул ³⁴SF₆ [256]. Содержание молекул ³⁴SF₆ в природной смеси SF₆ около 4,2 %. Полоса поглощения колебания v_3 молекул ³⁴SF₆ примерно на 17 cm⁻¹ смещена в красную сторону относительно полосы поглощения колебания v_3 молекул ³²SF₆ [256]. Эффективное ускорение молекул SF₆ в пучке наблюдалось также [64] в случае их возбуждения в полосе поглощения составного колебания $v_2 + v_6$ ($\approx 990 \text{ cm}^{-1}$ [257, 258]). Интенсивность этой полосы примерно на два порядка меньше интенсивности полосы колебания v_3 [258].

Оценим интенсивности полученных в работах [62–64] ускоренных молекулярных пучков SF₆, отметив, что ускоренные пучки менее интенсивны, чем неускоренные, поскольку перпендикулярная скорость молекул в ускоренных пучках также выше. Интенсивность неускоренных молекулярных пучков можно оценить, если известны полное число N молекул, вытекающих из сопла за один импульс, и времяпролётное распределение молекул в пучке. В случае молекул SF₆, как показано в работе

[241], $N \approx 10^{17}$ при давлении газа над соплом $p_0 = 5 \text{ атм}$ (см. раздел 4, рис. 12а). Ширина (по полувысоте) времязадержки распределения молекул SF₆ в пучке на расстоянии 25 см от сопла (на поверхности детектора) составляла $\approx 150 \text{ мкс}$ (рис. 8а). Если принять, что все молекулы, вытекающие из сопла, распространяются внутри телесного угла, определяемого углом раствора конуса сопла ($d\omega \approx 1 \text{ ср}$), то тогда пиковая интенсивность неускоренного молекулярного пучка SF₆ на расстоянии $x = 25 \text{ см}$ от сопла составляет $\approx 10^{21} \text{ ср}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Интенсивность ускоренного пучка SF₆ несколько меньше этой величины [259]. Приведённые интенсивности являются довольно высокими, в особенности для ускоренных молекулярных пучков [6–8].

В итоге в рассмотренных работах [62–64] показано, что методом колебательного возбуждения молекул резонансным ИК-лазерным излучением в зоне газодинамического расширения на выходе из сопла можно получать интенсивные ускоренные молекулярные пучки с кинетической энергией в диапазоне примерно от 0,1–0,2 эВ до 1–1,2 эВ. Основным недостатком метода является то, что с его помощью нельзя реализовать большие плотности энергии возбуждения из-за возникновения оптического пробоя у выходного отверстия сопла. Кроме того, этим способом эффективно можно ускорить не все молекулы в пучке, а лишь их часть.

4. Получение высокоэнергетичных молекул во вторичных молекулярных пучках

Из приведённого в разделах 2 и 3 рассмотрения следует, что для получения высокоэнергетичных молекулярных пучков перспективной может быть реализация возбуждения молекул мощным ИК-лазерным излучением внутри самого источника импульсного пучка, т.е. до вытекания газа из сопла. Именно такая возможность впервые была реализована в предложенном в работах [65, 66] методе формирования вторичного импульсного молекулярного пучка. В результате получены интенсивные пучки ускоренных молекул SF₆ и CF₃I с кинетической энергией до $\approx 2,0$ – $3,0$ эВ [66]. В работах [67, 68, 260] показано, что с использованием мощного ИК-лазерного излучения и вторичных молекулярных пучков можно получить также ускоренные пучки молекулярных радикалов. Рассмотрим кратко метод генерации интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков и полученные с их помощью результаты [65–68, 260].

4.1. Метод формирования

вторичных импульсных молекулярных пучков

Суть метода получения вторичных импульсных молекулярных пучков состоит [65, 66] в следующем (рис. 11). Интенсивный ($\geq 10^{21} \text{ ср}^{-1} \text{ с}^{-1}$) широкоапертурный (расходимость $\omega \approx 0,05 \text{ ср}$) молекулярный пучок (поток) падал на твёрдую поверхность — металлическую подложку с отверстием в центре. Использовалась отшлифованная подложка из дюралиюминия толщиной 7,5 мм, которая располагалась на расстоянии $x \approx 60 \text{ мм}$ от сопла. Отверстие имело вид расходящегося конуса с входным диаметром $d_{\text{in}} \approx 2 \text{ мм}$ и выходным диаметром $d_{\text{out}} \approx 5 \text{ мм}$. Стенки отверстия были отполированы.

Когда первичный пучок падал на подложку, перед ней формировался скачок уплотнения [261–263], в котором плотность, давление и температура газа были сущес-

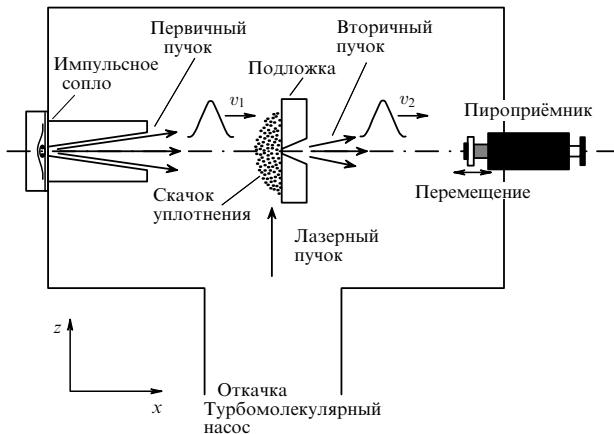


Рис. 11. Схема эксперимента по получению высокоЭнергетических вторичных импульсных молекулярных пучков в результате колебательного возбуждения молекул интенсивным ИК-лазерным импульсом непосредственно в самом источнике пучка. Формирование вторичного молекулярного пучка с помощью подложки с отверстием в виде расходящегося конуса [66, 260].

ственno выше, чем в падающем пучке [264, 265]. По оценкам [260] концентрация молекул SF₆ в скачке уплотнения изменялась в зависимости от интенсивности первичного пучка примерно от 10^{16} до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. До тех пор пока перед поверхностью существовал скачок уплотнения, газ из него вытекал через отверстие в подложке в высоковакуумную часть камеры, в результате чего формировался новый, вторичный, импульсный молекулярный пучок, характеристики которого отличались от характеристик первичного. Для получения вторичного молекулярного пучка использовались также (вместо подложки с конусным отверстием) полые сходящиеся усечённые конусы и сходящиеся-расходящиеся конусы типа сопла Лаваля. Интенсивности вторичных молекулярных пучков, созданных с помощью конусов, значительно (в 5–7 раз) превосходили интенсивности пучков, полученных с помощью подложки [66, 260]. Когда первичный пучок взаимодействовал с конусом, скачок уплотнения формировался внутри сходящейся части конуса.

Для получения первичного пучка использовалось импульсное сопло, описанное в разделе 3.2, но с более суженным и длинным выходным конусом, чтобы обеспечить более высокую интенсивность первичных пучков. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло 50–80 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом в рассматриваемых экспериментах изменялось от $\approx 0,1$ до 7 атм. Срез сопла был выполнен в виде конуса длиной 35 мм с полным углом раствора 15°. Число молекул, вытекающих из сопла за один импульс, изменялось от $\approx 3 \times 10^{15}$ до $\approx 1,1 \times 10^{17}$ в течение импульса [264, 265] (рис. 12а). Благодаря такой конструкции сопла удавалось создавать молекулярные пучки (потоки), характеризующиеся довольно высокими интенсивностями (см. раздел 4.2), что позволяло получать интенсивные вторичные пучки. С помощью пироэлектрического приёмника измерялись времязпролётные спектры молекул на различных расстояниях от источников первичного и вторичного молекулярных пучков. Из времязпролётных спектров определялись скорости пучков и разбросы скоростей молекул в пучках (см. раздел 4.2).

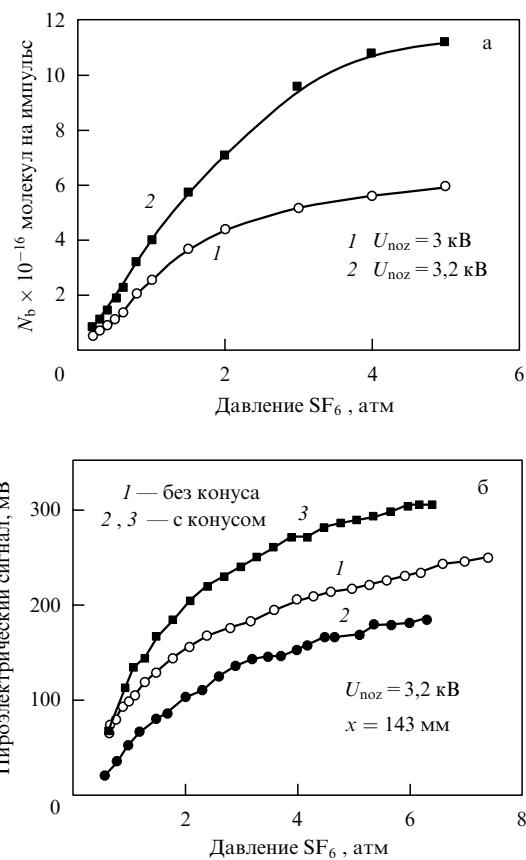


Рис. 12. (а) Зависимость полного числа молекул N_b , вытекающих из сопла за один импульс, от давления SF₆ над соплом при напряжении, подаваемом на сопло, $U_{noz} = 3,0 \text{ кВ}$ (кривая 1) и $U_{noz} = 3,2 \text{ кВ}$ (кривая 2) [260]. (б) Зависимости интенсивностей невозмущённого первичного молекулярного пучка (кривая 1) и вторичных молекулярных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF₆ над соплом, $U_{noz} = 3,2 \text{ кВ}$. Расстояние от сопла до детектора 143 мм. Вторичные пучки формировались с помощью конусов. Параметры конусов и условия эксперимента приведены в тексте [260].

4.2. Характеристики вторичных молекулярных пучков

Установлено [65–68, 260], что при сравнительно высокой интенсивности первичного молекулярного пучка ($\geq 10^{20} \text{ ср}^{-1} \text{ с}^{-1}$) интенсивность вторичного пучка становится соизмеримой с интенсивностью невозмущённого первичного пучка. На рисунке 12б показаны зависимости интенсивностей первичного пучка (кривая 1) и вторичных пучков (кривые 2 и 3) от давления SF₆ над соплом. В случае кривой 2 второй пучок был сформирован с помощью сходящегося конуса ($d_{in} = 11 \text{ мм}$, $d_{out} = 2,8 \text{ мм}$, полная длина 32 мм), а в случае кривой 3 — с помощью сходящегося-расходящегося конуса типа сопла Лаваля ($d_{in} = 14 \text{ мм}$, $d_0 = 2 \text{ мм}$, $d_{out} = 7 \text{ мм}$, полная длина 40 мм, длина сходящейся части 30 мм). Расстояние от сопла до детектора составляло 143 мм, а от перетяжки конуса до детектора — 79 мм. Видно, что при давлении SF₆ над соплом $p \geq 1,0$ атм пироэлектрический сигнал, индуцированный на детекторе вторичным молекулярным пучком (кривая 3), больше сигнала от первичного пучка (кривая 1).

Результаты измерений параметров первичного и вторичного пучков приведены в табл. 3. Установлено [66, 67, 260], что длительности и скорости первичного и вторичного молекулярных пучков различаются незначи-

Таблица 3. Результаты измерений параметров первичного и вторичного молекулярных пучков [67, 260]

Состав газа	Давление над соплом, атм	Первичный пучок			Вторичный пучок		
		$v_1, \text{ м с}^{-1}$	$\Delta v_1, \text{ м с}^{-1}$	$v_1/\Delta v_1$	$v_2, \text{ м с}^{-1}$	$\Delta v_2, \text{ м с}^{-1}$	$v_2/\Delta v_2$
SF ₆	5,0	560	62	9,1	476	82	5,8
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 ₃ I	4,6	417	53	7,9	406	57	7,1

тельно. Сильнее различаются разбросы скоростей молекул. Во вторичном пучке разброс скоростей был на 20–40 % больше, чем в первичном пучке. Из результатов, представленных в табл. 3, следует что во вторичном молекулярном пучке, как и в первичном, разброс молекул по скоростям также не очень велик, т.е. имело место довольно сильное охлаждение газа (число Maxa $M_2 \approx v_2/\Delta v_2 \approx 5$).

Таким образом, в работах [65–67, 260] показано, что с помощью формирующегося перед твёрдой поверхностью скачка уплотнения можно получать интенсивные импульсные молекулярные пучки с параметрами, близкими к параметрам первичных пучков.

4.3. Генерация высокозергетичных молекул во вторичных пучках

С использованием вторичных импульсных молекулярных пучков легко реализовать возбуждение молекул лазером непосредственно в самом источнике пучка (см. рис. 11). Преимуществом использования вторичных молекулярных пучков является также то, что в этом случае можно применить значительно более высокие плотности энергии для возбуждения молекул, что позволяет формировать пучки высокозергетичных молекул и молекулярных радикалов [65–68, 260]. Когда для получения высокозергетичных пучков использовалась схема с конусом, сходящаяся часть конуса заменялась четырёхгранной полой усечённой пирамидой, изготовленной из тонких пластинок NaCl, прозрачных для излучения CO₂-лазера. Это позволяло возбуждать молекулы внутри пирамиды непосредственно перед выходом из вторичного сопла. Процесс индуцированного ИК-лазером ускорения молекул во вторичных молекулярных пучках схематически можно представить соотношением (3.1).

Молекулы возбуждались лазером в скачке уплотнения непосредственно перед выходом из вторичного сопла (см. рис. 11). Лазерный пучок направлялся параллельно поверхности. В экспериментах исследовались характеристики вторичного молекулярного пучка, а также получение в нём высокозергетичных молекул. На примере молекулярных пучков SF₆ и CF₃I исследовались зависимости скорости (кинетической энергии) молекул в пучках от плотности энергии и частоты возбуждающего излучения, а также от типа газа-носителя.

Поскольку в рассматриваемых экспериментах концентрация молекул в скачке уплотнения перед поверхностью была высокой (давление $\approx 1–10$ Торр (см. ниже)), процессы как многофотонного возбуждения молекул, так и их V–T-релаксации происходили эффективно. Это приводило к существенному увеличению скорости молекул во вторичных пучках. Нагрев газа в скачке уплотнения за счёт торможения (см. ниже) также

способствовал увеличению скорости молекул во вторичных пучках.

На рисунке 13а приведена зависимость скорости вторичного молекулярного пучка SF₆ от плотности энергии лазера в случае возбуждения молекул в источнике вторичного пучка (внутри полой усечённой пирамиды из пластинок NaCl, прикреплённой к передней стенке подложки с конусным отверстием (см. рис. 11)). Лазер был настроен на частоту 938,7 см⁻¹ (линия 10P(26) лазера), резонансную с колебанием v_3 SF₆ (≈ 948 см⁻¹ [246]). Средняя скорость молекул без лазерного возбуждения составляла $v_0 = 460$ м с⁻¹, а при лазерном возбуждении достигала величины $v_L > 1400$ м с⁻¹.

На рисунке 13б показана зависимость кинетической энергии молекул SF₆ во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего излучения CO₂-лазера при давлении SF₆ над соплом 5,8 атм и плотности энергии

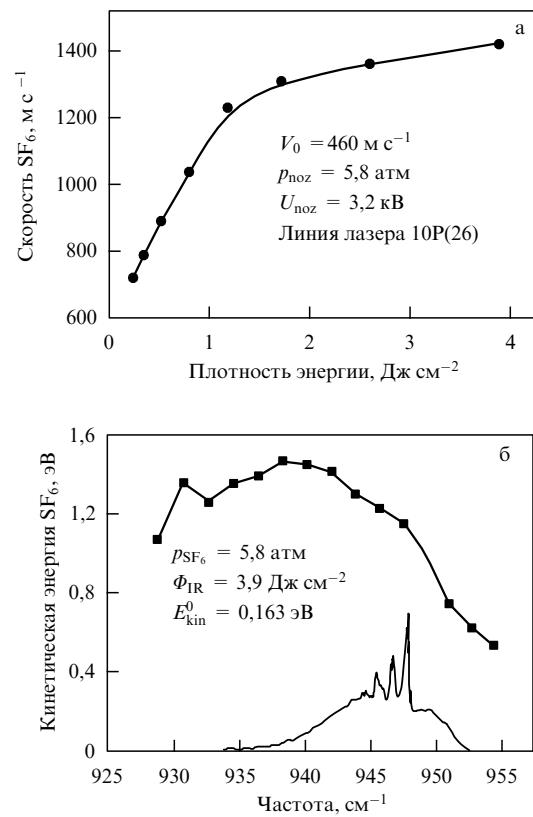


Рис. 13. (а) Зависимость скорости вторичного молекулярного пучка SF₆ от плотности энергии лазерного излучения. Молекулы возбуждались на частоте 938,7 см⁻¹ (линия 10P(26) лазера). Давление SF₆ над соплом 5,8 атм, $U_{noz} = 3,2$ кВ [66, 260]. (б) Зависимость кинетической энергии молекул SF₆ во вторичном молекулярном пучке от частоты возбуждающего лазерного излучения. Плотность энергии возбуждения $\Phi_{IR} = 3,9 \text{ Дж см}^{-2}$ [67, 260].

Таблица 4. Результаты экспериментов по ускорению молекул SF₆ и CF₃I во вторичном молекулярном пучке [67, 260]

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	
				v_0	v_L	E_{kin}^0	E_{kin}^L
SF ₆	6,2	10P(26)	3,7	460	1400	0,163	1,5
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

лазера $\approx 3,9$ Дж см⁻². Средняя кинетическая энергия молекул без лазерного возбуждения $E_{\text{kin}}^0 \approx 0,163$ эВ. В нижней части рис. 13б для сравнения показан спектр линейного поглощения колебания v_3 SF₆ при температуре $T \approx 300$ К, взятый из работы [255]. Полученная спектральная зависимость похожа на аналогичную зависимость, приведённую на рис. 10. 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 связан с возбуждением колебания v_3 молекул ³⁴SF₆ ($\approx 930,5$ см⁻¹) [256]).

Результаты по ускорению молекул SF₆ и CF₃I во вторичных пучках приведены в табл. 4. Получены молекулярные пучки SF₆ с кинетической энергией $E_{\text{kin}}^L \approx 1,5$ эВ ($v_L \approx 1400$ м с⁻¹) без газа-носителя и с $E_{\text{kin}}^L \approx 2,5$ – $2,7$ эВ с газами-носителями (He, CH₄ и H₂), а также молекулярные пучки CF₃I с $E_{\text{kin}}^L \approx 1,2$ эВ. Эти величины существенно больше аналогичных величин, полученных в работах [63, 64] в случае возбуждения молекул на выходе из сопла (см. раздел 3.3).

С использованием измеренных параметров падающего на поверхность молекулярного потока и газодинамических соотношений в работах [67, 241, 260] оценены концентрация и температура молекул SF₆ в прямом скачке уплотнения перед поверхностью в условиях рассматриваемых экспериментов. Показано, что при давлении SF₆ над соплом от 3 до 5 атм концентрация молекул в скачке уплотнения составляет от $\approx 9,6 \times 10^{16}$ см⁻³ до $\approx 5 \times 10^{17}$ см⁻³ (давление до $\approx 28,6$ Торр), а увеличение температуры газа за счёт торможения $\Delta T \approx 635$ К.

На основе данных по измерению поглощённой молекулами SF₆ энергии из поля лазерного импульса [241, 266] и результатов по ускорению SF₆ [67, 241, 260] была оценена также доля поглощённой энергии, затрачиваемой на ускорение молекул. Установлено [67, 241, 260], что, например, при возбуждении молекул на линии 10P(16) лазера при плотности энергии $\Phi_{\text{IR}} \approx 3,5$ – 4 Дж см⁻² на ускорение молекул уходит около 45 % энергии, поглощённой из лазерного импульса.

4.4. Генерация ускоренных радикалов во вторичном пучке

Получение ускоренных радикалов во вторичном пучке исследовалось на примере ИК-многофотонной диссоциации молекул CF₃I в источнике вторичного пучка и регистрации образующихся радикалов CF₃ [67, 68, 260]. В экспериментах вторичный пучок формировался с помощью подложки с конусным отверстием и прикреплённой к ней спереди сходящейся полой усечённой пирамидой из пластинок NaCl, прозрачных для излучения лазера. Молекулы CF₃I в скачке уплотнения возбуж-

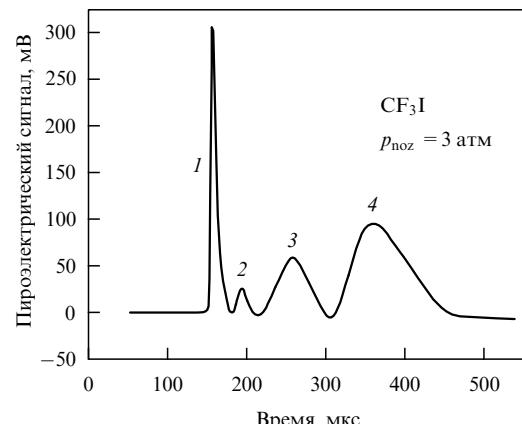


Рис. 14. Оциллограмма, показывающая времепролётные спектры радикалов CF₃ (пик 2), а также ускоренных и неускоренных молекул CF₃I (пики 3 и 4 соответственно) во вторичном молекулярном пучке. Пик 1 индуцирован на детекторе рассеянным излучением возбуждающего лазерного импульса. Молекулы CF₃I в скачке уплотнения возбуждались на частоте 1073,3 см⁻¹ (линия 9R(12) лазера) [67, 260].

дались на частоте 1073,3 см⁻¹ (линия 9R(12) лазера), резонансной с колебанием v_1 CF₃I [247]. Эта частота совпадает с максимумом спектральной зависимости выхода ИК-многофотонной диссоциации CF₃I в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке [266, 267]. При плотности энергии возбуждения $\Phi_{\text{IR}} \approx 3$ Дж см⁻² выход диссоциации CF₃I составил $\geq 80\%$ [248, 268]. Полученный в экспериментах времепролётный спектр радикалов CF₃, а также ускоренных и неускоренных молекул CF₃I показан на рис. 14.

Для регистрации времепролётного спектра радикалов CF₃ молекулы возбуждались в самый начальный момент формирования скачка уплотнения. При больших временах задержки между импульсом первичного молекулярного пучка и лазерным импульсом ВП-спектры радикалов CF₃ и ускоренных молекул CF₃I накладывались друг на друга, в результате чего используемым методом детектирования ВП-спектров невозможно было обнаружить радикалы CF₃. Следует отметить, что, поскольку продуктами многофотонной ИК-диссоциации молекул CF₃I являются лишь радикалы CF₃ и атомы йода, в данном случае благодаря довольно большой разнице масс радикала CF₃ и молекулы CF₃I и атома йода удалось зарегистрировать ВП-спектр радикалов CF₃.

Были измерены скорость и ширина скоростного распределения радикалов во вторичном пучке, которые составили соответственно $v_2 \approx 800$ м с⁻¹ и $\Delta v_2 \approx 120$ м с⁻¹ (число Maxa $M_2 \approx v_2 / \Delta v_2 \approx 6,7$). Таким образом, в этих экспериментах получен интенсивный пучок охлаждённых

радикалов CF_3 с кинетической энергией $E_{\text{kin}} \approx 0,25$ эВ. Ускорение радикалов CF_3 во вторичном пучке происходило за счёт увеличения температуры газа из-за торможения, а также колебательно-поступательной релаксации возбуждённых молекул, которые не испытывали диссоциации из-за недостатка энергии.

В итоге в работах [65–68, 260] установлено, что в результате ИК-многофотонного возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, который используется как источник вторичного пучка, можно получать интенсивные импульсные молекулярные пучки с управляемой кинетической энергией, а также пучки ускоренных холодных радикалов.

В заключение этого раздела отметим, что метод формирования вторичных импульсных молекулярных пучков с помощью скачка уплотнения позволяет получать также интенсивные импульсные молекулярные и атомные пучки с низкой кинетической энергией [269–271]. В этом случае для формирования вторичных пучков в качестве сопла используются охлаждаемые жидким азотом (до температуры $T_0 \approx 80$ К) многоканальные пластинки или конусы, внутри которых при падении на них интенсивного молекулярного потока образуется холодный скачок уплотнения, который и является источником вторичного пучка. В работах [269–271] этим методом получены интенсивные молекулярные и атомные пучки (He , H_2 , N_2 , Kr , CH_4) с кинетической энергией частиц ≤ 10 мэВ, а также пучки H_2 и He с кинетической энергией соответственно $\leq 0,3$ и $\leq 0,6$ мэВ. В экспериментах в качестве газа-носителя использовался криптон при соотношении давлений $p_0(\text{H}_2)/p_0(\text{Kr})$ и $p_0(\text{He})/p_0(\text{Kr}) = 1/5$. Возможность нагревать вторичные сопла до высокой температуры ($T_0 \geq 400$ – 450 К), а также плавно регулировать их температуру позволяет получать как высокоэнергетичные, так и низкоэнергетичные вторичные пучки и контролировать их параметры [269–271].

5. Определение состава и содержания молекулярных кластерных пучков

5.1. Некоторые замечания

Во всех методах получения кластеров, в том числе в газодинамических струях, генерируется распределение кластеров по размерам [6–8, 11, 34]. Это обусловлено тем, что процесс образования кластеров носит статистический характер. Полученное распределение является логнормальным [8, 272–274], гауссовым в системе координат с логарифмической осью абсцисс. Полуширина асимметричного распределения примерно равна среднему размеру кластеров. В экспериментах по исследованию свойств кластеров и процессов с их участием желательно знать состав и содержание кластерных пучков, а также уметь управлять указанными параметрами. Однако определение состава и содержания кластерных пучков представляет собой довольно сложную проблему.

Детектирование кластерных пучков чаще всего производится с помощью масс-спектрометров. В то же время селективный по размерам процесс детектирования кластеров методом ионизации и последующего разделения их по массам в масс-спектрометре практически невозможен или очень затруднён из-за процесса

фрагментации [275]. Сильная фрагментация при ионизации в масс-спектрометре особенно характерна для систем с ван-дер-ваальсовой, водородной и ионной связью, в которых потенциалы взаимодействия для нейтральных и ионизованных частиц значительно смещены относительно друг друга. В результате при ионизации заселяются высоковозбуждённые колебательные состояния, которые и приводят к указанной выше фрагментации (испарению) кластеров [34, 275].

Для определения состава кластерных пучков можно использовать методы селекции кластеров по размерам [192]. Существует несколько таких методов. В некоторых из них разделение кластеров по размерам производится до их детектирования, тогда как в других — в процессе детектирования в масс-спектрометре. Среди этих методов — выделение кластеров определённого размера из пучка с помощью пропускающего квадрупольного масс-спектрометра [276, 277], селекция кластеров по размерам за счёт дифракции на атомном пучке [278, 279], нанесение на кластеры хромофорных молекул с небольшой (≤ 7 – 8 эВ) энергией ионизации [280–282], допиривание кластеров атомами с низкой энергией ионизации [283]. В последнем случае используются атомы натрия ($E_i = 5,14$ эВ).

Кластеры в случае нанесения на них хромофорных молекул ионизуются в результате резонансного двухфотонного двухчастотного возбуждения при условии подбора таких длин волн лазерного излучения, при которых ионизация происходит без фрагментации кластеров. Для реализации этого метода необходимо наличие соответствующих электронных переходов в молекуле-хромофоре. При допиривании кластеров атомами натрия кластеры ионизуются одним фотоном резонансного лазерного излучения. В условиях возбуждения кластеров до состояния, близкого к порогу ионизации атома натрия, можно наблюдать ионизацию кластеров практически без их фрагментации [283], что позволяет определять по масс-спектру реальный состав кластерного пучка [192].

Все указанные выше методы успешно используются в исследованиях с кластерными пучками [192], однако они довольно сложны для реализации на практике. Поэтому разработка альтернативных методов для определения состава и содержания кластерных пучков представляется весьма важной и актуальной задачей. Недавно в работе [189] предложен метод определения состава и содержания нейтральных импульсных молекулярных кластерных пучков по ионным сигналам кластерных фрагментов.

5.2. Основы метода и его реализация в эксперименте

Предложенный метод [189] основан на анализе ионных сигналов кластерных фрагментов, которые отражают времяпролётные спектры (ВПС) кластеров в пучках. Указанные ионные сигналы формируются по мере пролёта пучка через область ионизации квадрупольного масс-спектрометра (КМС) из ионных продуктов, получающихся в результате фрагментации кластеров разного размера при их ионизации в масс-спектрометре. Эти ионные продукты дают вклад в продукт, на который настроен масс-фильтр КМС. Возможности метода продемонстрированы на примере кластерных пучков, содержащих смешанные кластеры $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $1 \leq m \leq 4$, $0 \leq n \leq 9$) разного размера и состава. Установлено, что резонансное возбуждение молекул и кластеров в пучке

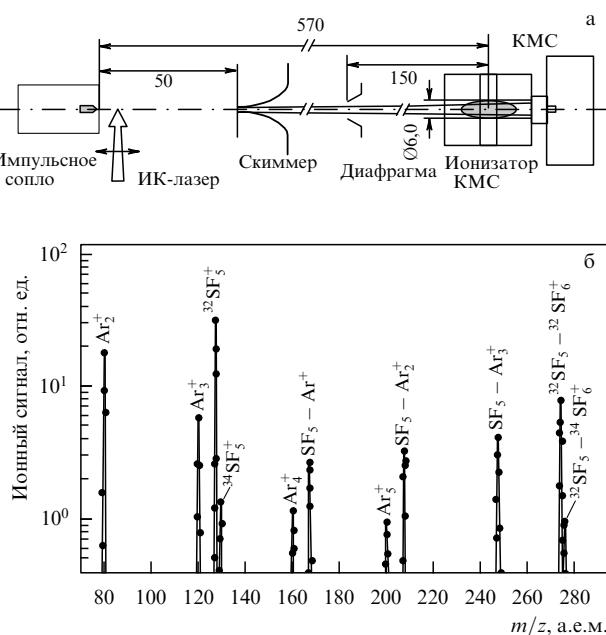


Рис. 15. (а) Схема экспериментальной установки по определению состава и содержания импульсных молекулярных кластерных пучков. Расстояния от сопла до входного отверстия скиммера, диафрагмы и ионизатора масс-спектрометра указаны в миллиметрах. Овалом в ионизаторе показана область ионизации [189]. (б) Характерный масс-спектр кластерного пучка, полученный при использовании смеси SF₆ + Ar с соотношением давлений 1/200 [189].

непрерывным излучением CO₂-лазера позволяет существенно увеличить чувствительность предложенного метода определения состава и содержания кластерных пучков.

Экспериментальная установка (рис. 15а) включает в себя импульсный источник молекулярно-кластерного пучка (с диаметром отверстия 0,16 мм), квадрупольный масс-спектрометр и три вакуумные камеры с раздельной откачкой турбомолекулярами насосами: камеру источника молекулярного/кластерного пучка, откачиваемую до давления $\leq 10^{-5}$ Торр, реакционную камеру и камеру КМС, которая откачивается до давления $(2-3) \times 10^{-7}$ Торр. Камера источника пучка отделялась от реакционной камеры скиммером (диаметр отверстия 0,49 мм), который располагался на расстоянии 50 мм от сопла. Камера масс-спектрометра отделялась от реакционной камеры диафрагмой диаметром 6 мм. Расстояние от выхода сопла до ионизатора масс-спектрометра составляло 570 мм.

Исследуемые кластеры генерировались [189] при газодинамическом расширении смеси газов SF₆ + Ar на выходе из сопла. Длительность импульса открывания сопла 300 мкс. Для того чтобы получить кластеры разного состава и размера, использовались смеси газов SF₆ + Ar с разным соотношением давлений SF₆/Ar над соплом: 1/20, 1/80 и 1/200 — при разном суммарном давлении.

В установку входят также перестраиваемый по частоте CO₂-лазер непрерывного действия, система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных. Масс-спектрометр мог работать в двух режимах: режиме измерения обзорного спектра образующихся ионных осколков в заданный момент времени и во времяяпролётном режиме, когда КМС настраивалась на определён-

ную массу и измерялась эволюция ионного сигнала во времени по мере прилёта частиц в ионизационную камеру КМС.

Время пролёта нейтрального кластера массой M в пучке от источника до детектора составляло L/U_M , а время появления сигнала можно представить в виде

$$\tau_M = \frac{L}{U_M} + t_{NZ} + t_{MS}, \quad (5.1)$$

где L — расстояние от сопла до ионизатора масс-спектрометра, U_M — скорость кластеров массой M в пучке, $t_{NZ} + t_{MS}$ — задержка, связанная с работой импульсного сопла и КМС соответственно. Благодаря довольно большому расстоянию от сопла до ионизатора масс-спектрометра ($L = 570$ мм) и небольшим величинам t_{NZ} (около 150 мкс) и t_{MS} (около 20 мкс), в соотношении (5.1) основной вклад даёт первый член в правой части, т.е. время пролёта нейтральных частиц определённого размера от сопла до ионизатора КМС (1,3–3,0 мс). Очевидно, что из экспериментальных значений τ_M можно определить величины соответствующих скоростей:

$$U_M = \frac{L}{\tau_M - t_{NZ} - t_{MS}}. \quad (5.2)$$

При соответствующем выборе экспериментальных условий (длины пролёта L , массы частиц M , временного разрешения масс-спектрометра и т.д.) в ВП-спектре появляется структура (см. раздел 5.3), связанная с разным временем прилёта частиц, дающих вклад в измеряемый ионный сигнал. В спектре проявляется дискретный набор значений времени прилёта τ_M и соответствующий им набор скоростей U_M . В работе [189] показано, как этот набор скоростей можно сопоставить с дискретным набором масс кластеров разного размера и определить состав частиц исходного кластерного пучка.

5.3. Результаты исследований

На рисунке 15б приведён характерный масс-спектр кластерного пучка, полученный при использовании смеси SF₆ + Ar с соотношением давлений 1/200. В масс-спектре отчётливо наблюдаются осколочные ионы Ar₂⁺, Ar₃⁺ кластеров аргона, а также ряда других продуктов, которые указывают на наличие в пучке кластеров смешанного типа (SF₆)_mAr_n. В частности, наблюдаются осколочные ионы SF₅Ar₂⁺, SF₅Ar₃⁺ и др. Наиболее интенсивным является пик SF₅⁺. Вклад в этот пик дают как осколки ионизации кластеров, так и ионизация имеющихся в пучке некластеризованных мономеров SF₆.

Отметим наличие в масс-спектре пика с массовым числом m/z , соответствующего ионному осколку $^{32}\text{SF}_6\,^{32}\text{SF}_5^+$ ($m/z = 273$), который образуется при ионизации димера ($^{32}\text{SF}_6$)₂. Вместе с тем вклад в эту массу дают и осколки более крупных кластеров типа (SF₆)_mAr_n с $m > 2$. Однако эти кластеры невозможно непосредственно зарегистрировать ввиду ограниченного диапазона регистрируемых масс ($m/z \leq 300$) используемого КМС [189]. Кроме того, следует отметить, что даже с помощью масс-спектрометра с большим диапазоном детектируемых масс не удается точно определить состав исходного кластерного пучка, поскольку, как отмечалось выше, большие кластеры в процессе детектирования распа-

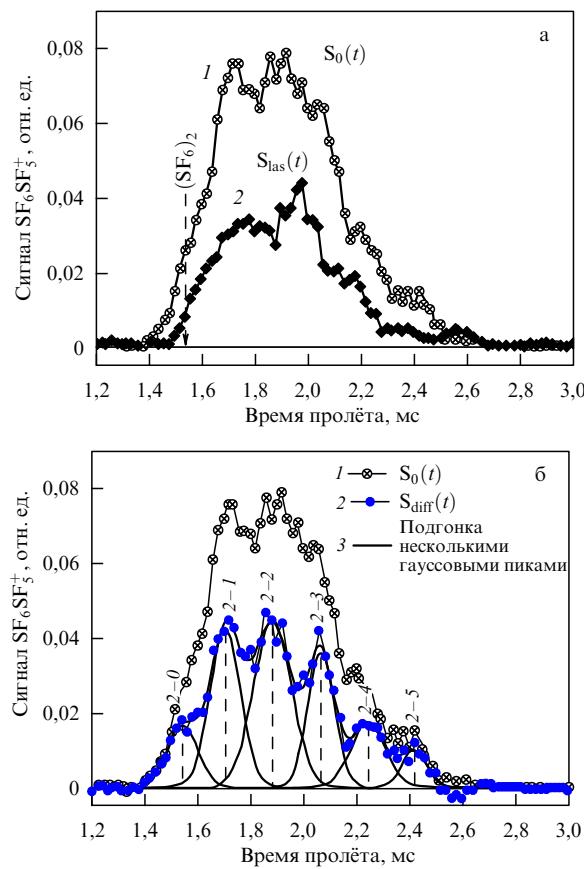


Рис. 16. (а) Времяпролётный спектр осколочного иона $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$. Кривые 1 и 2 — спектры без облучения и после облучения пучка CO_2 -лазером на линии 10Р(32) (частота $932,96 \text{ см}^{-1}$) соответственно. Измерения проводились со смесью $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; суммарное давление газа над соплом $p_S = 1,83 \text{ атм}$, диаметр лазерного пучка $\approx 0,4 \text{ мм}$, плотность энергии излучения $\Phi_{\text{IR}} \approx 1,8 \text{ мДж см}^{-2}$ [189]. (б) Разностный времяпролётный спектр осколочного иона $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 2, сплошные кружки). Кривая 1 (символы \otimes) — времяпролётный спектр этого же иона без лазерного облучения пучка. Сплошные кривые 3 — массовые пики в гауссовом приближении. Положения пиков по ионному сигналу $(^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+)$ для кластеров вида $(^{32}\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$ обозначены как $2-n$. Остальные условия те же, что и в случае рис. а [189].

даются на фрагменты при ионизации электронным пучком в масс-спектрометре. В результате распределение формирующихся фрагментов не отражает истинного распределения нейтральных кластеров в пучке. Предложенный в работе [189] метод позволяет в указанном выше диапазоне размера кластеров определить состав кластерного пучка и оценить относительное содержание соответствующих нейтральных кластеров в пучке.

На рисунке 16а (кривая 1) приведён времяпролётный спектр кластерного ионного фрагмента $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$, полученный при детектировании кластерного пучка, генерируемого при расширении смеси $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$ при суммарном давлении газа над соплом $p_S = 1,83 \text{ атм}$. Видно, что времяпролётный спектр заметно структурирован. Анализ показал (см. ниже), что эта структура связана с тем, что ВП-спектр данного ионного фрагмента представляет собой комбинацию ВП-спектров всех нейтральных кластеров состава $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $m \geq 2$, $n \geq 0$) в пучке, которые при ионизации в масс-спектрометре дают такой фрагмент. Вертикальной штри-

ховой прямой на рис. 16а указано место, где основной вклад в ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$ вносит чистый димер $(\text{SF}_6)_2$.

Контраст наблюдаемой структуры, а следовательно, и чувствительность рассматриваемого метода значительно возрастают, если на формирующийся кластерный пучок воздействовать резонансным ИК-излучением непрерывного CO_2 -лазера и представить полученные данные в виде разностного времяпролётного спектра:

$$S_{\text{diff}}(t) = S_0(t) - S_{\text{las}}(t). \quad (5.3)$$

Здесь $S_0(t)$ — ВП-спектр ионного фрагмента $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$ в отсутствие лазерного возбуждения пучка, $S_{\text{las}}(t)$ — ВП-спектр этого фрагмента при лазерном возбуждении пучка. При воздействии на пучок непрерывным лазерным излучением достаточной интенсивности на выходе из сопла (в зоне газодинамического расширения, где формируются кластеры) уменьшается ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6\text{--}^{32}\text{SF}_5^+$, а также происходит некоторое перераспределение структуры во временипролётном спектре из-за изменения состава и содержания кластерного пучка. Состав и содержание пучка при облучении лазером изменяются вследствие либо диссоциации резонансно возбуждаемых кластеров (при облучении пучка вдали от сопла, где формирование кластеров уже завершено), либо подавления кластеризации в результате резонансного возбуждения молекул SF_6 (при облучении пучка вблизи выхода из сопла, где формируются кластеры) [188, 212, 284].

В эксперименте лазерный пучок проходил на расстоянии 1,45 мм от сопла, где кластеризация молекул SF_6 уже в значительной мере произошла. Облучение частиц проводилось на линии 10Р(32) лазера, частота которой ($932,96 \text{ см}^{-1}$) находилась в резонансе со спектром поглощения кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ и $(^{32}\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ [284]. Результат облучения приведён на рис. 16а (кривая 2). Видно, что из-за частичной селективной диссоциации указанных выше кластеров облучение приводит к уменьшению амплитуды сигнала и некоторому изменению его формы, что связано с изменением состава кластерного пучка.

Разностный спектр $S_{\text{diff}}(t)$, полученный на основе данных рис. 16а, приведён на рис. 16б (кривая 2). Там же для сравнения показан исходный времяпролётный спектр необлучённых частиц (кривая 1). Видно, что в разностном спектре отчётливо проявляются пик от димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$ (самый "ранний" пик) и последовательные пики от смешанных кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$ с $n = 1 - 5$, которые хорошо аппроксимируются набором соответствующих гауссовых пиков (сплошные кривые 3 на рис. 16б). Таким образом, приведённые данные наглядно демонстрируют возможность определения предлагаемым методом состава содержащих молекулы SF_6 кластеров, которые при большом разбавлении ($\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$) состоят в основном из частиц вида $(^{32}\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$ (где $0 \leq n \leq 5$). Кроме того, генерировалось небольшое количество кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_3$ и $(^{32}\text{SF}_6)_3\text{Ar}$ [189].

Состав и размеры кластеров в пучке изучены [189] также при использовании смеси газов $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ с соотношениями давлений SF_6/Ar над соплом 1/20 и 1/80 при суммарном давлении газа над соплом 2 атм в обоих случаях. Анализировались разностные ВП-спектры кластеров в пучках. Установлено [189], что в случае слабо разбавленной смеси SF_6/Ar в основном генерировались

однородные молекулярные кластеры $(SF_6)_m$ и смешанные кластеры $(SF_6)_mAr_n$ с небольшим числом атомов аргона. В случае сильно разбавленной смеси SF_6/Ar генерировались смешанные кластеры $(SF_6)_mAr_n$ с одной-двумя молекулами SF_6 и большим числом атомов аргона, а также кластеры аргона. Таким образом, с увеличением парциального давления газа-носителя Ar в исходной смеси генерировались кластеры с меньшим числом молекул и большим числом атомов газа-носителя. Размер формирующихся кластеров в пучке зависел от суммарного давления газа над соплом и увеличивался с возрастанием давления.

Результаты работы [189] позволяют также получить качественное представление об относительном содержании кластеров в пучках. В принципе если известны зависимости сечения ионизации от размера кластеров и аппаратная функция КМС, то можно найти и количественное значение содержания обнаруженных частиц в пучке. Указанным методом можно определять состав и содержание как однородных, так и смешанных кластеров в пучке. Это открывает новые возможности для исследования свойств самих кластеров, а также процессов их взаимодействия с частицами или излучением, в частности индуцированных лазером химических реакций в кластерах и селективных процессов с кластерными и молекулярными пучками [179, 184, 185, 188].

6. Управление составом и содержанием кластерных пучков с помощью инфракрасных лазеров

6.1. Основы метода и объекты исследования

В этом разделе мы рассмотрим результаты экспериментальных исследований по управлению составом и содержанием молекулярных кластерных пучков посредством управления процессом образования кластеров при расширении газа на выходе из сопла с помощью ИК-лазеров [193, 212, 213, 284–287]. Исследования проводились с молекулярно-кластерными пучками SF_6 и CF_3I . Пучки облучались CO_2 -лазерами непрерывного действия.

Идея подхода к лазерному управлению кластеризацией состоит в предварительном, до начала процесса кластеризации, колебательном возбуждении молекул, в том числе заданного сорта, при газодинамическом расширении на выходе из сопла. В результате при последующей конденсации запасённая колебательная энергия предотвращает (подавляет) кластеризацию возбуждённых молекул. Кроме того, при соответствующем выборе места облучения частиц на оси струи в области перед скиммером (см. раздел 6.2) можно осуществить диссоциацию малых кластеров — димеров, которые являются зародышами больших кластеров, что также можно использовать для управления процессом кластеризации молекул. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

Таким образом, метод управления процессом образования кластеров основан на резонансном колебательном возбуждении молекул или кластеров в пучке ИК-лазером в области выхода из сопла. В зависимости от расстояния до зоны возбуждения частиц от "резца" сопла облучение пучка лазером приводит либо к подавлению

кластеризации резонансно возбуждённых молекул (при облучении пучка вблизи выхода из сопла, где происходит формирование кластеров), либо к диссоциации небольших кластеров (при облучении пучка вдали от сопла, где кластеры находятся на стадии роста).

Процессы подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров в пучках изучались на основе измерений и анализа интегральных интенсивностей ионных пиков кластерных фрагментов с помощью квадрупольного [212, 213, 284–287] или времязпролётного [193] масс-спектрометра. Показано, что эффективность подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров сильно зависит от мощности возбуждающего лазерного излучения, давления газа над соплом и конструкции сопла, а также от расстояния до зоны облучения от "резца" сопла. Установлены параметры, при которых реализуется наиболее эффективное управление процессами подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров в пучках.

В работах [212, 213, 284–288] на примере молекул SF_6 в смеси с аргоном показана возможность управления процессом кластеризации с помощью ИК-лазеров. Исследования проводились в контексте использования индуцированных CO_2 -лазером селективных процессов подавления кластеризации молекул SF_6 и диссоциации кластеров этих молекул в газодинамических струях в смеси с аргоном для разделения изотопов серы. Выбор молекулы SF_6 в качестве объекта исследования обусловлен тем, что по структуре и спектроскопическим свойствам SF_6 является наиболее близким аналогом молекулы UF_6 . В контексте спектроскопии молекула SF_6 и её кластеры хорошо изучены [212, 284, 289, 290]. Кроме того, довольно детально исследованы процессы многофотонного возбуждения и диссоциации SF_6 интенсивным ИК-лазерным излучением, в том числе в молекулярных пучках и струях [27, 240, 241, 266].

Показано [212, 287], что формирование кластеров $(SF_6)_2$ сильно подавляется при облучении мономеров SF_6 в столкновительной области на выходе из сопла резонансным лазерным излучением мощностью в несколько ватт (рис. 17). По мере увеличения расстояния от сопла до зоны облучения наряду с подавлением кластеризации начинается процесс колебательной предиссоциации кластеров. Поэтому кластерный сигнал обусловлен двумя указанными процессами. При больших расстояниях от сопла уменьшение кластерного сигнала обусловлено главным образом диссоциацией кластеров [188]. Установлено [212, 288], что индуцированный лазером сигнал сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения, расстояния от сопла до облучаемой области, а также от параметров газа над соплом, что связано с зависимостью ИК-поглощения молекул и кластеров в пучке от указанных параметров.

Подавление формирования кластеров наблюдалось при возбуждении как молекул $^{32}SF_6$, так и молекул $^{34}SF_6$ [188, 212, 288]. Установлено [212, 213, 284–288], что в результате селективного возбуждения выбранных изотопомеров SF_6 на выходе из сопла можно подавить процесс кластеризации возбуждённых молекул как с другими молекулами SF_6 , так и с атомами газа-носителя аргона. В ходе исследований [212, 213, 284–288] получено экспериментальное подтверждение возможности реализации рассмотренных подходов для разделения изотопов [188]. Вероятно [188, 291], именно эти подходы положены

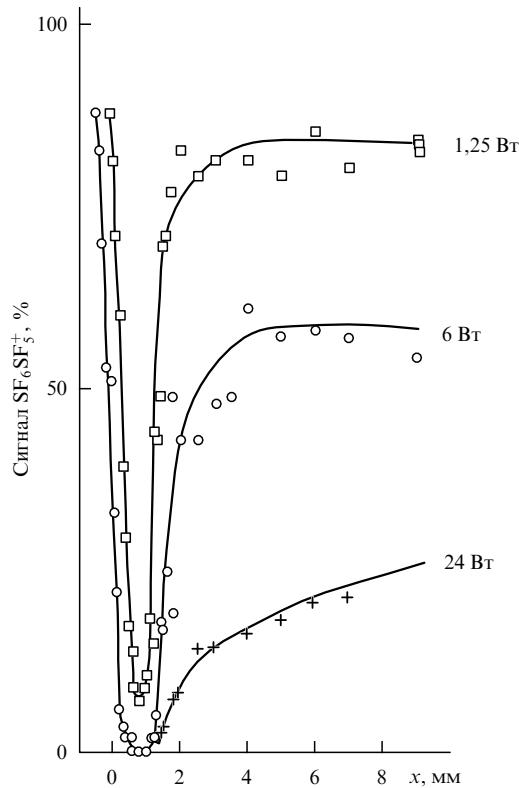


Рис. 17. Уменьшение ионного сигнала $SF_6SF_5^+$ при облучении мономеров $^{32}SF_6$ в столкновительной области струи, измеренное в зависимости от расстояния зоны облучения от сопла, при мощности лазера 1,25, 6 и 24 Вт. Молекулы облучались лазером на длине волны $\lambda = 10,551$ мкм (линия 10P(16)). Давление и температура газа над соплом $p_0 = 1,7$ атм, $T_0 = 222$ К [212].

в основу разрабатываемой в последнее время технологии молекулярного лазерного разделения изотопов SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXcitation) [292–295].

В недавней работе [193] представлены результаты исследований по управлению составом и содержанием молекулярных кластерных пучков $(CF_3I)_n$ (n — число молекул в кластере). Выбор молекулы CF_3I и её кластеров $(CF_3I)_n$ обусловлен несколькими причинами. Молекулы CF_3I хорошо возбуждаются излучением CO_2 -лазера, легко формируют кластеры, и процесс их кластеризации достаточно хорошо изучен [172, 175, 177]. Эти молекулы наряду с молекулами SF_6 являются наиболее хорошо изученными также с точки зрения спектроскопии [247] и селективной ИК-многофотонной диссоциации [240, 266, 268], в том числе в молекулярных пучках и струях [266, 268]. Кластеры $(CF_3I)_n$ относительно легко детектируются благодаря наличию в их масс-спектре молекулярных ионов I_2^+ , которые формируются в процессе многофотонного возбуждения кластеров ультрафиолетовым (УФ) лазерным излучением [172, 175, 177, 182]. Продуктом фрагментации кластерного иона I_2^+ является атомарный ион I^+ . Поэтому ионы I_2^+ и I^+ являются удобными маркерами при изучении процессов формирования и диссоциации кластеров $(CF_3I)_n$.

6.2. Экспериментальная реализация метода

Реализацию метода управления кластеризацией молекул с помощью ИК-лазера рассмотрим на примере работы [193]. Экспериментальная установка (рис. 18) включает в

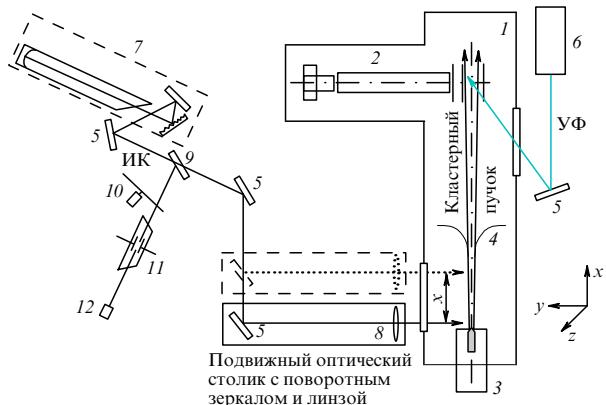


Рис. 18. Схема экспериментальной установки по управлению составом и содержанием молекулярных кластерных пучков с помощью ИК-лазеров: 1 — вакуумная камера, 2 — масс-спектрометр, 3 — импульсное сопло, 4 — скиммер, 5 — плоское зеркало, 6 — источник УФ-излучения, 7 — непрерывный CO_2 -лазер, 8 — линза, 9 — делительная пластина, 10 — механический модулятор, 11 — оптоакустический приемник, 12 — приемник лазерного излучения [193].

себя высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, фотоионизационный времязадержательный масс-спектрометр и перестраиваемый по частоте CO_2 -лазер непрерывного действия [172, 175, 186]. Камеры источника пучка и времязадержательного масс-спектрометра откачивались соответственно до давления $\leq 10^{-5}$ Торр и $\approx 10^{-7}$ Торр турбомолекулярными насосами. В установку входят также импульсные УФ- и ИК-лазеры, система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Длина волны CO_2 -лазера с мощностью излучения 15–18 Вт перестраивалась в диапазоне от 9,2 до 10,7 мкм (в частотном диапазоне 1087–933 см⁻¹). Лазерный пучок имел гауссово распределение в поперечном сечении. Излучение лазера фокусировалось и направлялось в область расширения газа на выходе из сопла. С помощью подвижной платформы, на которой монтировались поворотное зеркало и линза, обеспечивалась возможность облучения лазером любой заданной области на оси пучка в области перед скиммером (см. рис. 18). Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $f = 200$ мм. Диаметр перетяжки лазерного пучка в фокусе линзы $D_{IR} = 0,43$ мм, а длина перетяжки (по критерию Рэлея) 8–9 мм. С учётом потерь излучения при транспортировке его мощность в зоне облучения пучка достигала ≈ 10 –11 Вт (плотность мощности 6,9–7,6 кВт см⁻²).

Молекулярно-кластерный пучок CF_3I генерировался при газодинамическом охлаждении смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем (argonом или ксеноном) на выходе из сопла. В экспериментах [193] использовались импульсные сопла двух типов: коммерческое сопло (типа General Valve) с диаметром выходного отверстия 0,8 мм и выходным конусом и разработанное авторами [193] сопло с диаметром выходного отверстия 0,22 мм (рис. 19). В обоих случаях длительность токового импульса открывания сопла варьировалась в диапазоне 0,2–2,0 мс. Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне $p_0 = 0$ –5 атм. С помощью скиммера (с диаметром отверстия 0,66 мм), расположенного на расстоянии 38,5 мм от сопла, из центральной части сверхзвуковой струи, создаваемой соплом, вырезался молеку-

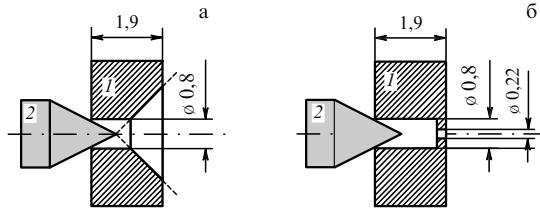


Рис. 19. Фрагменты используемых импульсных сопел в области клапана: (а) коммерческое сопло, (б) сопло новой конструкции. 1 — тело сопла, 2 — керн клапана [193].

лярный/кластерный пучок, который поступал в камеру времепролётного масс-спектрометра. На расстоянии 96,5 мм от входного отверстия скиммера этот пучок пересекался со взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра и пучка ионизирующего молекулы УФ-излучения лазера (область перестройки длины волн $\lambda_{UV} \approx 215\text{--}237$ нм). Такое совместное использование УФ-многофотонной ионизации и масс-спектрометрического детектирования обеспечивает возможность диагностики кластерных пучков, а также исследование лазерной ИК- и УФ-фрагментации кластеров [172, 175, 182, 186, 187, 192].

УФ-фотоионизация кластеров производилась второй гармоникой излучения лазера на красителе (область длин волн генерации $\lambda_{dye} \approx 430\text{--}474$ нм, ширина линии $\Delta\nu_{dye} \approx 0,5$ см $^{-1}$) с накачкой эксимерным XeCl-лазером. Вторая гармоника генерировалась с помощью кристалла бората бария (ВВО). Образующиеся ионы детектировались вторичным электронным умножителем (ВЭУ). УФ-излучение лазера фокусировалось в зону пересечения молекулярно-кластерного пучка с осью масс-спектрометра линзой с фокусным расстоянием $f = 12$ см [186, 187]. Диаметр пятна лазерного излучения в фокусе линзы (на уровне 1/e) $\approx 0,13$ мм. Длительность лазерного импульса составляла 7–10 нс по полувысоте, а плотность энергии в области перетяжки не превышала величины $\Phi_{UV} \approx 2$ Дж см $^{-2}$. Ионный сигнал с ВЭУ, а также значения энергии импульсов УФ-излучения регистрировались цифровым осциллографом и направлялись в компьютер для накопления и последующей обработки.

Изменение задержки между моментом запуска сопла и импульсом УФ-излучения позволяло регистрировать времепролётный спектр пучка $S(t, Y = 0)$ [172, 175, 182], т.е. зависимость концентрации частиц в пучке от времени при прохождении ими области детектирования (Y — координата вдоль оси масс-спектрометра). Установка позволяла измерять пространственно-временные характеристики кластерного пучка и продуктов фрагментации в зависимости от параметров импульса УФ-лазерного излучения и условий формирования пучка (температуры T_0 , состава и давления газа p_0 над соплом) $S(t, X; T_0, p_0; E_{UV}, \lambda_{UV}; m/z)$, где m и z — масса иона и кратность ионизации, X — координата вдоль оси кластерного пучка [172, 175]. Под сигналом с данными параметрами понимается величина, пропорциональная заряду ионного тока в области выбранного массового пика: $S(m/z) = \int_{\Delta t} j(\tau) d\tau$.

Молекулярно-кластерный пучок облучался CO₂-лазером в области между соплом и скиммером перпендикулярно оси пучка (см. рис. 18). Для нахождения оптимального сигнала и измерения концентрации кластеров в

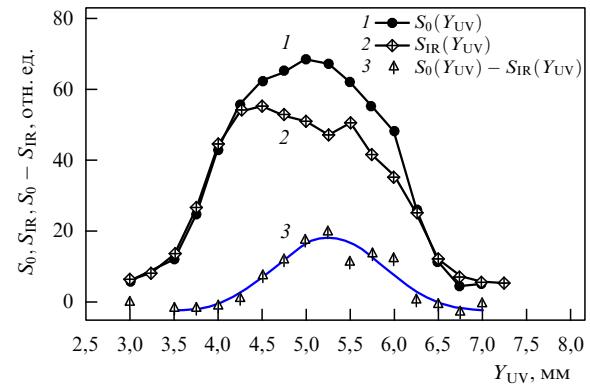


Рис. 20. Поперечное сканирование кластерного пучка лазерным УФ-излучением в области регистрации времепролётным масс-спектрометром. 1 — распределение сигнала $S_0(Y_{UV})$ без облучения пучка ИК-лазером, 2 — распределение сигнала $S_{IR}(Y_{UV})$ при облучении пучка ИК-излучением на расстоянии $X = 21$ мм от сопла. Линия генерации CO₂-лазера 9R(14) (частота 1074,65 см $^{-1}$), мощность 10,2 Вт (плотность мощности 7,03 кВт см $^{-2}$), 3 — разностный сигнал $S_0(Y_{UV}) - S_{IR}(Y_{UV})$. Давление и состав газа над соплом: $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 1,1$ атм [193].

пучке (как без облучения пучка, так и при его облучении) излучение сканировалось вдоль оси Y (см. рис. 18). Далее сканированием УФ-излучения также вдоль оси Y (оси масс-спектрометра) по величине измеряемого сигнала от кластеров (ионного сигнала I_2^+) находилась облучаемая лазером область кластерного пучка в зоне детектирования (рис. 20).

Величина кластерного сигнала и его поведение зависят как от условий расширения газа на выходе из сопла (состава и давления газа над соплом, конструкции и режима работы сопла), так и от параметров ИК-лазерного излучения (спектральной линии, мощности излучения, сечения лазерного пучка в зоне взаимодействия). Измерялись интенсивности ионных пиков I_2^+ ($m = 254$) и I^+ ($m = 127$), которые являются мерой содержания кластеров (CF_3I_n) в пучках. Уменьшение ионных сигналов I_2^+ и I^+ в зависимости от условий облучения частиц пучка ИК-лазером свидетельствует о подавлении кластеризации молекул CF₃I и/или диссоциации кластеров (CF_3I_n) ИК-излучением.

6.3. Результаты исследований и их анализ

В процессе кластеризации газа на выходе из сопла можно выделить [193] несколько стадий (рис. 21), протекающих преимущественно в разных областях струи.

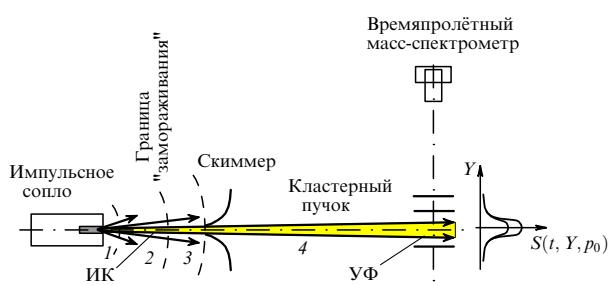


Рис. 21. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи [193].

Область 1 вблизи среза сопла и на расстояниях в несколько калибров (диаметров сопла) от среза сопла характеризуется наиболее быстрым охлаждением поступательных и внутренних степеней свободы молекул с переходом их внутренней энергии в кинетическую энергию направленного движения потока, а среды — в пересыщенное состояние, что приводит к образованию зародышей кластеров.

Столкновительная область **2** расширяющейся струи характеризуется продолжающимся газодинамическим охлаждением, с одной стороны, и ростом кластеров в струе с некоторым нагревом системы за счёт энергии конденсации, с другой стороны.

Область **3** после границы "замораживания" — это область перехода к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы.

Область **4** между скиммером и областью регистрации во времепролётном масс-спектрометре представляет собой зону свободного пролёта кластерного пучка. Свойства пучка в области регистрации определяются геометрической расходимостью, составом и скоростным распределением частиц на момент прохождения скиммера.

Для исследования влияния резонансного ИК-возбуждения молекул струи на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации необходимо облучать частицы в соответствующих областях струи на траектории потока, формирующего кластерный пучок, и регистрировать изменения параметров пучка в зоне детектирования. Уменьшение сигнала кластерной составляющей может происходить по нескольким причинам.

Область 1. Если в этой области за счёт ИК-возбуждения молекул обеспечить локальное увеличение температуры, препятствующее образованию зародышей, то это в идеале может предотвратить дальнейшую кластеризацию молекул. В случае сильного разбавления молекул инертным газом, когда вероятность столкновений молекул между собой мала, можно реализовать подавление кластеризации возбуждаемых молекул.

Область 2. В случае облучения частиц ИК-лазером в этой области будет происходить колебательный нагрев молекул, а также кластеров, образовавшихся в струе к этому моменту. При этом возможна частичная фрагментация кластеров. Заметим, что нагрев частиц происходит на фоне конкурирующего газодинамического охлаждения их (особенно при наличии газа-носителя), а также некоторого дальнейшего изменения кластерного состава струи (роста кластеров, эволюции распределения по размерам).

Область 3. При облучении частиц в этой области, где нет столкновений, действие ИК-излучения в основном сводится к нагреву кластеров и их фрагментации, что проявляется в соответствующем уменьшении сигнала кластерной составляющей пучка.

Большое внимание в экспериментах [193] уделялось выбору оптимального поперечного сечения лазерного пучка в зоне взаимодействия. При большой апертуре пучка плотность энергии лазера недостаточна для эффективного возбуждения молекул. При жёсткой фокусировке лазерного пучка из-за небольшого размера области возбуждения велика вероятность поперечного "заплыивания" этой области к моменту прихода пучка в зону регистрации. Применявшаяся в экспериментах линза ($f=200$ мм) давала перетяжку диаметром $D_{IR} = 0,43$ мм, что при используемой геометрии соизме-

римо с размерами сопла ($D_{NZ} = 0,8$ мм) и скиммера ($D_{SK} = 0,66$ мм).

Одним из важных параметров в экспериментах такого типа является плотность энергии Φ_{IR} , которой облучаются частицы, пересекающие лазерный пучок. Она зависит от мощности лазерного излучения W , сечение лазерного пучка πR^2 и времени пролёта частиц через лазерный пучок $\Delta t = 2R/U$, где U — скорость направленного движения. Для центральной части облучаемого объёма

$$\Phi_{IR} = \frac{2RW}{\pi R^2 U} = \frac{2W}{\pi RU} [\text{Дж см}^{-2}]. \quad (6.1)$$

При характерном значении мощности ИК-излучения $W = 8$ Вт плотность мощности лазерного излучения в зоне возбуждения пучка составляла $5,52$ кВт см^{-2} , а плотность энергии — $\Phi_{IR} = 5,5$ мДж см^{-2} . Если для оценки взять сечение линейного поглощения молекул CF_3I в области линии 9R(14) генерации CO_2 -лазера ($\nu = 1074,65 \text{ см}^{-1}$), равное $\sigma_{\text{CF}_3\text{I}} = 5,7 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [247], то значение поглощённой энергии в расчёте на одну молекулу составит $\sigma\Phi_{IR} = 0,192$ эВ. Это не много, если принять во внимание, что для отрыва одной молекулы CF_3I от кластера $(\text{CF}_3\text{I})_n$ (с числом молекул $n \approx 50$) необходима энергия примерно 0,35 эВ [181].

Плотность энергии облучения должна быть известна, например, для сравнения результатов, полученных при диссоциации кластеров непрерывным и импульсным ИК-лазерным излучением. Такое сравнение позволяет лучше понять природу фрагментации кластеров (см. раздел 6.3.1). Так, в работе [187] показано, что результаты по диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ резонансным излучением непрерывного и импульсного (с длительностью импульса около 100 нс) CO_2 -лазеров хорошо согласуются между собой, что позволяет рассматривать фрагментацию кластеров ИК-излучением в указанной временной шкале ($\geq 10^{-7}$ с) как квазистационарный процесс последовательного испарения молекул из кластера [187, 192].

6.3.1. Результаты исследований со стандартным соплом. В экспериментах со стандартным коммерческим соплом установлено [193], что местоположение области начала кластеризации молекул зависит от состава смеси и степени разбавления молекул в носителе, а также от суммарного давления газа над соплом. Показано, что при сравнительно сильном разбавлении молекул в газеносителе и/или высоком суммарном давлении газа над соплом область кластеризации молекул находится не на выходе из сопла, а внутри канала сопла в самом узком месте области расширения газа, между телом сопла и подвижным керном (рис. 19а). Поэтому влиять лазерным излучением на процесс кластеризации молекул в этом случае невозможно, что подтверждается результатами исследований воздействия ИК-излучения на частицы в предскиммерном пространстве. В частности, при сканировании молекулярно-кластерной струи в поперечном направлении излучением CO_2 -лазера обнаружено [193], что при пересечении лазерным лучом траектории частиц, проходящих впоследствии через скиммер в область регистрации пучка, в кластерных сигналах $S(I_1^+)$ и $S(I_2^+)$ наблюдается хорошо выраженный провал (до 20–25 %) с характерным размером, близким к диаметру лазерного пучка (рис. 22). Приведённые результаты показывают,

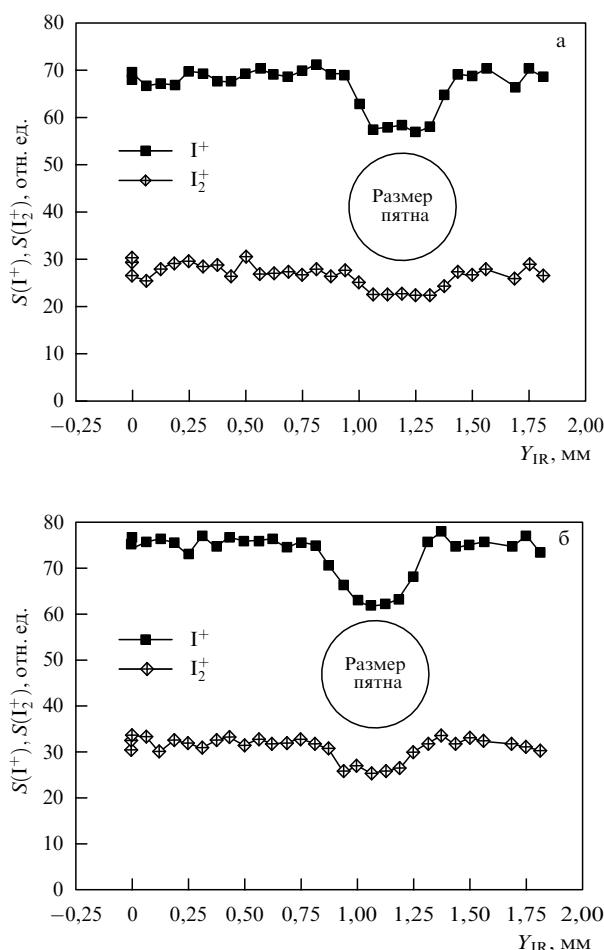


Рис. 22. Изменение ионных сигналов $S(I^+)$ и $S(I_2^+)$ при поперечном сканировании сверхзвуковой струи ИК-излучением непрерывного CO_2 -лазера: (а) зондирование в области, близкой к соплу ($X = 0,25$ мм), (б) зондирование в области вдали от сопла ($X = 21$ мм). Линия генерации CO_2 -лазера 9R(14) (частота $1074,65 \text{ см}^{-1}$), мощность излучения ≈ 10 Вт (плотность мощности $6,9 \text{ кВт см}^{-2}$). Давление и состав газа над соплом: $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 1,1$ атм [193].

что индуцированный лазером сигнал одинаков при возбуждении пучка как сразу на выходе из сопла (на расстоянии $X = 0,25$ мм), так и на значительном расстоянии от него ($X = 21$ мм), когда кластеризация молекул уже полностью завершена. Эти данные свидетельствуют о кластеризации молекул внутри канала сопла. Индуцируемое лазером уменьшение сигнала от кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ связано не с подавлением кластеризации молекул, а с диссоциацией кластеров под воздействием лазерного излучения.

Лишь при использовании небольших суммарных давлений газа над соплом ($\leq 0,3$ – $0,5$ атм) и/или несильном разбавлении молекулярного газа CF_3I атомарным газом-носителем (Ar, Xe) (соотношении примерно 1:2 или 1:3) область кластеризации молекул "переходит" из сопла наружу, в зону расширения газа. Это связано с тем, что при указанных параметрах газа над соплом значительно ухудшаются условия для кластеризации молекул, что приводит к "растягиванию" процесса кластеризации по времени и пространству. В частности, увеличивается доля некластеризованных молекул вблизи среза сопла, что отражается на величине кластерной составляющей сигнала в зависимости от места ИК-облучения частиц между срезом сопла и скиммером. При

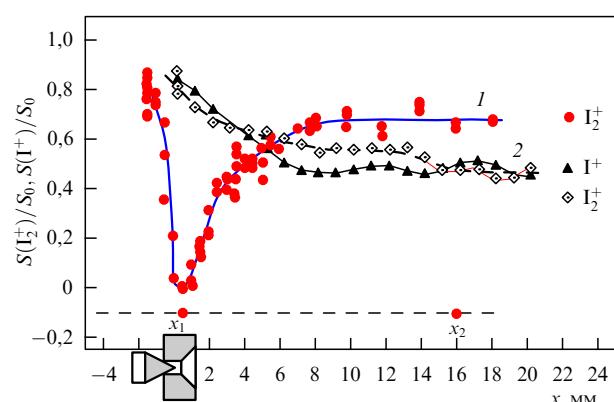


Рис. 23. Изменение относительной величины ионных кластерных сигналов I_2^+ и I^+ в зависимости от расстояния между срезом сопла и зоной ИК-облучения в случае использования смеси с $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2) = 0,5$ атм (кривая 1) и смеси с $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 0,52$ атм (кривые 2). Нормировка произведена на сигнал в отсутствие ИК-излучения. Линия генерации CO_2 -лазера 9R(14) (частота $1074,65 \text{ см}^{-1}$) в обоих случаях, мощность излучения 4 Вт (плотность мощности $2,76 \text{ кВт см}^{-2}$) (кривая 1) и 7,8 Вт (плотность мощности $5,38 \text{ кВт см}^{-2}$) (кривые 2) [193].

этом можно проследить влияние ИК-возбуждения на различных этапах формирования кластеров. Результаты таких экспериментов со смесями разного состава и разной степени разбавления молекул в газе-носителе приведены на рис. 23.

Кривой 1 на рис. 23 показано поведение кластерного ионного сигнала I_2^+ в зависимости от расстояния от среза сопла до зоны возбуждения частиц в случае смеси $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ при $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2) = 0,5$ атм. Поведение ионного сигнала I^+ в данном случае аналогично поведению сигнала I_2^+ . В зависимости 1 процессы подавления кластеризации молекул CF_3I и диссоциации формировавшихся кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ явно отражаются в поведении кластерных ионных сигналов I_2^+ и I^+ в зависимости от расстояния до зоны возбуждения частиц от сопла. Резкое уменьшение кластерного сигнала I_2^+ на небольших расстояниях от сопла ($X \leq 1$ мм) связано с подавлением кластеризации свободных молекул. С увеличением расстояния X от сопла до зоны возбуждения частиц (при $X \approx 1$ – 7 мм) происходит подавление процессов как кластеризации молекул, так и диссоциации формировавшихся кластеров. При ещё больших расстояниях от сопла до зоны возбуждения ($X \geq 7$ мм) имеет место диссоциация кластеров. Отметим, что в данном случае область кластеризации молекул полностью находилась вне канала сопла, и поэтому наблюдалось практически полное (100-процентное) подавление кластеризации. Перемещение области кластеризации молекул из канала сопла наружу происходило в результате более медленного охлаждения газа при выходе из сопла из-за использования слабо разбавленной смеси молекул CF_3I с более тяжёлым газом-носителем Xe при небольшом давлении, когда процессы кластеризации молекул растягивались по времени и пространству.

Кривыми 2 на рис. 23 показаны зависимости ионных сигналов I_2^+ и I^+ от расстояния от среза сопла до зоны возбуждения частиц в случае смеси $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$ с $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 0,52$ атм. В данном случае характер поведения кластерных сигналов I_2^+ и I^+ существенно отличается от характера поведения сигнала, показанного

кривой 1, а также от поведения сигналов, показанных на рис. 22, когда использовалась аналогичная смесь, но при большем суммарном давлении, а кластеризация молекул CF_3I происходила внутри канала сопла. При сравнительно небольшом давлении, $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 0,52$ атм, когда зона кластеризации молекул начинает перемещаться из сопла наружу, процессы подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров также начинают влиять на поведение кластерных ионных сигналов I_2^+ и I^+ в зависимости от расстояния от сопла до зоны возбуждения частиц. Видно, что по мере удаления области ИК-возбуждения начальное уменьшение кластерного сигнала сменяется выходом этого сигнала на постоянную величину.

Уменьшение кластерного сигнала при возбуждении частиц на небольших расстояниях от сопла ($X \leq 5$ мм) связано как с подавлением кластеризации свободных молекул в струе, так и с диссоциацией кластеров, которые формировались внутри канала сопла. В случае возбуждения частиц на больших расстояниях от сопла ($X \geq 5$ мм) происходит преимущественно диссоциация кластеров. Величина наблюдаемого кластерного сигнала в этой зоне определяется в основном мощностью возбуждающего кластеры лазерного излучения, а также размером и температурой сформировавшихся кластеров [175, 181, 187].

В работе [193] изучена зависимость вероятности диссоциации кластеров от плотности энергии лазерного излучения при возбуждении частиц вблизи выхода из сопла (в точке $X_1 = 0,5$ мм (см. рис. 22)) и вдали от него (в точке $X_2 = 16$ мм). В области точки X_1 происходит формирование кластеров, здесь присутствуют и молекулы, и кластеры. При возбуждении частиц в этой области имеет место эффективное подавление кластеризации молекул за счёт как возбуждения свободных молекул и последующего нагрева смеси, так и возбуждения и диссоциации небольших кластеров, которые являются зародышами больших кластеров. В области точки X_2 процесс формирования кластеров полностью завершён и при возбуждении частиц в результате их нагрева имеет место диссоциация (фрагментация) кластеров. Плотность энергии лазера рассчитывалась на основе соотношения (6.1).

Результаты для смесей двух разных составов приведены на рис. 24. Кривыми 1 и 2 показаны зависимости величины кластерного сигнала I_2^+ от плотности энергии возбуждающего излучения, полученные со смесью $\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}$, $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2) = 0,5$ атм, в точках $X_1 = 0,5$ мм и $X_2 = 16$ мм соответственно. Кривой 3 показана аналогичная зависимость, полученная в точке $X_2 = 16$ мм со смесью $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$, $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 0,52$ атм. Видно, что поведение зависимости 1 довольно сильно отличается от поведения зависимостей 2 и 3. Различными символами показаны усреднённые по шести циклам измерений экспериментальные результаты. Разброс полученных в каждом цикле результатов показан отрезками ошибок. Сплошные кривые соответствуют результатам аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальными функциями с некоторой добавкой (см. ниже), а штриховые кривые — результатам аппроксимации экспериментальных данных моноэкспоненциальными функциями без добавки.

Проанализируем полученные результаты в рамках модели лазерной ИК-фрагментации однородных моле-

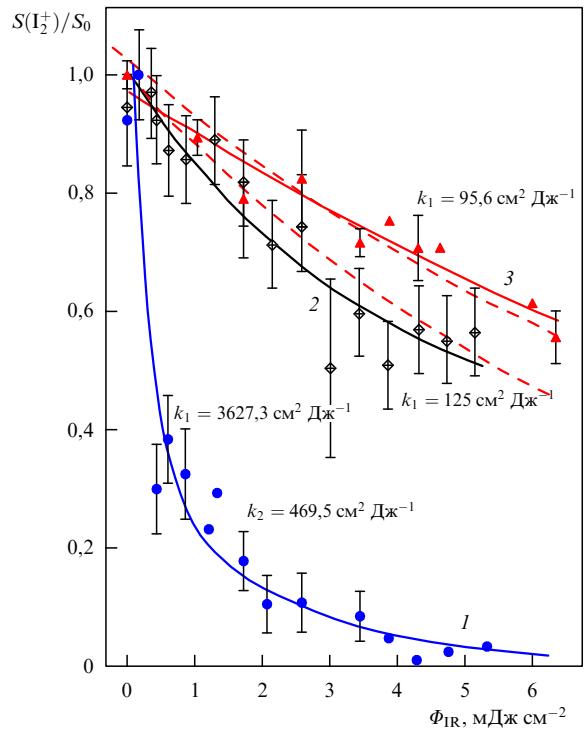


Рис. 24. Зависимости нормированных кластерных сигналов I_2^+ от плотности энергии лазерного излучения, $S(\text{I}_2^+; \Phi_{\text{IR}})$, в случае возбуждения частиц вблизи выхода из сопла (в точке $X_1 = 0,5$ мм (см. рис. 23)) (кривая 1) и вдали от сопла (в точке $X_2 = 16$ мм) (кривые 2 и 3). Нормировка произведена на сигнал в отсутствие ИК-излучения. Линия генерации CO_2 -лазера 9R(14) (частота $1074,65 \text{ cm}^{-1}$) во всех случаях. Давление и состав смесей: $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2) = 0,5$ атм (кривые 1 и 2) и $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}; 1:15) = 0,52$ атм (кривая 3) [193].

кулярных кластеров [181]. Фрагментацию кластеров в результате их возбуждения ИК-лазером можно представить как квазистационарный процесс испарения молекул из кластера при температуре испарения T_{ev} , которая определяется балансом между энергией, поглощаемой кластером, и энергией, затрачиваемой на последовательный отрыв молекул от кластера [181]. Эффективность фрагментации можно характеризовать крутизной спада зависимости ионного сигнала от плотности энергии ИК-излучения $S(\text{I}_2^+; \Phi_{\text{IR}})$. В некоторых случаях эту зависимость можно аппроксимировать [175, 181] экспоненциальной функцией вида

$$S(\text{I}_2^+; \Phi_{\text{IR}}) \propto \exp[-k(\Phi_{\text{IR}} - \Phi_0)], \quad (6.2)$$

где Φ_0 — плотность энергии ИК-излучения, необходимая для нагрева кластера до температуры T_{ev} , при которой устанавливается квазистационарный процесс испарения кластера, k — параметр, зависящий от конкретных условий возбуждения и фрагментации кластера. Эффективность ИК-фрагментации кластера во многом зависит от соотношения между сечением поглощения кластера $\alpha(n)$ размером n и энергией, необходимой для отрыва одной молекулы, $\Delta E(n)$ [175]. В упрощённом случае, если положить $\alpha(n) = \sigma n$, а $\Delta E(n) = \Delta E$, то $k = \sigma / \Delta E$, где σ — сечение поглощения одной молекулы.

Константа скорости испарения k_{ev} определяется [31, 296] соотношением, аналогичным формуле Аррениуса:

$$k_{\text{ev}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_{\text{cl}}}\right), \quad (6.3)$$

где ΔE — энергия (теплота) испарения на одну частицу, T_{cl} — температура кластера, A — предэкспоненциальный множитель. При заданной температуре константа k_{ev} тем больше, чем меньше ΔE . Энергия испарения молекул из кластера убывает с уменьшением размера кластера [31, 36]. Следовательно, чем меньше размер кластеров, тем больше константа скорости их фрагментации [31, 36, 187].

Приведённые на рис. 24 экспериментальные данные в случае зависимости 1 довольно хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной функцией вида

$$S(\Phi_{\text{IR}}) = A_0 + A_1 \exp(-k_1 \Phi_{\text{IR}}) + A_2 \exp(-k_2 \Phi_{\text{IR}}), \quad (6.4)$$

где $A_0 = 0$, $A_1 = 0,9235$ и $A_2 = 0,3355$ — предэкспоненциальные множители, $k_1 = 3627,3$ и $k_2 = 469,5 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$ — константы скорости испарения кластеров. Экспериментальные данные 2 и 3 сравнительно хорошо аппроксимируются моноэкспоненциальной функцией вида

$$S(\Phi_{\text{IR}}) = A_0 + A_1 \exp(-k_1 \Phi_{\text{IR}}) \quad (6.5)$$

с параметрами $A_0 = 0,3484$, $A_1 = 0,656$ и $k_1 = 125 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$ в случае зависимости 2 и с $A_0 = -0,404$, $A_1 = 1,376$ и $k_1 = 95,6 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$ в случае зависимости 3. Приведённые на рис. 24 результаты по диссоциации кластеров (при возбуждении частиц вдали от сопла) хорошо согласуются с результатами по фрагментации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ импульсным излучением CO_2 -лазера [187].

Довольно сильное уменьшение ионного кластерного сигнала с увеличением плотности энергии (при минимальных значениях) в случае зависимости 1 связано с тем, что в данной зоне в основном имеет место процесс подавления кластеризации молекул, поскольку лазерное излучение настроено в резонанс именно с молекулами, сечение поглощения которых в резонансе велико. Большее значение константы скорости фрагментации кластеров в случае зависимости 2, по сравнению с таковой для зависимости 3, указывает на то, что в последнем случае из-за использования в качестве газа-носителя аргона и более сильно разбавленной смеси молекул формировались более холодные кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$, которые являются более стабильными по отношению к фрагментации [181, 187, 192].

Отметим, что, хотя в случае использования стандартного коммерческого сопла процесс кластеризации молекул при некоторых условиях можно было "вынести" наружу, за срез сопла, эти условия ограничивались небольшим диапазоном давлений газа CF_3I и небольшим диапазоном соотношений между молекулярным газом и газом-носителем. Поэтому в работе [193] было разработано сопло новой конструкции, которое позволило вынести область начала кластеризации молекул в зону расширения газа на выходе из сопла.

6.3.2. Сопло новой конструкции. Сопоставление результатов, полученных с разными соплами. Сопло новой конструкции имело фланец (тело сопла) с выходным отверстием двух разных диаметров, но в отсутствие выходного конуса (рис. 19б) [193]. Диаметр большего отверстия, которое сопрягалось с керном, как и в коммерческом сопле (рис. 19а), 0,8 мм, а у выхода диаметр отверстия 0,22 мм. Длина канала узкой части отверстия около 0,3 мм, а широкой — около 1,4 мм.

Таким образом, новая конструкция сопла представляла собой подобие двухступенчатого сопла, в котором наиболее узким местом расширения газа являлось выходное отверстие диаметром 220 мкм. Исследования, проведённые с таким соплом, показали, что как сама кластеризация газа, так и процесс начала кластеризации происходят не внутри сопла, а в зоне расширения газа за срезом сопла. Причём это условие выполняется при работе с разными газами, составами и давлениями газа над соплом в широком диапазоне, а также с разными длительностями импульсов открывания сопла (в диапазоне от 200 мкс до 2 мс).

На рисунке 25а кривой 1 для сравнения показаны результаты, полученные со стандартным соплом при использовании смеси $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$, $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2) = 0,5 \text{ атм}$. Такой выбор параметров (небольшое суммарное давление газа над соплом и более слабая роль охлаждающего газа-носителя) приводит к затягиванию начала кластеризации молекул. В результате появляется возможность влиять на процесс кластеризации посредством воздействия на молекулы ИК-излучением на выходе из сопла. Как видно на рис. 25а, в данном случае наблюдается сильный (практически 100-процентный) эффект подавления кластеризации молекул при возбуждении газовой струи на расстоянии $X \leq 1 \text{ мм}$ от выхода

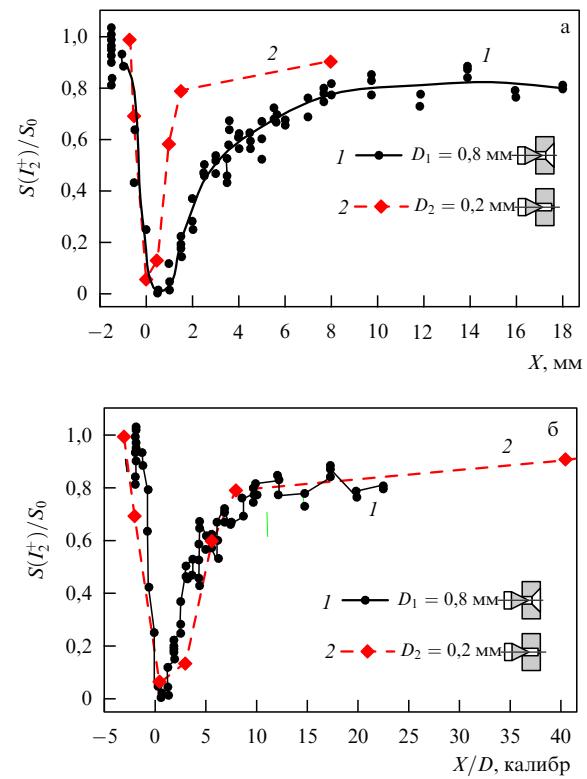


Рис. 25. Зависимости ионных сигналов I_2^+ от расстояния X , полученные с коммерческим соплом с конусом (кривые 1) и с соплом новой конструкции (кривые 2) в случае использования смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ при соотношениях давлений 1:2 и 1:2,3 и суммарном давлении газа над соплом 0,5 атм и 0,95 атм соответственно. Молекулярный пучок облучался CO_2 -лазером с мощностью излучения соответственно 4 и 6,4 Вт (плотности мощности 2,76 и 4,42 кВт см^{-2}) на линии 9R(14) (частота 1074,65 см^{-1}). Расстояние от сопла до зоны возбуждения приведено в миллиметрах (а) и в калибрах (б), т.е. в величинах X/D , где D — диаметр отверстия сопла [193].

из сопла. Кривой 2 представлены результаты измерений со смесью $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$, $p_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}; 1:2,3) = 0,95$ атм, с использованием сопла новой конструкции (малой апертуры). Видно, что и в этом случае наблюдается практически 100-процентное уменьшение сигнала, но на расстояниях, более близких к срезу сопла. Это связано с различием выходных апертур у сопел.

На рисунке 25б представлены результаты, приведённые на рис. 25а, в зависимости от расстояния в калибрах, т.е. в величинах X/D , где D — диаметр отверстия сопла. Выражение результатов в калибрах позволяет сопоставлять данные, полученные с соплами, имеющими разные диаметры выходных отверстий. Так, из рис. 25б видно, что результаты, полученные с соплами двух типов, хорошо совпадают между собой. Следует отметить, что именно расстояние в калибрах чаще всего используется в литературе при описании разного рода явлений и процессов в молекулярных пучках, поскольку "калибр" является более фундаментальной величиной для масштаба протекающих процессов, чем расстояние от сопла в миллиметрах.

Установлено [193], что с соплом новой конструкции подавление кластеризации молекул наблюдается при разных давлениях и разных соотношениях молекулярного газа CF_3I с газом-носителем Ar , а также Xe в широком диапазоне. Так, например, почти 100-процентное подавление кластеризации молекул CF_3I наблюдалось при использовании смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$ в соотношении 1:2 при суммарном давлении 3 атм, а также смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}$ в соотношении 1:2,3 при таком же суммарном давлении газа над соплом. В обоих случаях на молекулярный пучок воздействовали излучением мощностью около 7 Вт (плотность мощности около $4,8 \text{ кВт см}^{-2}$) на линии 9R(14) (частота $1074,65 \text{ см}^{-1}$) лазера [193].

Таким образом, в работах [193, 212, 213, 284–288] показана возможность управления кластеризацией молекул с помощью ИК-лазеров. Показано [193], что для успешного управления процессом формирования кластеров в молекулярных пучках необходимо "выводить" область кластеризации молекул в зону выхода из сопла. В этих условиях можно управлять процессом образования молекулярных кластеров при газодинамическом охлаждении смеси исследуемых молекул с газом-носителем посредством колебательного возбуждения молекул и кластеров резонансным ИК-лазерным излучением на выходе из сопла. Изучен процесс управления кластеризацией молекул на примере SF_6 и CF_3I и найдены оптимальные условия для реализации этого процесса.

7. Заключение

В результате исследований, выполненных в рассмотренных выше работах, предложен, разработан и развит целый ряд оригинальных методов управления параметрами атомарных и молекулярных пучков, а также составом и содержанием молекулярных кластерных пучков, в том числе с использованием ИК-лазеров для резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров. Мы рассмотрели и проанализировали главным образом методы и результаты исследований по ускорению (замедлению) атомарных и молекулярных пучков, получению высокоэнергетических молекул в интенсивных молекулярных пучках, а также методы и результаты исследований по определению состава и

содержания импульсных молекулярных кластерных пучков и управлению этими параметрами. На основе рассмотренных исследований можно сделать следующие выводы.

Применение в ранних исследованиях комбинации нагрева газа в сопле (в том числе с помощью микроволнового, радиочастотного или оптического разрядов) до высоких ($T \geq 3000 \text{ K}$) температур с аэродинамическим ускорением позволяет получать ускоренные атомные пучки с кинетической энергией от нескольких электронвольт до нескольких десятков электронвольт [56–58, 210]. Так, в работах [56–58] этим методом получены атомы аргона с кинетической энергией до 2,55 эВ, а в работе [210] при использовании смеси ксенона с водородом получены атомы ксенона с кинетической энергией около 30 эВ. Метод нагрева сопла до высоких температур неприменим для получения ускоренных молекул из-за протекания при высоких температурах химических реакций, диссоциации молекул, а также разрушения материала сопла.

С помощью метода вращающегося источника пучка [70, 71] можно получать как ускоренные, так и замедленные пучки холодных (имеющих низкую локальную температуру) атомов и молекул с управляемой кинетической энергией. Этим методом были получены замедленные и ускоренные пучки ряда атомов и молекул с кинетической энергией в диапазоне примерно от $10^{-4} - 10^{-3}$ эВ (в случае атомов аргона и молекул кислорода) до $\approx 0,5$ и $\approx 0,25$ эВ (в случае молекул SF_6 и CH_3F соответственно). Основным недостатком данного метода является то, что лишь небольшая часть выходящего из сопла газа используется по назначению, т.е. для получения пучка, в то время как основная доля расходуемого газа рассеивается, создавая нежелательный фон в вакуумной камере.

Прецизионные методы управления движением атомов и молекул, основанные на использовании создаваемых интенсивными лазерными импульсами периодических потенциалов (оптических решёток), пондеромоторных или дипольных сил, являются весьма интересными с точки зрения их применения для управления движением атомов и молекул и манипуляции атомными и молекулярными пучками [73–79, 216–221] и позволяют получать большие ускорения частиц. Так, в работе [217] с использованием пондеромоторных сил, индуцированных интенсивными лазерными импульсами на частицы, получены гигантские, сверхсильные, ускорения нейтральных атомов гелия до величины, примерно в 10^{14} раз большей гравитационного ускорения g , за время всего около 10^{-13} с . Вероятно, это самое большое ускорение частиц во внешнем поле из когда-либо наблюдавшихся.

Метод ускорения интенсивных ($\geq 10^{20} - 10^{21}$ молекул на 1 ср с) импульсных молекулярных пучков, основанный на резонансном колебательном возбуждении молекул мощным ИК-лазерным излучением на выходе из сопла [62–64], позволяет получать ускоренные молекулярные пучки с управляемой кинетической энергией примерно от 0,02–0,03 эВ до 0,5–0,7 эВ. При комбинации с аэродинамическим ускорением получены молекулярные пучки SF_6 и CF_3I с кинетической энергией до 1,0–1,2 эВ. Основным недостатком метода является то, что с его помощью нельзя реализовать большие плотности энергии возбуждения из-за возникновения оптического пробоя у выходного отверстия сопла. Кроме того, этим способом эф-

фективно можно ускорить не все молекулы пучка, а лишь их часть.

Предложенный и развитый в работах [65–68, 260] метод формирования интенсивных вторичных импульсных молекулярных пучков позволяет получать высокоэнергетичные молекулярные пучки, в которых кинетической энергией молекул можно управлять мощным ИК-лазерным излучением посредством колебательного возбуждения молекул непосредственно в самом источнике пучка. С помощью этого метода получены интенсивные ($\geq 10^{20}$ молекул на 1 ср с) пучки молекул SF₆ и CF₃I без газа-носителя с кинетической энергией соответственно $\approx 1,5$ эВ и $\approx 1,2$ эВ и молекулярные пучки SF₆ с газами-носителями He и H₂ с кинетической энергией $\approx 2,5$ эВ и $\approx 2,7$ эВ соответственно, а также пучки ускоренных молекулярных радикалов CF₃. Найдены оптимальные условия для получения высокоэнергетичных молекул. Указанный метод прост в реализации и применим в условиях работы с интенсивными импульсными молекулярными пучками и потоками.

С помощью разработанного в [189] метода определения состава и содержания нейтральных импульсных кластерных пучков по ионным сигналам кластерных фрагментов можно определять состав и содержание нейтральных ван-дер-ваальсовых молекулярных и атомно-молекулярных кластеров в пучках, как однородных, так и смешанных. Возможности метода продемонстрированы на примере пучков смешанных кластеров разного размера (SF₆)_mAr_n (где $1 \leq m \leq 4$ и $0 \leq n \leq 9$ — число молекул и атомов в кластерах соответственно). Метод применим также при использовании для детектирования кластерных пучков масс-спектрометров с относительно малым разрешением по массам ($R \leq 300$). Этот метод открывает новые возможности для исследования свойств самих кластеров, а также изучения процессов их взаимодействия с частицами или излучением.

Разработанный и развитый в работах [193, 212, 213, 284–288] метод управления составом и содержанием молекулярных кластерных пучков позволяет управлять процессами образования кластеров и диссоциации небольших кластеров в пучке с помощью ИК-лазеров. Установлены параметры, при которых реализуется наиболее эффективное управление процессами подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров. Полученные результаты показывают принципиальную возможность использования исследованных эффектов подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров (или их комбинации) как для управления параметрами молекулярных и кластерных пучков, что необходимо во многих экспериментах, так и для реализации компонентно- и/или изотопно-селективных процессов [188, 291, 297–302].

В завершение отметим, что масштаб проводимых с молекулярными и кластерными пучками исследований и полученные результаты дают основание полагать, что уже в самое ближайшее время будут предложены и разработаны новые методы управления параметрами молекулярных и кластерных пучков, в том числе с использованием лазеров. Это в свою очередь будет способствовать еще более широкому их применению в научных исследованиях и практических приложениях.

Автор выражает глубокую благодарность В.М. Апатину, В.Н. Лохману, Н.-Д.Д. Огурку, А.Н. Петину и Е.А. Рябову за совместную работу и плодотворные

обсуждения в ходе выполнения исследований, результаты которых приведены в разделах 3–6. А.Н. Петину автор благодарит также за помощь при подготовке рисунков. Автор признателен А.Н. Макаровой и Е.А. Николаевой за помощь в работе над литературой. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 15-02-04927 и 18-02-00242).

Список литературы

- Smith K F *Molecular Beams* (London: Wiley, 1955); Пер. на русск. яз.: Смит К Ф *Молекулярные пучки* (М.: Физматгиз, 1959)
- Ramsey N F *Molecular Beams* (Oxford: Clarendon Press, 1956); Пер. на русск. яз.: Рамзей Н *Молекулярные пучки* (М.: ИЛ, 1960)
- Бродский А М, Леонас В Б (Ред.) *Исследования с молекулярными пучками* (М.: Мир, 1969)
- Anderson J B, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 1
- Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
- Scole G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
- Scole G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
- Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams II Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Vol. 32) (New York: Springer, 2000)
- Tagaki T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
- Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (NATO ASI Series. Ser. C, Vol. 374) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
- Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 52) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
- Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
- Kondow T, Kaja K, Terasaki A (Eds) *Structure and Dynamics of Clusters* (Tokyo: Universal Acad. Press, 1996)
- Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
- Smirnov B M *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
- Campargue R (Ed.) *Atomic and Molecular Beams: The State of the Art 2000* (Berlin: Springer, 2001)
- Лахно В Д *Кластеры в физике, химии, биологии* (М.–Ижевск: РХД, 2001)
- Havenith-Newen M *Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters: An Introduction to Intermolecular Forces* (Berlin: Springer, 2002)
- Lucas C B *Atomic and Molecular Beams: Production and Collimation* (Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2014)
- Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
- Pauli H, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 124
- Miller R E, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992) p. 192
- Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
- Mestdagh J M et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **16** 215 (1997)
- Макаров Г Н УФН **173** 913 (2003); Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)
- Смирнов Б М УФН **173** 609 (2003); Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)
- Макаров Г Н УФН **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)
- Hertel I V, Radloff W *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897 (2006)
- Макаров Г Н УФН **176** 121 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)
- Popok V N, Campbell E E B *Rev. Adv. Mat. Sci.* **11** 19 (2006)

31. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008); Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)
32. Fennel Th et al. *Rev. Mod. Phys.* **82** 1793 (2010)
33. Popok V N, Barke I, Campbell E E B *Surf. Sci. Rep.* **66** 347 (2011)
34. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
35. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
36. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010); Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)
37. Valbusa U, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 438
38. Haberland H, in *Clusters of Atoms and Molecules* Vol. 1 (Ed. H Haberland) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
39. Gentry W R, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 54
40. Pauli H, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 83
41. Buck U, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* Vol. 35 (Eds B Bederson, H Walther) (Amsterdam: Elsevier, 1995) p. 121
42. Buck U, Huisken F *Chem. Rev.* **100** 3863 (2000)
43. Макаров Г Н *УФН* **181** 365 (2011); Makarov G N *Phys. Usp.* **54** 351 (2011)
44. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
45. Bacic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
46. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
47. Yamada I, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 195 (2005)
48. Yamada Y, Katsumoto Y, Ebata T *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1170 (2007)
49. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
50. Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
51. Lugovoj E et al., in *Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000* (Ed. R Compagnie) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
52. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004); Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)
53. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
54. Orient O J, Chutjian A, Mirad E *Phys. Rev. A* **41** 4106(R) (1990)
55. Campargue R, Lebehot A, Girard J M *Ann. Chim.* **17** 347 (1992)
56. Girard J M, Lebehot A, Campargue R *J. Phys. D* **26** 1382 (1993)
57. Girard J M, Lebehot A, Campargue R *J. Phys. D* **27** 253 (1994)
58. Lebehot A, Campargue R *Phys. Plasmas* **3** 2502 (1996)
59. Collins F G J *Vac. Sci. Technol. A* **26** 1042 (2008)
60. Dodd J A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 093104 (2009)
61. Miyoshi N et al. *AIP Conf. Proc.* **1084** 557 (2009)
62. Лохман В Н, Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **61** 172 (1995); Lohkman V N, Makarov G N *JETP Lett.* **61** 175 (1995)
63. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **237** 361 (1995)
64. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **108** 404 (1995); Makarov G N *JETP* **81** 218 (1995)
65. Апатин В М, Макаров Г Н, Нестеров В В *Письма в ЖЭТФ* **73** 735 (2001); Apatin V M, Makarov G N, Nesterov V V *JETP Lett.* **73** 651 (2001)
66. Apatin V M, Makarov G N, Nesterov V V *Chem. Phys. Lett.* **347** 101 (2001)
67. Makarov G N *Chem. Phys.* **290** 137 (2003)
68. Макаров Г Н *Хим. высоких энергий* **38** (1) 50 (2004); Makarov G N *High Energy Chem.* **38** 46 (2004)
69. Gupta M, Herschbach D J *Phys. Chem. A* **103** 10670 (1999)
70. Gupta M, Herschbach D J *Phys. Chem. A* **105** 1626 (2001)
71. Sheffield L et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 064102 (2012)
72. Sheffield L et al. *Rev. Sci. Instrum.* **87** 064102 (2016)
73. Bethlem H L, Meijer G *Int. Rev. Phys. Chem.* **22** 73 (2003)
74. Fulton R et al. *Nature Phys.* **2** 465 (2006)
75. Ya-Ling Y, Yong X, Jian-Ping Y *Chin. Phys. B* **17** 3672 (2008)
76. van de Meerakker S Y T et al. *Chem. Rev.* **112** 4828 (2012)
77. Carr L D et al. *New J. Phys.* **11** 055049 (2009)
78. Hogan S D, Motsch M, Merkt F *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18705 (2011)
79. Narevicius E, Raizen M G *Chem. Rev.* **112** 4879 (2012)
80. Snyder E M, Buzzia S A, Castleman A W (Jr.) *Phys. Rev. Lett.* **77** 3347 (1996)
81. Calvayrac F et al. *Phys. Rep.* **337** 493 (2000)
82. Karras G, Kosmidis C *Int. J. Mass Spectr.* **290** 133 (2010)
83. Badani P M et al. *AIP Adv.* **1** 042164 (2011)
84. Ivan B et al. *Phys. Rev. A* **86** 033201 (2012)
85. Макаров Г Н *УФН* **179** 487 (2009); Makarov G N *Phys. Usp.* **52** 461 (2009)
86. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000); Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Usp.* **43** 901 (2000)
87. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
88. Ditzire T et al. *Phys. A* **53** 3379 (1996)
89. Ditzire T et al. *Phys. A* **57** 369 (1998)
90. Zweiback J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
91. Крайнов В П, Смирнов М Б, Смирнов М Б *УФН* **177** 953 (2007); Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Usp.* **50** 907 (2007)
92. Ditzire T *Nature* **386** 54 (1997)
93. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **102** 9655 (1998)
94. Springate E et al. *Phys. Rev. A* **61** 044101 (2000)
95. Auguste T et al. *J. Opt. Spectrosc. Rad. Transf.* **71** 147 (2001)
96. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 88 (2002); Skobelev I Yu et al. *JETP* **94** 73 (2002)
97. Maltsev A, Ditzire T *Phys. Rev. Lett.* **90** 053002 (2003)
98. Parra E et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 118 (2003)
99. McPherson A et al. *Nature* **370** 631 (1994)
100. Dobosz S et al. *Phys. Rev. A* **56** R2526 (1997)
101. Стенц К и др. *Квантовая электроника* **30** 721 (2000); Stenz C et al. *Quantum Electron.* **30** 721 (2000)
102. Junkel-Vives G C et al. *J. Opt. Spectrosc. Rad. Transf.* **71** 417 (2001)
103. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 1124 (2002); Skobelev I Yu et al. *JETP* **94** 966 (2002)
104. Magunov A I et al. *Laser Part. Beams* **21** 73 (2003)
105. Фукуда Й и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 146 (2003); Fukuda Y et al. *JETP Lett.* **78** 115 (2003)
106. Fukuda Y et al. *Laser Part. Beams* **22** 215 (2004)
107. Kim K Y et al. *Phys. Rev. E* **73** 066403 (2006)
108. Gordienko V M et al. *Eur. Phys. J. D* **67** 55 (2013)
109. Gordienko V M et al. *Laser Phys. Lett.* **11** 036003 (2014)
110. Ditzire T et al. *Nature* **398** 489 (1999)
111. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2634 (2000)
112. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3640 (2000)
113. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **106** 10877 (2002)
114. Madison K W et al. *Phys. Rev. A* **70** 053201 (2004)
115. Buergens F et al. *Phys. Rev. E* **74** 016403 (2006)
116. Zhang H et al. *Appl. Phys. Express* **7** 026401 (2014)
117. Liu J S et al. *Chin. J. Phys.* **52** 524 (2014)
118. Klir D et al. *Phys. Plasmas* **22** 093117 (2015)
119. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **9** 29 (1999)
120. Yasumatsu H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 901 (1996)
121. Yasumatsu H, Terasaki A, Kondow T *J. Chem. Phys.* **106** 3806 (1997)
122. Shek I et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 273 (1996)
123. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 13713 (1995)
124. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **246** 405 (1995)
125. Gupta M, Walters E A, Blais N C *J. Chem. Phys.* **104** 100 (1996)
126. Qi L, Sinnott S B *J. Phys. Chem. B* **101** 6883 (1997)
127. Kornweiz H, Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **103** 10179 (1999)
128. Nguen T-N V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 7451 (2003)
129. Sosnovski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **46** 397 (1990)
130. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
131. Takaoka G H, Ishikawa J, Tagaki T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
132. Yamada I, Takaoka G H *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2121 (1993)
133. Cleveland C, Landman U *Science* **257** 365 (1992)
134. Haberland H, Insepov Z, Moseler M *Phys. Rev. B* **51** 11061 (1995)
135. Kraft J *Surf. Coat. Technol.* **158** 131 (2002)
136. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 887 (1996)
137. Cheng H-P, Landman U *J. Phys. Chem.* **98** 3527 (1994)
138. Bromann K et al. *Surf. Sci.* **377** 1051 (1997)
139. Palmer R E, Protontep S, Boyen H-G *Nature Mater.* **2** 443 (2003)
140. Melinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
141. Perez A et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **30** 709 (1997)
142. Melinon P et al. *CR Physique* **3** 273 (2002)
143. Perez A et al. *Mater. Transact.* **42** 1460 (2001)
144. Gaudry M et al. *Phys. Rev. B* **67** 155409 (2003)
145. Jena P, Khanna S N, Rao B K *Surf. Rev. Lett.* **3** 993 (1996)

146. Rao B K, Khanna S N, Jena P J. *Cluster Sci.* **10** 477 (1999)
147. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
148. Gruber A, Gspann J, Hoffmann H. *Appl. Phys. A* **68** 197 (1999)
149. Rattunde O. *J. Appl. Phys.* **90** 3226 (2001)
150. Qiang Q et al. *Surf. Coat. Technol.* **101** 27 (1998)
151. Yamaguchi Y, Gspann J, Inaba T. *Eur. Phys. J. D* **24** 315 (2003)
152. Yamada I, Matsuo J, Toyoda N. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 820 (2003)
153. Insepov Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 846 (2003)
154. Xirouchaki C. *Vacuum* **73** 123 (2004)
155. Aoki T, Matsuo J. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 265 (2007)
156. Zimmerman S, Urbassek H M. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 208 (2007)
157. Popok V N. *Rev. Adv. Mat. Sci.* **38** 7 (2014)
158. Yamada I et al. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **19** 12 (2015)
159. Rubahn H G. *Nanophysik und Nanotechnologie* (Stuttgart: Teubner, 2002)
160. Fahrner W. *Nanotechnologie und Nanoprozesse* (Berlin: Springer, 2003)
161. Cao G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (London: Imperial College Press, 2004)
162. Макаров Г Н. УФН **183** 673 (2013); Makarov G N. *Phys. Usp.* **56** 643 (2013)
163. Celli F G, Janda K C. *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
164. Miller R E. *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
165. Casassa M P. *Chem. Rev.* **88** 815 (1988)
166. Winkel J F et al. *J. Chem. Phys.* **103** 5177 (1995)
167. Dunkan M A. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 041101 (2012)
168. Ricks A M, Reed Z E, Dunkan M A. *J. Mol. Spectrosc.* **266** 63 (2011)
169. Zhou X J et al. *J. Phys. Chem. A* **117** 1514 (2013)
170. Макаров Г Н, Петин А Н. *Квантовая электроника* **39** 1054 (2009); Makarov G N, Petin A N. *Quantum Electron.* **39** 1054 (2009)
171. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А. ЖЭТФ **130** 5 (2006); Lohkman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *JETP* **103** 1 (2006)
172. Lohkman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *Chem. Phys.* **333** 85 (2007)
173. Макаров Г Н, Петин А Н. *Письма в ЖЭТФ* **90** 712 (2009); Makarov G N, Petin A N. *JETP Lett.* **90** 642 (2009)
174. Makarov G N, Petin A N. *Chem. Phys. Lett.* **484** 14 (2009)
175. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А. ЖЭТФ **135** 835 (2009); Lohkman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *JETP* **108** 727 (2009)
176. Макаров Г Н, Петин А Н. ЖЭТФ **137** 646 (2010); Makarov G N, Petin A N. *JETP* **110** 568 (2010)
177. Апатин В М и др. ЖЭТФ **139** 5 (2011); Apatin V M et al. *JETP* **112** 1 (2011)
178. Makarov G N, Petin A N. *Laser Phys.* **21** 120 (2011)
179. Макаров Г Н, Петин А Н. *Письма в ЖЭТФ* **93** 123 (2011); Makarov G N, Petin A N. *JETP Lett.* **93** 109 (2011)
180. Апатин В М и др. ЖЭТФ **142** 644 (2012); Apatin V M et al. *JETP* **115** 567 (2012)
181. Lohkman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *Eur. Phys. J. D* **67** 66 (2013)
182. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **97** 800 (2013); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **97** 697 (2013)
183. Poydashev D G et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 11177 (2014)
184. Макаров Г Н, Петин А Н. *Письма в ЖЭТФ* **97** 82 (2013); Makarov G N, Petin A N. *JETP Lett.* **97** 76 (2013)
185. Макаров Г Н, Петин А Н. ЖЭТФ **146** 455 (2014); Makarov G N, Petin A N. *JETP* **119** 398 (2014)
186. Apatin V M et al. *Laser Phys. Lett.* **12** 016002 (2015)
187. Апатин В М и др. ЖЭТФ **147** 218 (2015); Apatin V M et al. *JETP* **120** 191 (2015)
188. Макаров Г Н. УФН **185** 717 (2015); Makarov G N. *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
189. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **104** 440 (2016); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **104** 425 (2016)
190. Компанец В О и др. ЖЭТФ **149** 723 (2016); Kompanets V O et al. *JETP* **122** 621 (2016)
191. Макаров Г Н, Петин А Н. *Квантовая электроника* **46** 248 (2016); Makarov G N, Petin A N. *Quantum Electron.* **46** 248 (2016)
192. Макаров Г Н. УФН **187** 241 (2017); Makarov G N. *Phys. Usp.* **60** 227 (2017)
193. Апатин В М и др. ЖЭТФ **152** 627 (2017); Apatin V M et al. *JETP* **125** 531 (2017)
194. Becker E W, Henkes W Z. *Phys.* **146** 320 (1956)
195. Kolodney E, Amirav A. *Chem. Phys.* **82** 269 (1983)
196. Quick C R, Tiee J J. *Chem. Phys. Lett.* **100** 223 (1983)
197. Quick C R, Weston R E, Flynn G W. *Chem. Phys. Lett.* **83** 15 (1981)
198. Chen Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **159** 426 (1989)
199. Rinne K D, Kliner D A V, Zare R J. *Chem. Phys.* **91** 7514 (1989)
200. Gorry P A, Grice R J. *Phys. E* **12** 857 (1979)
201. Sibener S J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **51** 167 (1980)
202. Bickes R W et al. *J. Chem. Phys.* **64** 3648 (1976)
203. Silver J A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **53** 1714 (1982)
204. Caledonia G E, in *Rarefied Gas Dynamics* (Ed. E P Munz et al.) (Washington: AIAA, 1989) p. 129
205. Cross J B, Cremers D A. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **13** 658 (1986)
206. Asselin P et al., in *Rarefied Gas Dynamics* (Ed. A E Beylich) (Weinheim: VCH, 1991) p. 1466
207. Cross R B, Biass N C, in *Rarefied Gas Dynamics* (Ed. E P Munz et al.) (Washington: AIAA, 1989) p. 143
208. Зельдович Я Б, Райзэр Ю П. ЖЭТФ **47** 1150 (1964); Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P. Sov. Phys. JETP **20** 772 (1965)
209. Райзэр Ю П. УФН **132** 549 (1980); Raizer Yu P. Sov. Phys. Usp. **23** 789 (1980)
210. Buck U, Mattera L, Pust D. *Chem. Phys. Lett.* **62** 562 (1979)
211. Lester M I et al. *J. Chem. Phys.* **80** 1490 (1984)
212. Melinon P et al. *Chem. Phys.* **84** 345 (1984)
213. Van den Bergh H. *Laser Optoelectron.* (3) 263 (1985)
214. Rosemeyer M, Schafer R, Becker J A. *Chem. Phys. Lett.* **339** 323 (2001)
215. Rosemeyer M, Becker J A, Schafer R. *Z. Phys. Chem.* **216** 857 (2002)
216. Shneider M N, Barker P F, Gimelshein S F. *Appl. Phys. A* **89** 337 (2007)
217. Eichmann U et al. *Nature* **461** 1261 (2009)
218. Maher-McWilliams C, Douglas P, Barker P F. *Nature Photon.* **6** 386 (2012)
219. Kasevich M, Chu S. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1741 (1992)
220. Bethlehem H L et al. *Nature* **406** 198 (1995)
221. Tarbutt M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 173002 (2004)
222. Chu C. *Rev. Mod. Phys.* **70** 685 (1998); Чу С. УФН **169** 274 (1999)
223. Cohen-Tannoudji C N. *Rev. Mod. Phys.* **70** 707 (1998); Коэн-Тануджи К Н. УФН **169** 292 (1999)
224. Phillips W D. *Rev. Mod. Phys.* **70** 721 (1998); Филипс У Д. УФН **305** 274 (1999)
225. Anderson M H et al. *Science* **269** 198 (1995)
226. Cornell E A, Wieman C E. *Rev. Mod. Phys.* **74** 875 (2002); Корнелл Э А, Виман К Э. УФН **173** 1320 (2003)
227. Ketterle W. *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002); Кеттерле В. УФН **173** 1339 (2003)
228. Kasevich M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 612 (1989)
229. Kasevich M A et al. *Opt. News* **15** (12) 31 (1989)
230. Wynands R, Weyers S. *Metrologia* **42** (3) S64 (2005)
231. Takamoto M et al. *Nature* **435** 321 (2005)
232. Bize S et al. *J. Phys. B* **38** S449 (2005)
233. Oskay W H et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 020801 (2006)
234. Wang P X et al. *Opt. Lett.* **41** 230 (2016)
235. Ramirez-Serrano J, Strecker K E, Chandler D W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2985 (2006)
236. Stapelfeldt H et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 2787 (1997)
237. Sakai H et al. *Phys. Rev. A* **57** 2794 (1998)
238. Radzig A A, Smirnov B M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (New York: Springer-Verlag, 1985)
239. Nubbemeyer T et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 233001 (2008)
240. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
241. Апатин В М, Макаров Г Н. ЖЭТФ **84** 15 (1983); Апатин В М, Makarov G N. Sov. Phys. JETP **57** 8 (1983)
242. Апатин В М et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
243. Gentry W R, Giese C F. *Rev. Sci. Instrum.* **49** 595 (1978)
244. Ambartsumian R V et al. *Appl. Phys.* **22** 409 (1980)
245. Gallagher R J, Fenn J B. *J. Chem. Phys.* **60** 3487 (1974)
246. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
247. Fuss W. *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
248. Апатин В М, Макаров Г Н. *Квантовая электроника* **10** 1435 (1983); Апатин В М, Makarov G N. Sov. J. Quantum Electron. **13** 932 (1983)
249. Ахманов С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **26** 603 (1977); Akhmanov S A et al. *JETP Lett.* **26** 453 (1977)

250. Evseev A V, Letokhov V S, Puretzky A A *Appl. Phys. B* **36** 93 (1985)
251. Ambartsumian R V, Makarov G N, Puretzky A A *Opt. Commun.* **34** 81 (1980)
252. Амбарцумян Р В, Макаров Г Н, Пурецкий А А *Письма в ЖЭТФ* **28** 246 (1978); Ambartsumyan R V, Makarov G N, Puretskii A A *JETP Lett.* **28** 228 (1978)
253. Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **18** 525 (1976)
254. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **71** 440 (1976); Ambartsumyan R V et al. *Sov. Phys. JETP* **44** 231 (1976)
255. Lyman J L, Quigley G P, Judd O P, Report LA-UR, 79-2605 (Los Alamos: Los Alamos National Lab., 1979)
256. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V J. *Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
257. McDowell R S, Aldridge J P, Holland R F J. *Phys. Chem.* **80** 1203 (1976)
258. Apatin V M, Besuglova T V, Makarov G N *Opt. Commun.* **42** 255 (1982)
259. Coulter D R et al. *J. Chem. Phys.* **73** 281 (1980)
260. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **120** 1411 (2001); Makarov G N *JETP* **93** 1222 (2001)
261. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966); Zeldovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* Vol. 1, 2 (New York: Academic Press, 1966, 1967)
262. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986); Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
263. Абрамович Г Н *Прикладная газовая динамика* Ч. 1 (М.: Наука, 1991)
264. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001); Makarov G N, Petin A N *JETP* **92** 1 (2001)
265. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
266. Макаров Г Н, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: ИСАН, 1989)
267. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979); Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 1075 (1979)
268. Макаров Г Н и др. *Квантовая электроника* **25** 545 (1998); Makarov G N et al. *Quantum Electron.* **28** 530 (1998)
269. Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **76** 341 (2002); Makarov G N *JETP Lett.* **76** 283 (2002)
270. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **366** 490 (2002)
271. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **123** 276 (2003); Makarov G N *JETP* **96** 241 (2003)
272. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
273. Harms J, Toennies J P, Dalfonso S *Phys. Rev. B* **58** 3341 (1998)
274. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)
275. Buck U *J. Phys. Chem.* **92** 1023 (1988)
276. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 173401 (2005)
277. Neal C M, Starace A K, Jarrold M F *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18** 74 (2007)
278. Buck U, Meyer H *Phys. Rev. Lett.* **52** 109 (1984)
279. Buck U, Meyer H *J. Chem. Phys.* **84** 4854 (1986)
280. Bornsen K O et al. *J. Chem. Phys.* **90** 1299 (1989)
281. Jacoby C et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4471 (1998)
282. Watanabe T et al. *J. Chem. Phys.* **105** 408 (1996)
283. Steinbach C, Buck U *J. Phys. Chem. A* **110** 3128 (2006)
284. Philippoz J-M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
285. Zellweger J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 522 (1984)
286. Philippoz J-M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
287. Philippoz J M et al. *Berich. Bunseng. Phys. Chem.* **89** 291 (1985)
288. Rechsteiner R, PhD Thesis (Lausanne: EPLF, 1982) pp. 91, 92
289. Geraedts J, Stolte S, Reuss J Z. *Phys. A* **304** 167 (1982)
290. Geraedts J et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 375 (1982)
291. Eerkens J W, Kim J *AICHE J.* **56** 2331 (2010)
292. Silex, <http://www.silex.com.au>
293. SILEX Process, http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
294. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014, <http://www.silex.com.au>
295. Lyman J L, Report LA-UR-05-3786 (Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2005)
296. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Ed. S Dats) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
297. Lee Y T, US Patent 4,032,306 (1977)
298. Eerkens J W *Laser Part. Beams* **23** 225 (2005)
299. Kim J et al. "Current Status of the MLIS Uranium Enrichment Process", in *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Jeju, Korea, May 22, 2009*
300. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
301. Lyakhov K A, Lee H J J. *Laser Appl.* **27** 022008 (2015)
302. Lyakhov K A, Lee H J, Pechen A N *Separat. Purificat. Technol.* **176** 402 (2017)

Control of the parameters and composition of molecular and cluster beams by means of IR lasers

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

The widespread use of molecular and cluster beams in research and practice makes it necessary and relevant to develop control methods for their parameters and composition. Among the methods already developed, those based on using lasers play a considerable role. In this paper, we present results from research on the use of infrared (IR) lasers to control the parameters and composition of molecular and molecular cluster beams. We describe the methods and present research results on the neutral molecular beams acceleration due to the vibrational excitation of molecules at the nozzle outlet. We review experimental results on high-energy molecule production and the generation of molecular radicals in secondary pulsed molecular beams obtained by forming a pressure shock in front of a solid surface interacting with an intense pulsed gasdynamically cooled molecular flow, with molecules excited by the laser directly at the secondary beam source. Molecular beam kinetic energies of one to several electron volts were achieved by this method. Optimum conditions for obtaining high-energy molecules are found. Methods for determining the composition and content of pulsed molecular cluster beams are considered, as are results on the IR laser control of the composition and content of molecular cluster beams using the resonance vibrational excitation of molecules and clusters by laser radiation in the zone of gas-dynamic nozzle outlet expansion. Other methods, including laser-based ones, for controlling the velocity of beam atoms and molecules are briefly considered.

Keywords: atoms, molecules, clusters, nanoparticles, molecular and cluster beams, methods for detecting molecular and cluster beams, laser-based control of the parameters and composition of molecular and cluster beams

PACS numbers: **06.30.-k**, **07.77.Gx**, **33.80.-b**, **36.40.-c**, **41.75.Jv**, **42.62.Fi**, **82.50.Hp**

Bibliography — 302 references

Received 27 June 2017, revised 21 September 2017

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (7) 689–719 (2018)

Physics – Uspekhi **61** (7) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.10.038269>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.10.038269>