

# Эффективность прохождения колебательно-высоковозбужденных молекул $CF_3I$ в пучке через охлажденный сходящийся полый усеченный конус

Г.Н.Макаров, А.Н.Петин

*Изучено прохождение молекул  $CF_3I$ , возбужденных интенсивным ИК лазерным излучением в высокие колебательные состояния (с энергией  $E_v \geq 0.3 - 1.5$  эВ), а также невозбужденных молекул в импульсном пучке через охлажденный до  $T_s \approx 80 - 85$  К металлический сходящийся полый усеченный конус, установленный под углом к оси пучка. Обнаружено, что возбужденные молекулы значительно более эффективно проходят через конус, чем невозбужденные (колебательно-холодные) молекулы. Это открывает возможность исследования процессов передачи и перераспределения энергии на холодной поверхности, покрытой молекулярными (кластерными) слоями, а также разделения возбужденных и невозбужденных молекул в пучке.*

**Ключевые слова:** многофотонное ИК возбуждение молекул, взаимодействие молекул с поверхностью, физическая адсорбция и десорбция, лазерная селекция молекул.

## 1. Введение

Атомно-молекулярные процессы на поверхности, в том числе индуцированные лазерным излучением, интенсивно исследуются во многих лабораториях [1–14]. Это обусловлено как фундаментальными, так и практическими аспектами довольно сложных и многообразных явлений, происходящих при взаимодействии атомов и молекул с поверхностью (процессы передачи, перераспределения и релаксации энергии, химические реакции на поверхности, гетерогенный катализ, травление, напыление пленок, конденсация и образование туманов, смога и т. д.).

Наряду с этим большой интерес представляет также изучение процессов взаимодействия (захвата, передачи энергии, адсорбции, десорбции, отражения) колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями. Результаты таких исследований важны не только для понимания происходящих на поверхности процессов на микроскопическом уровне, но также для применения этих процессов на практике, например для лазерной селекции молекул или проведения направленных фотохимических реакций [3, 4, 6, 10, 13]. Указанные процессы пока мало изучены. Тем не менее можно указать на ряд результатов, которые являются хорошо установленными в экспериментах по исследованию взаимодействия атомов и молекул с поверхностью (см., напр., [3, 12]).

Во-первых, при физической адсорбции атомов или молекул на холодную чистую или покрытую частицами поверхность в большинстве случаев не существует потен-

циального барьера для захвата частицы [3, 12]. Поэтому вероятность захвата уменьшается с увеличением энергии  $E_i$  падающего атома или молекулы. Это связано с тем, что при высоких значениях  $E_i$ , для того чтобы произошел процесс захвата, должна теряться значительно большая часть падающей энергии [3, 12]. В частности, захват в потенциал с эффективной глубиной потенциальной ямы  $\varepsilon$  будет иметь место в том случае, если часть падающей энергии, которая теряется при столкновении, превышает величину  $E_i/(E_i + \varepsilon)$  [3]. Во-вторых, время жизни атома или молекулы, адсорбированной на поверхности, определяется энергией десорбции  $E_{des}$  и температурой поверхности  $T_s$  [12]:  $\tau = \tau_0 \exp(E_{des}/kT_s)$ , где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный фактор, по порядку величины сопоставимый с периодом молекулярных колебаний частиц ( $\tau_0 \sim 10^{-11} - 10^{-13}$  с);  $k$  – постоянная Больцмана. Наконец, вероятность десорбции  $p$  молекулы с поверхности зависит от энергии связи  $E_b$  молекулы с поверхностью и от температуры поверхности  $T_s$ :  $p \sim \exp(-E_b/kT_s)$  [3, 12].

В случае поверхности, покрытой слоем молекул,  $E_b$  – это энергия связи с молекулами на поверхности или энергия связи молекул в кластерах. Поэтому, если полная энергия молекулы в пучке, падающем на холодную поверхность, которая покрыта молекулярными (кластерными) слоями, меньше энергии связи молекул в кластерах, а также энергии связи молекулы с поверхностью, она будет захвачена потенциалом взаимодействия и останется на поверхности. Если же полная энергия молекулы больше указанных выше величин, то она может отразиться от поверхности. Однако это лишь упрощенная модель. В результате быстрых процессов релаксации, которые имеют место при взаимодействии молекул с поверхностью [1–3, 12], энергия молекулы может полностью или частично теряться, а также перераспределяться между различными степенями свободы. Это может привести к тому, что потенциальный барьер не будет преодолен и молекула также будет захвачена поверхностью.

Вместе с тем чем больше энергия молекулы, тем больше времени требуется для полной ее релаксации [1–3].

Г.Н.Макаров. Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк, Московская обл.; e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

А.Н.Петин. Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Россия, 142190, Троицк, Московская обл.

Поступила в редакцию 22 мая 2006 г.

Поэтому коэффициент отражения молекул от поверхности (или доля отраженных молекул) зависит от энергии молекул, а также от ее распределения между различными степенями свободы [3, 14]. За счет многофотонного ИК поглощения [15–17] можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. В связи с этим можно полагать, что вероятность отражения колебательно-высоковозбужденных молекул от конденсированных на поверхности молекулярных (кластерных) слоев будет значительно больше вероятности отражения колебательно-холодных (невозбужденных) молекул.

Недавно в работе [18] нами было продемонстрировано, что молекулы  $\text{SF}_6$ , возбужденные в высокие колебательные состояния (с энергией  $E_v \geq 0.5 - 2.0$  эВ), с гораздо большей вероятностью проходят через охлажденную до  $T_s \approx 80 - 85$  К многоканальную металлическую пластинку, установленную под углом к оси пучка, чем невозбужденные молекулы. В указанных экспериментах было обнаружено также, что подобное поведение наблюдается и для молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ . Однако детально этот процесс с участием молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  не был исследован. Вместе с тем результаты таких исследований представляют большой интерес в связи с потенциальной возможностью применения рассматриваемого процесса для селекции возбужденных и невозбужденных молекул, в частности для лазерного разделения изотопов. В связи с этим отметим, что на первоначальном этапе исследований селективной ИК диссоциации молекул именно молекула  $\text{CF}_3\text{I}$  рассматривалась в качестве возможного кандидата для лазерного разделения изотопов углерода (см., напр., [15–17] и приведенные там ссылки, а также работу [19]).

Процессы многофотонного ИК возбуждения и диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  довольно хорошо изучены [15–17, 20, 21], в том числе в молекулярных пучках [16, 17, 22–24] и потоках [25–31]. Детально исследованы спектры ИК поглощения молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  и  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  [32]. Указанная молекула характеризуется сравнительно низкой энергией диссоциации (около 2.3 эВ [33]) и довольно эффективно диссоциирует при умеренных плотностях энергии ИК излучения (свыше 2 Дж/см<sup>2</sup>) [21, 25–31]. Весьма подробно изучена также термехимия молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  на твердой поверхности, в том числе процессы адсорбции и десорбции (см., напр., работу [34] и приведенные в ней ссылки). Результаты этих исследований имеют непосредственное отношение к нашим экспериментам. В частности, в указанной работе [34] показано, что процесс десорбции молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , адсорбированных на покрытую такими же молекулами холодную поверхность  $\text{Ag}(111)$ , происходит (при увеличении температуры поверхности) без диссоциации молекул.

В данной работе нами довольно подробно изучено прохождение колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  через охлажденный полый сходящийся конус. Использование конуса позволяет увеличить (по сравнению с многоканальной пластинкой) число молекул, взаимодействующих с поверхностью, а следовательно, эффективность процесса. Кроме того, эксперименты с конусом позволяют выяснить некоторые характерные детали процесса, которые не удастся выяснить в экспериментах с многоканальной пластинкой (в частности, определить долю падающих на конус и прошедших через него молекул, см. разд.4 и рис.3). Нами устано-

влено, что молекулы, возбужденные в высокие колебательные состояния (с энергией  $E_v \geq 0.3 - 1.5$  эВ), значительно более эффективно проходят через конус, чем невозбужденные (колебательно-холодные) молекулы. Ниже приведено подробное описание экспериментальной установки и используемого метода, а также представлены первые результаты исследований.

## 2. Эксперимент и метод

Суть метода поясняет рис.1. В экспериментах интенсивный (свыше  $10^{20}$  мол.·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) широкопертурный (расходимость  $\omega \approx 0.2$  ср) импульсный молекулярный пучок падал на охлаждаемые жидким азотом медный хладопровод и прикрепленный к нему медный сходящийся полый усеченный конус. Диаметры входного и выходного отверстий конуса составляли соответственно 9 и 4 мм, длина конуса была равна 25 мм. В хладопроводе имелось отверстие, выполненное в виде сходящегося конуса, с диаметрами входного и выходного отверстий 11.8 и 9 мм соответственно. Толщина хладопровода составляла 8 мм. Температура конуса  $T_s$  измерялась с помощью термометра и была равна 80–85 К. Расстояние от среза сопла до входного отверстия конуса составляло 75 мм. Чтобы исключить возможность работы конуса в «прозрачном» режиме, он поворачивался на угол  $\alpha \geq 20^\circ$  по отношению к оси падающего пучка. Угол, при котором конус становился «непрозрачным» для падающего пучка, определялся диаметрами входного и выходного отверстий конуса, углом его сходимости, а также расстоянием от отверстия сопла до входного отверстия конуса. Входным отверстием конуса можно считать входное отверстие хладопровода (см. рис.1). С учетом этого полная

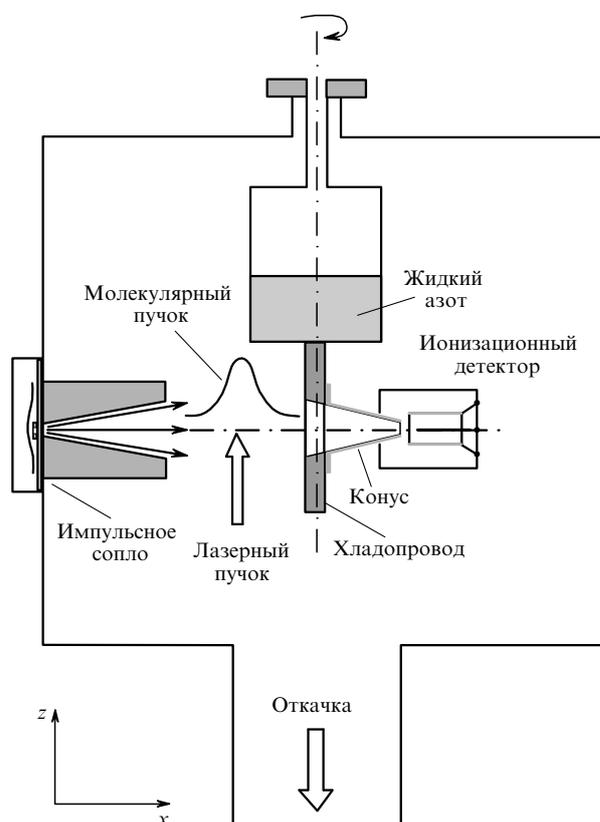


Рис.1. Схема эксперимента.

длина конусного отверстия составляла 33 мм, а угол, при котором конус становился «непрозрачным», был равен  $\sim 19.5^\circ$ .

Для получения молекулярного пучка в экспериментах использовалось импульсное сопло типа токовой петли [35] с диаметром отверстия 0.75 мм. Время открывания сопла в зависимости от состава и давления газа над ним составляло  $\sim 70 - 100$  мкс (по полувысоте). Давление изменялось в диапазоне 0.1 – 6 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора  $26^\circ$ , длина конуса составляла 30 мм. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась диффузионным насосом до давления  $\sim 3 \times 10^{-6}$  Тор. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от  $\sim 8 \times 10^{14}$  до  $\sim 1 \times 10^{17}$  мол./имп. Метод измерения числа молекул в импульсе подробно описан в работах [16, 17, 25, 36]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения импульсов до 1 Гц.

Колебательное возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным (не менее  $10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) излучением импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера. Энергия в импульсе достигала 3 Дж. Импульс генерации состоял из пика с длительностью по полувысоте  $\sim 100$  нс и хвостовой части длительностью около 0.6 мкс, в которой содержалось  $\sim 50\%$  энергии. Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под прямым углом на расстоянии примерно 1.5–2 см от входного отверстия конуса. Площадь лазерного пятна в зоне возбуждения составляла  $\sim 10 \times 10$  мм. В большинстве экспериментов нами была реализована двухпроходная схема возбуждения молекул в пучке. В этом случае после пересечения молекулярного пучка лазерный пучок под небольшим углом отражался в обратном направлении, что позволяло возбуждать в пучке почти в два раза больше молекул.

Подчеркнем снова, что в описываемых экспериментах мы имеем дело с взаимодействием колебательно-высоковозбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями. Молекулярные слои на поверхности стенок конуса формируются за счет конденсации на них колебательно-холодных молекул падающего пучка. Следует отметить, что когда на поверхности много молекул (больше одного слоя, не менее  $10^{14}$  мол./см<sup>2</sup>), они могут существовать в виде кластеров [37]. В наших экспериментах в результате использования довольно интенсивных импульсных молекулярных пучков условия для формирования на холодной поверхности стенок конуса большого числа молекулярных слоев (не менее 10–20) реализовывались уже при падении на конус лишь одного отдельного импульса или только его передней части, которая не облучалась лазерным излучением (см. рис.1).

Детектирование молекул, проходящих через конус, а также молекул исходного пучка проводилось с помощью ионизационного датчика давления – лампы ПМИ-2. Она была установлена таким образом, что проходящие через конус молекулы непосредственно попадали в лампу. Конус и лампа могли вращаться вместе вокруг вертикальной оси (рис.1), что позволяло варьировать угол  $\alpha$  падения пучка на конус, а следовательно, и прозрачность конуса. Поскольку сигнал от ионизационной лампы про-

порционален давлению или числу молекул (и не зависит от их колебательной энергии), то эта методика позволяет определять относительное число молекул, проходящих через конус как без лазерного возбуждения, так и при возбуждении лазерным излучением. Сигнал от ионизационной лампы подавался на измеритель давления ВИТ-2 и самописец Н307/1.

Отметим, что для детектирования молекул исходного пучка и молекул, прошедших через конус, нами использовался также пирозлектрический метод детектирования [16, 17, 38–40]. В этом случае с целью увеличения чувствительности метода прошедшие через конус молекулы возбуждались вторым импульсным  $\text{CO}_2$ -лазером. Это позволяло точно устанавливать факт прохождения молекул через конус и определять долю прошедших молекул. Оба используемых нами метода дали практически одинаковые результаты. Представленные ниже данные получены с помощью ионизационного датчика.

### 3. Результаты и их обсуждение

В экспериментах исследовалось прохождение молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  через охлажденный конус как без возбуждения, так и при возбуждении лазерным импульсом. Установлено (рис.2), что вероятность прохождения через конус колебательно-возбужденных молекул значительно выше, чем невозбужденных. На рис.3 приведены зависимости ионного сигнала, индуцированного проходящими через конус невозбужденными молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$ , от угла падения  $\alpha$  молекулярного пучка на конус ( $\alpha = 0$ , когда пучок распространяется вдоль оси конуса). На рисунке представлены результаты, полученные в случае теплого ( $T_s \approx 295$  К, кривая 1) и охлажденного ( $T_s \approx 80 - 85$  К, кривая 2) конуса. Видно (см. рис.3,а), что в случае охлажденного конуса при  $\alpha = 0$  сигнал примерно в 7.5 раз меньше, чем в случае теплого конуса. Указанное отношение сигналов лишь немного меньше отношения  $R$  площадей входного и выходного отверстий конуса:  $R = S_{\text{in}}/S_{\text{out}} \approx 9$ . Это указывает на то, что, во-первых, основная часть молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , попадающих на холодные стен-

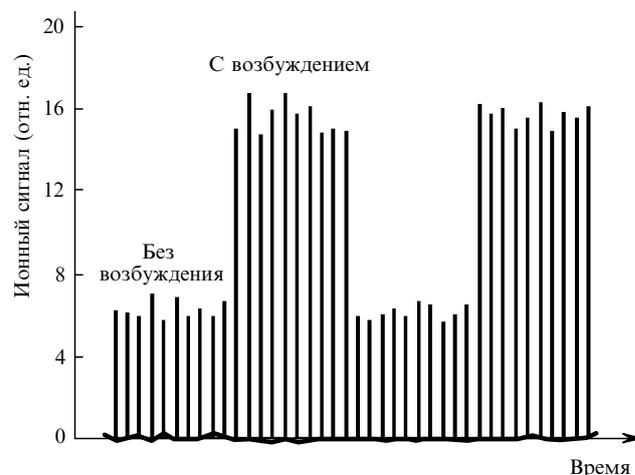


Рис.2. Диаграмма, иллюстрирующая прохождение пучка молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  через охлажденный до  $T_s \approx 80 - 85$  К сходящийся конус без возбуждения, а также при колебательном возбуждении лазерным импульсом. Угол падения молекулярного пучка на конус  $\alpha = 32.5^\circ$ , частота возбуждающего излучения  $\nu = 1071.88$  см<sup>-1</sup> (линия 9R(10)  $\text{CO}_2$ -лазера), плотность энергии излучения  $\Phi = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>, давление  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом  $p = 2$  атм.

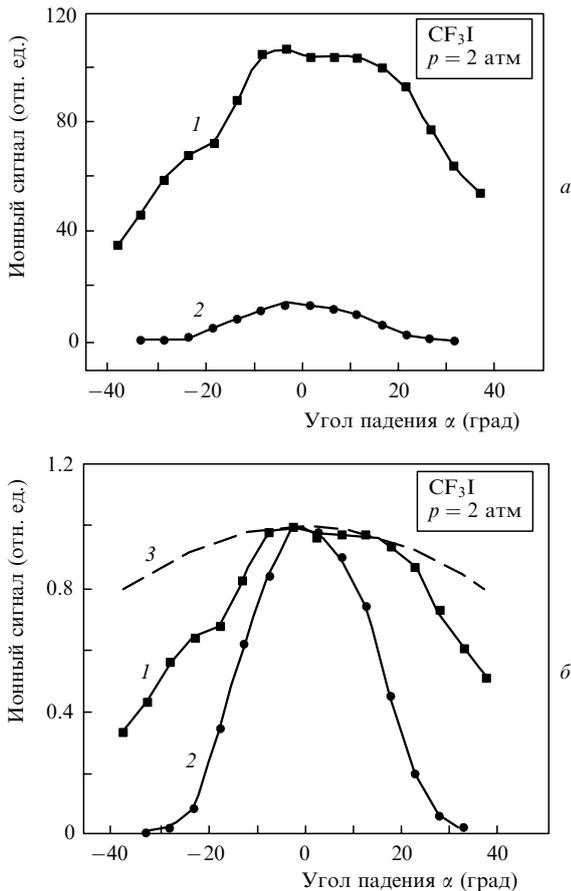


Рис.3. Зависимости ионных сигналов, индуцированных прошедшими через конус невозбужденными молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$ , от угла падения  $\alpha$ ; сигналы получены для теплого (1) и охлажденного (2) конусов. На рис.3,б приведены те же данные, что и на рис.3,а, но максимальные значения сигналов для наглядности нормированы на единицу. Кривая 3 ( $\cos \alpha$ ) приведена для сравнения.

ки конуса, захватывается ими. Через конус беспрепятственно проходят молекулы, которые распространяются внутри телесного угла, определяемого размерами выходного отверстия сопла, а также небольшая часть молекул, отраженных от холодных стенок конуса. Во-вторых, практически все молекулы, падающие на входное отверстие, при  $T_s \approx 295$  К и  $\alpha = 0$  проходят через конус. Вместе с тем, как видно из рис.3,б (ср. кривые 1 и 3), по мере увеличения угла  $\alpha$  даже при  $T_s \approx 295$  К не все молекулы, входящие в конус, проходят через него. Часть молекул отражается от стенок конуса в обратном направлении. В то же время доля проходящих через конус молекул довольно велика (не менее 55 % при  $\alpha = 30^\circ$ ).

В случае охлажденного конуса (рис.3,б) ситуация кардинально другая. Когда угол поворота конуса  $\alpha$  достигает  $\sim 20^\circ$  и конус перестает быть «прозрачным» для падающих частиц (в условиях эксперимента  $\alpha \approx 19.5^\circ$ ), вероятность (эффективность) прохождения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  через конус резко падает. При  $\alpha \geq 25^\circ$  доля проходящих молекул мала (менее 10 %). Однако эффективность прохождения молекул через охлажденный конус существенно возрастает, когда молекулы в пучке возбуждаются интенсивным излучением лазерного импульса (см. рис.2).

На рис.4 показана зависимость от угла  $\alpha$  отношения  $\eta = I_{\text{las}}/I_0$  ионных сигналов, индуцированных прошед-

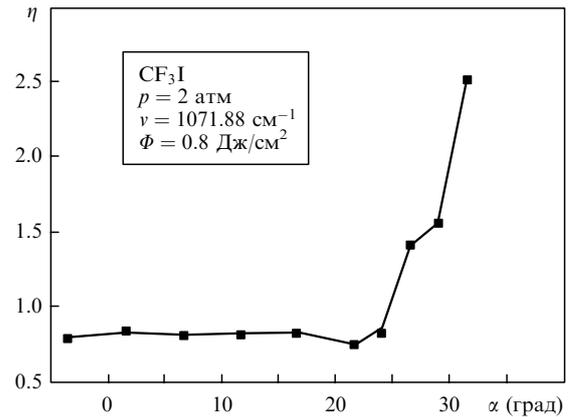


Рис.4. Зависимость отношения сигналов  $\eta = I_{\text{las}}/I_0$ , индуцированных прошедшими через конус молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$ , в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения от угла падения  $\alpha$  молекулярного пучка на конус. Условия эксперимента те же, что и для рис.2.

шими через конус молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$  в случае возбуждения молекулярного пучка ( $I_{\text{las}}$ ) и без возбуждения ( $I_0$ ). Видно, что при  $\alpha \geq 22^\circ$  это отношение растет с увеличением угла, и при  $\alpha = 32.5^\circ$  имеем  $\eta \approx 2.6$ . Несколько меньшее единичное значение  $\eta$  при малых углах  $\alpha$  связано с тем, что при используемой нами плотности энергии возбуждающего лазерного излучения имели место диссоциация небольшой доли молекул и «вылет» образующихся фрагментов из пучка (см. также рис.5). Отметим, что лазерным излучением в данных экспериментах облучалась примерно половина молекул падающего пучка. Следовательно, с учетом того, что при используемых энергиях накачки практически все молекулы в облучаемом объеме возбуждались в высокие колебательные состояния [16, 18, 25, 40], вероятность прохождения высоковозбужденных молекул ( $p_{\text{las}}$ ) в условиях, когда  $\eta \approx 2.6$ , примерно в 4.2 раза больше вероятности прохождения невозбужденных молекул ( $p_0$ ) ( $\frac{1}{2}p_0 + \frac{1}{2}p_{\text{las}} = 2.6p_0$ , откуда  $p_{\text{las}}/p_0 = 4.2$ ).

Нами установлено также, что эффективность прохождения молекул через охлажденный конус существенно зависит от частоты  $\nu$ , а также от плотности энергии  $\Phi$  возбуждающего лазерного излучения (рис.5). Это указывает на то, что вероятность отражения молекул от холодной поверхности сильно зависит от их колебательной энергии. Так, максимальный сигнал, индуцированный проходящими через конус молекулами, наблюдался нами при возбуждении молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  на частотах линий 9R(8)–9R(16) полосы генерации  $\text{CO}_2$ -лазера с  $\lambda \approx 9.6$  мкм, т. е. в области частот  $1070$ – $1075$   $\text{см}^{-1}$ , где поглощение  $\text{CF}_3\text{I}$  в молекулярном пучке максимально [16, 17, 25, 40]. Например, поглощенная на одну молекулу  $\text{CF}_3\text{I}$  лазерная энергия в среднем составляет не менее 1–1.5 эВ при плотности энергии 1.5  $\text{Дж/см}^2$  и не менее 0.3 эВ при плотности энергии 0.3  $\text{Дж/см}^2$  [16, 17, 25, 40]. Поступательная энергия  $E_{\text{tr}}$  молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в пучке в наших экспериментах составляла  $\sim 0.18$  эВ [16, 17, 41, 42]. Уменьшение доли проходящих молекул с увеличением плотности энергии возбуждения при  $\Phi \geq 0.5$ –1.0  $\text{Дж/см}^2$  (рис.5) связано с диссоциацией молекул и вылетом образующихся фрагментов из пучка.

Отметим, что аналогичные результаты, демонстрирующие увеличение вероятности прохождения колеба-

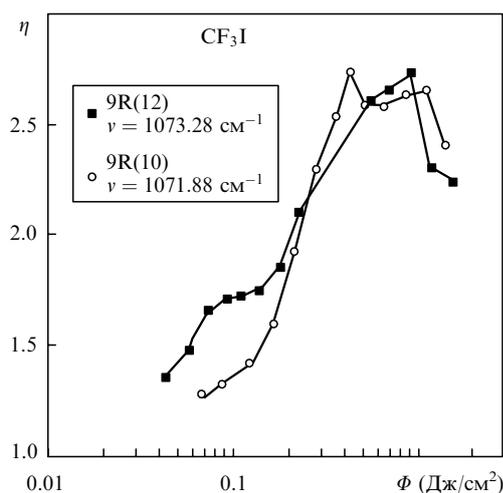


Рис.5. Зависимость отношения сигналов  $\eta = I_{\text{las}}/I_0$ , индуцированных прошедшими через конус молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$ , в случае колебательного возбуждения молекул, а также без их возбуждения от плотности энергии возбуждающего излучения для двух частот лазерного излучения. Условия эксперимента те же, что и для рис.2.

тельно-возбужденных молекул через конус, наблюдались нами и с молекулярным пучком  $\text{SF}_6$ . Увеличение вероятности прохождения колебательно-возбужденных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{SF}_6$  через конус объясняется тем, что энергия возбужденных молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах (например, в случае  $\text{SF}_6$  она составляет  $\sim 0.29$  эВ [37]). В результате колебательно-возбужденные молекулы с большей вероятностью отражаются от покрытой молекулами поверхности, чем невозбужденные.

Как мы уже отметили выше, взаимодействие колебательно-высоковозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулярными (кластерными) слоями, насколько нам известно, до сих пор не изучалось. Однако следует отметить раннюю работу [43], в которой исследовалась роль поступательной и колебательной энергии молекул  $\text{SF}_6$  в непрерывном пучке в процессе их отражения от холодной поверхности. Поступательная и колебательная энергия молекул варьировалась (в небольших пределах) за счет нагрева сопла. Показано, что коэффициент отражения для колебательно-возбужденных молекул был больше, чем для невозбужденных молекул (в несколько раз), только в случае, когда поступательная энергия молекул была мала (не более 0.04 эВ), в то время как в условиях, когда поступательная энергия превышала 0.15 эВ, различия в коэффициентах отражения возбужденных и невозбужденных молекул не наблюдалось. Эксперименты в [43] проводились при температуре поверхности около 50 К, когда суммарная доля отраженных от поверхности молекул была менее 1%.

Отметим также, что в работе [43] исследования проводились в условиях, когда молекулы имели небольшой запас колебательной энергии (не более 0.12 эВ), т. к. возбуждение молекул непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером или за счет нагрева сопла не приводило к заселению высоких колебательных состояний. В результате влияние колебательного возбуждения молекул на исследуемые процессы был незначительным. Существенное отличие наших экспериментов (см. также работу [18]) состоит в том, что мы проводили исследования с сильно возбужденными молекулами, когда их колебательная энергия превышала 0.3–

1.5 эВ. При столь высоких энергиях для релаксации колебательного возбуждения требуется большое число столкновений, а следовательно, и больше времени. Принципиальным отличием является также то, что в нашем случае колебательная энергия молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах и энергию связи молекул с поверхностью (0.2–0.3 эВ). Вероятно, именно поэтому нам удалось наблюдать довольно большое различие в значениях вероятности прохождения через конус для возбужденных и невозбужденных молекул. При этом в условиях, когда  $\alpha = 30^\circ$  и  $\eta \geq 2$  (см. рис.4), через конус проходило около 5%–7% падающих на него молекул.

#### 4. Заключение

Итак, в работе показано, что молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$ , возбужденные в пучке интенсивным ИК лазерным излучением в высокие колебательные состояния с энергией  $E_v \geq 0.3$ –1.5 эВ, гораздо более эффективно проходят через охлажденный до  $T_s \approx 80$ –85 К полый сходящийся конус, чем невозбужденные молекулы. Установлено, что вероятность прохождения молекул через конус существенно зависит от плотности энергии, а также от частоты возбуждающего лазерного импульса. Предложенный метод, вероятно, позволит изучать сложные процессы передачи и перераспределения энергии при взаимодействии высоко-возбужденных молекул с поверхностью, на которой конденсированы молекулы, а также проводить селекцию молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу.

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

1. Asscher M., Samorjai G.A., in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2. Ed. by G.Scoles (New York: Oxford Univ. Press, 1992, p. 488).
2. Comsa G., Poelsema B., in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2. Ed. by G.Scoles (New York: Oxford Univ. Press, 1992, p. 463).
3. Rettner C.T., Auerbach D.J., Tully J.C., Kleyn A.W. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13021 (1996).
4. Saalfrank P., Paramonov G.K. *J. Chem. Phys. B*, **107**, 10723 (1997).
5. Hou H., Huang Y., Gulding S.J., Rettner C.T., Auerbach D.J., Wodtke A.M. *Science*, **284**, 1647 (1999).
6. Cheng H.-P. *J. Chem. Phys.*, **111**, 7583 (1999).
7. Juurlink L.B.F., Smith R.R., Utz A.L. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3327 (2000).
8. Hodgson A. *Progr. Surf. Sci.*, **63**, 1 (2000).
9. Lunz A.C. *J. Chem. Phys.*, **113**, 6901 (2000).
10. Higgins J., Conjusteau A., Scoles G., Bernasek S.L. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5277 (2001).
11. Sitz G.O. *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 1163 (2002).
12. Weaver J.F., Carlsson A.F., Madix R.J. *Surf. Sci. Rep.*, **50**, 107 (2003).
13. Smith R.R., Killelea D.R., DelSesto D.F., Utz A.L. *Science*, **304**, 992 (2004).
14. Wodtke A.M., Yuhui H., Auerbach D.J. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 326 (2005).
15. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (New York, Harwood: Academic, 1985).
16. Макаров Г.Н. *УФН*, **173**, 913 (2003).
17. Макаров Г.Н. *УФН*, **175**, 41 (2005).
18. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **83**, 115 (2006).
19. Абдушлишвили Г.И., Аватков О.Н., Баграташвили В.Н. и др. *Квантовая электроника*, **9**, 743 (1982).
20. Bittenson S., Houston P.L. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4819 (1977).
21. Баграташвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров

- А.А., Рябов Е.А., Тяхт В.В. *ЖЭТФ*, **77**, 2238 (1979).
22. Апатин В.М., Макаров Г.Н. *Квантовая электроника*, **10**, 1435 (1983).
23. Del Bello U., Borsella E., Fantoni R., Giardini-Guidoni A., Cantrell S.D. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 467 (1985).
24. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Огурок Д.Д., Петин А.Н., Сотников М.В. *Химическая физика*, **17** (11), 35 (1998).
25. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Огурок Д.Д., Сотников М.В. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998).
26. Макаров Г.Н. *Письма в ЖТФ*, **24** (12), 35 (1998).
27. Makarov G.N., Malinovsky D.E., Ogurok D.D. *Laser Chem.*, **17**, 205 (1998).
28. Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *ЖТФ*, **69** (1), 35 (1999).
29. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Химическая физика*, **18** (3), 71 (1999).
30. Макаров Г.Н., Мочалов С.А., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **31**, 263 (2001).
31. Макаров Г.Н. *Химия высоких энергий*, **38** (1), 50 (2004).
32. Fuss W. *Spectrochim. Acta A*, **38**, 829 (1982).
33. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (М.: Наука, 1974).
34. Szabo A., Converse S.E., Whaley S.R., White J.M. *Surf. Sci.*, **364**, 345 (1996).
35. Gentry W.R., Giese C.F. *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 595 (1978).
36. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **119**, 5 (2001).
37. Klekamp A., Umbach E. *Surf. Sci.*, **249**, 75 (1991).
38. Apatin V.M., Dorozhkin L.M., Makarov G.N., Pleshkov L.M. *Appl. Phys. B*, **29**, 273 (1982).
39. Апатин В.М., Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **84**, 15 (1983).
40. Макаров Г.Н. *Докт. дисс.* (ИСАН, Троицк, 1989).
41. Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **120**, 1411 (2001).
42. Makarov G.N. *Chem. Phys.*, **290**, 137 (2003).
43. Sibener S.J., Hislop P., in *LBL Report* (Livermore Laboratory, 1978, Pt VII, p. 470).