

ВРЕМЯПРОЛЕТНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИОННАЯ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ  
ИК-ДИССОЦИАЦИИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛС.С. А л и м п и е в, А.М. В е л и ч к о,  
С.М. Н и к и ф о р о в, Г.Л. О д а б а ш я н,  
Б.Г. С а р т а к о в, С.В. С и н ь к о

Методы времяпролетной фотоионизационной масс-спектрометрии ВФМС многоатомных молекул находят в последние годы широкое применение благодаря высокой чувствительности, избирательности и возможности проводить масс-спектрометрический анализ в существенно нестационарных условиях [1].

Особый интерес представляет использование ВФМС для исследования продуктов многофотонной диссоциации МФД молекул. В отличие от традиционных методов исследования процесса МФД, основанных на анализе конечных продуктов, образующихся в газовой кювете при многократном облучении, метод ВФМС позволяет получать информацию о первичных продуктах МФД сразу после воздействия диссоциирующего ИК-лазерного импульса, т.е. в условиях, заведомо исключающих влияние процессов рекомбинации и вторичных химических реакций, приводящих к образованию конечных продуктов.

В этой работе мы сообщаем об исследовании изотопически селективной диссоциации молекул  $SiF_3CH_3$ ,  $SiF_3CCl_3$ ,  $Si_2OF_6$ ,  $CF_2HCl$  в ИК-лазерном поле методом ВФМС продуктов диссоциации. Интерес к кремнийсодержащим молекулам обусловлен прежде всего поиском оптимальных соединений для лазерного разделения изотопов кремния. Исследование МФД  $CF_2HCl$  представляет в основном методический интерес, поскольку позволяет сравнить данные, полученные методом ВФМС, с литературными данными по МФД этой молекулы, применяемой для лазерного разделения изотопов углерода.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для диссоциации молекул использовано два перестраиваемых по частоте ТЕА  $CO_2$ -лазера  $L_1$ ,  $L_2$ , импульсы генерации которых синхронизированы и задержаны друг относительно друга на 100 нс. Это позволяет исследовать режим двухчастотной фотодиссоциации молекул, который, как известно, обеспечивает существенное увеличение селективности и выхода продуктов [2]. Пучки  $CO_2$ -лазеров совмещены с помощью расщепителя  $S$  и фокусируются длиннофокусной линзой  $A_1$  в область ионного источника масс-спектрометра. В экспериментах использован времяпролетный масс-спектрометр рефлектрои [3], изготовленный на базе прибора МСХ-6. Ионный источник масс-спектрометра помещен в вакуумную камеру, снабженную окнами из  $ВаF_2$  для ввода лазерного излучения. Исследуемый газ подается через капилляр в область пересечения лазерных пучков. Типичное давление газа в камере  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  торр.

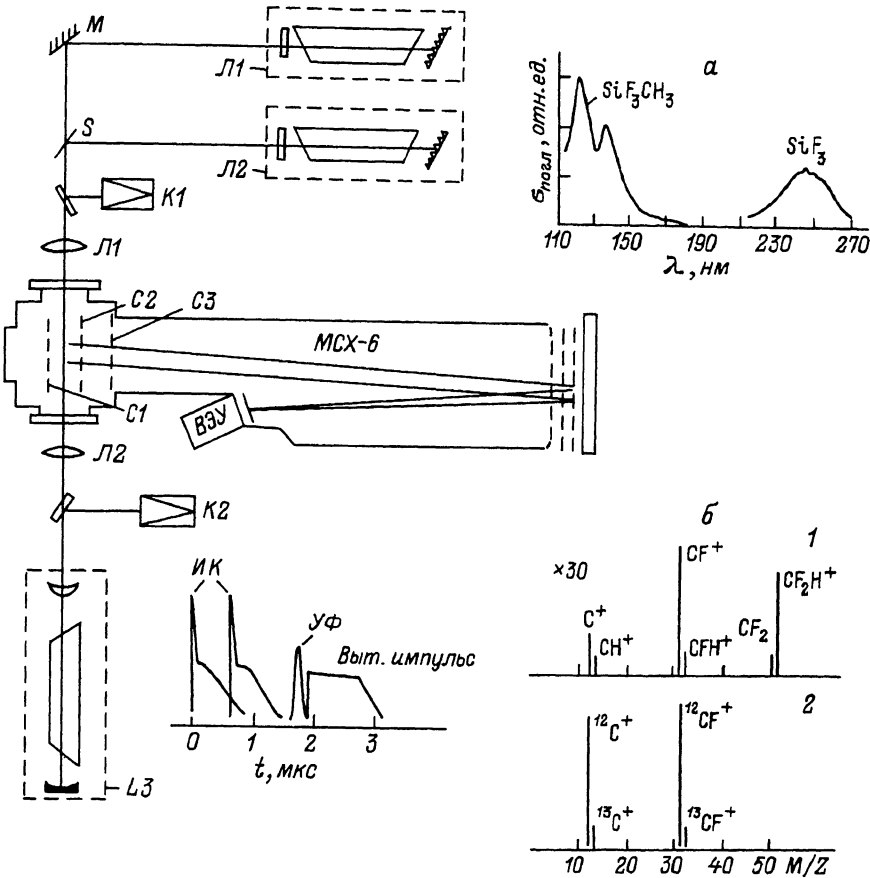


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Для фотоионизации продуктов ИК-диссоциации использовано излучение  $\text{KrF}$ -лазера (модель 170 СКБ ИОФАН) с энергией в импульсе около 20 мДж в основной поперечной моде  $\text{TEM}_{00}$ . Пучок эксимерного лазера вводится в камеру навстречу пучкам  $\text{CO}_2$ -лазеров и фокусируется линзой Л2. Типичный размер фокальной перетяжки составлял 0.2 x 0.3 мм, что позволяло достигать интенсивности ионизирующего излучения  $1 \approx 5 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Импульс излучения  $\text{KrF}$ -лазера синхронизован по времени с импульсами  $\text{CO}_2$ -лазеров и выталкивающим импульсом масс-спектрометра, который прикладывается к сеткам С1, С2 ионного источника. Образовавшиеся ионы после прохождения ускоряющего промежутка С2-С3 и свободного пролета с отражением от ионного зеркала З регистрируются с помощью ВЭУ. Получаемый таким образом масс-спектр регистрируется

цифровым осциллографом С9-8, совмещенным с микрокомпьютером 666/В.

Существенными преимуществами фотоионизационного метода по сравнению с ионизацией электронным пучком является, во-первых, возможность пространственного совмещения пучков ИК и УФ излучения, что позволяет производить ионизацию продуктов лишь в зоне диссоциации молекул ИК-излучением, во-вторых, избирательность фотоионизационного метода, основанная на существенном различии УФ спектров и сечений фотоионизации исходных молекул и продуктов ИК-диссоциации. Спектры УФ поглощения молекулы  $SiF_3CH_3$  и радикала  $SiF_3$  [4, 5] приведены на рис. 1,а. Видно, что в области 249 нм радикал  $SiF_3$  имеет полосу УФ поглощения, что и обеспечивает преимущественную фотоионизацию радикала на этой длине волны в результате многоступенчатого поглощения квантов УФ излучения. В эксперименте фотоионизация радикалов  $SiF_3$  наблюдалась по появления ионных пиков  $^{28}SiF^+$ ,  $^{29}SiF^+$ ,  $^{30}SiF^+$  при ИК диссоциации молекул  $SiF_3CH_3$ ,  $SiF_3CCl_3$  и пиков  $SiO^+$ ,  $SiF^+$  при ионизации радикала  $SiOF_2$ , продукта диссоциации  $Si_2OF_6$ . Амплитуда ионных пиков  $SiF^+$  увеличивалась квадратично с ростом интенсивности УФ-излучения, при этом вплоть до максимальных интенсивностей УФ-поля фотоионизации исходных молекул не наблюдалось.

Фотодиссоциация молекул  $CF_2HCl$  производилась в диапазоне частот  $CO_2$ -лазера 1033-1085  $cm^{-1}$ . Образующийся при этом радикал  $CF_2$  также имеет полосу УФ поглощения вблизи 250 нм [6] и легко ионизуется излучением  $KrF$ -лазера, давал ионные пики  $C^+$  и  $CF^+$ . Однако в отличие от предыдущих молекул при увеличении интенсивности УФ-излучения наблюдалась, хотя и с существенно меньшим сечением, фотоионизация исходных молекул  $CF_2HCl$  с образованием ионных пиков  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CF^+$ ,  $CFH^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF_2H^+$ . Дополнительный источник ионов  $C^+$  и  $CF^+$  затрудняет регистрацию радикала  $CF_2$ , однако этот вклад может быть учтен, поскольку он пропорционален амплитудам пиков  $CF_2^+$  или  $CF_2H^+$ , не связанных с фотоионизацией радикала  $CF_2$ . Типичный вид фотоионизационных масс-спектров  $CF_2HCl$  в отсутствие диссоциирующего ИК-поля 1 и при 5% диссоциации  $CF_2HCl$  и регистрации радикала  $CF_2$  2 приведены на рис. 1,б. Следует отметить, что наблюдаемые в эксперименте пороговые зависимости образования радикала  $CF_2$  от интенсивности ИК-лазерного поля хорошо соответствуют данным работ [7, 8] по МФД  $CF_2HCl$ .

На рис. 2 представлены результаты исследования изотопически селективной ИК-диссоциации молекул  $SiF_3CH_3$ . Основные частоты колебаний  $SiF_3CH_3$  известны из работы [9]. ИК-лазерное поле настраивалось в резонанс с валентным колебанием  $\nu_{10}$  связи  $Si-F$  ( $\nu = 969 cm^{-1}$ )  $^{30}SiF_3CH_3$ . Величина изотопического сдвига этого колебания была измерена по ИК-спектрам газа  $SiF_3CH_3$ , растворенном в жидком кримптоне, и составила  $\Delta\nu = 8.2 \pm 0.1 cm^{-1}$  на единицу массы кремния. Кривые 1-3 соответствуют зависимостям выходов диссоциации  $SiF_3CH_3$ , измеренным по амплитудам ионных пиков  $^{28}SiF^+$ ,  $^{29}SiF^+$ ,  $^{30}SiF^+$  от суммарной плотности

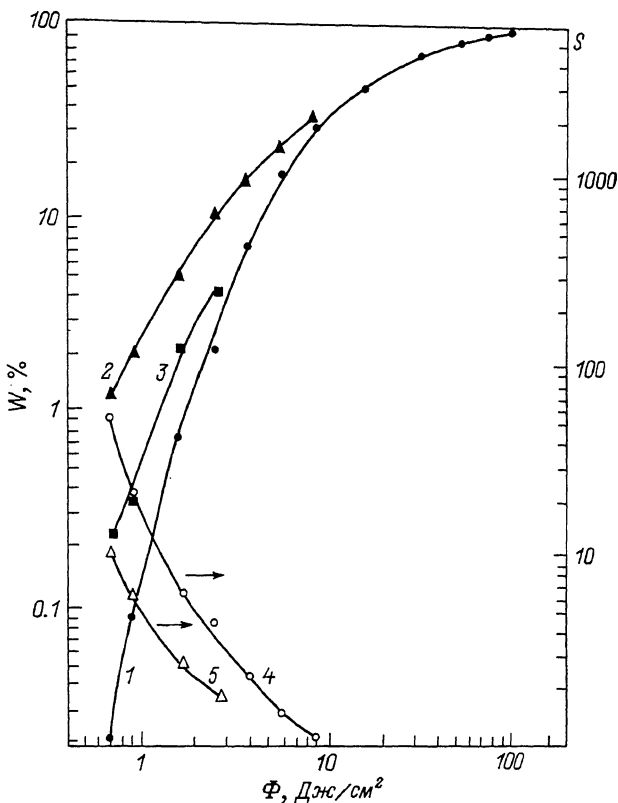


Рис. 2. 1-3 - зависимости выхода диссоциации различных изотопических компонент молекулы  $\text{SiF}_3\text{CH}_3$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  соответственно в двухчастотное поле от плотности энергии суммарного лазерного поля при фиксированном первом поле  $\nu_1 = 951.19 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Phi_1 = 0.3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\nu_2 = 923 \text{ см}^{-1}$ ; 4-5 - зависимости изотопической селективности компонент  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  соответственно от плотности энергии лазерного поля.

энергии двух ИК-лазерных полей в условиях двухчастотной диссоциации молекул  $\text{SiF}_3\text{CH}_3$ . Насыщение кривой 1 при значительном увеличении плотности энергии ИК-поля являются следствием 100% диссоциации молекул и позволяет провести калибровку выходов диссоциации. Из кривых 1-3 может быть вычислена изотопическая селективность ИК МФД  $S_{29,30} = \frac{W_{29,30}}{W_{28}}$ , определяемая отношением выходов диссоциации различных изотопических компонент. Зависимости селективности по изотопам  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  от плотности энергии ИК-лазерного поля приведены в нижней части рис. 2 (кривые 4, 5), из которых видно, что для молекулы  $\text{SiF}_3\text{CH}_3$  в условиях двухчастотного воздействия достигается селективность  $S_{30} = 60$

при выходе диссоциации целевого изотопа  $W_{30} = 1\%$ . С увеличением плотности энергии селективность ИК-диссоциации постепенно уменьшается, стремясь к величине  $S_{30} = 1$ .

Аналогичные исследования, выполненные для молекул  $Si_2OF_6$  и  $SiF_3CCl_3$  при оптимальном выборе частот лазерного воздействия на изотопическую компоненту  $^{30}Si$ , дали следующие результаты: для  $Si_2OF_6$   $W_{30} = 5\%$ ,  $S_{30} = 30$ , при  $\nu_1 = 968 \text{ см}^{-1}$   $\Phi_1 = 0.25 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\nu_2 = 955 \text{ см}^{-1}$   $\Phi = 0.25 \text{ Дж/см}^2$ , а для  $SiF_3CCl_3$   $S_{30} = 40$  при  $\Phi (W_{30} = 1\%) = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\nu = 985 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, проведенные исследования показывают возможности метода ВФМС не только для качественного масс-спектрометрического анализа продуктов диссоциации, но и измерения выходов диссоциации и ее изотопической селективности. Результаты измерений селективности и выходов диссоциации исследованных кремний-содержащих молекул свидетельствуют о перспективности их использования для целей лазерного разделения изотопов.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Л е т о х о в В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987, 320 с.
- [2] А л и м п и е в С.С., К а р л о в Н.В., К р ы н е ц к и й Б.Б., П е т р о в Ю.Н. Лазерное разделение изотопов. - ВИНТИ, Итоги науки и техники, 1980, т. 22.
- [3] М а м ы р и н Б.А., К а р а т а е в В.И., Ш м и к Д.В. - З а г у л и н В.А. - ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 82-89.
- [4] I b u k i T., W a s h i d a N., I t o h U., T o y o s h i m a Y. and O n u k i H. - Chem. Phys. Lett., 1987, v. 136, p. 447-450.
- [5] L i n g - F a i W a n g J., K r i s h - n a n C.N., M a r g r a v e J.L. - J. Mol. Spectrosc., 1973, v. 48, p. 346-353.
- [6] S h a r p e S., H a r t n e t t B., S e t t i H.S., S e t t i D.S. - J. Photochem., 1987, v. 38, p. 1-13.
- [7] G a n t h i e r M., C u r e t o n C., H a c k e t t P.A., W i l l i s C. - Appl. Phys. B., 1982, v. 28, p. 43-50.
- [8] Е в с е е в А.В., П у р е ц к и й Д.А. - Квантовая электроника, 1985, т. 12, с. 1050-1054.
- [9] С и н ь к о С.В., К у р а м ш и н а Г.М., П р о т а - с о в Е.М., Г о л ь д и н Г.С., П е н т и н Ю.А., Б а ш к и р о в а С.А. - Вестн. МГУ, сер. 2, химия, 1983, т. 24, с. 449-452.

Поступило в Редакцию  
19 июля 1988 г.