

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАНОЧАСТИЦ $(\text{CO}_2)_N$ В КЛАСТЕРНОМ ПУЧКЕ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛ SF_6 , ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ МИНИАТЮРНЫХ ЗОНДОВ-ТЕРМОМЕТРОВ

Г. Н. Макаров^{a*}, А. Н. Петин^{a,b}

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

^b Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 2009 г.

Описан метод и представлены результаты измерений температуры больших ван-дер-ваальсовых кластеров (наночастиц) $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^2$ — число мономеров в кластере) в кластерном пучке с помощью молекул SF_6 , используемых в качестве миниатюрных зондов-термометров. Молекулы SF_6 захватываются кластерами $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках и через определенное время сублимируют (испаряются) с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре (внутренней энергии) кластеров. Выполнены эксперименты по детектированию указанных молекул с помощью неохлаждаемого пироэлектрического приемника и метода инфракрасного многофотонного возбуждения. Получены спектры многофотонного поглощения молекул, сублимировавших с поверхности кластеров. На основе этих спектров и их сопоставления с ИК-спектрами многофотонного поглощения SF_6 в исходном молекулярном пучке сделаны оценки температуры наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке: $T_{cl} < 150$ К. Методом времяпролетных измерений, выполненных с помощью пироэлектрического приемника и импульсного CO_2 -лазера, измерена скорость (кинетическая энергия) молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, и определена температура кластеров: $T_{cl} = 105 \pm 15$ К. Рассматриваются факторы, влияющие на результаты измерений температуры кластеров и наночастиц. Обсуждается возможность получения с помощью предложенного метода колебательно-охлажденных до низких температур молекул.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время много исследований проводится с кластерами и наночастицами [1–8]. Отметим, что кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ и наночастицы представляют собой одни и те же ансамбли частиц. Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, размерными эффектами, а также их применением в нанотехнологии для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, для нанесения тонких пленок, получения новых материалов и обработки поверхности [1–5]. Ме-

таллические и композитные кластеры и наночастицы привлекают в последнее время большой интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [6, 9, 10]. Использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физических, химических и термодинамических свойств.

Одним из наиболее важных физических параметров кластеров и наночастиц является их температура (внутренняя энергия). От нее зависят многие свойства кластеров, в том числе поляризуемость, магнитный момент, потенциал ионизации, оптический отклик, а также структура и конфигурация кластера, фазовое состояние (см., например, недавний обзор [7] и приведенные в нем ссыл-

*E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ки). От температуры кластеров сильно зависят физико-химические процессы с участием кластеров и кластерных пучков, в том числе скорости фрагментации (испарения) и химических реакций, каналы фрагментации, скорости и каналы релаксации энергии [7]. Поэтому актуальной и важной задачей является разработка методов диагностики кластеров и наночастиц и методов измерения их температуры.

Существует ряд методов определения температуры кластеров и наночастиц [7]. Основными из них являются: метод дифракции электронов [11–15]; детектирование равновесного излучения от возбужденных или нагретых кластеров [16–19]; измерение температуры подложки, на которой адсорбированы кластеры [20–22]; определение температуры кластеров, получаемых в сопловых источниках без газа-носителя, на основе термодинамических параметров вещества, из которого состоят кластеры [23–25]; измерение температуры возбужденных и фрагментирующих кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов [24–28]. Особое место занимает уникальный и прецизионный метод измерения температуры кластеров (наночастиц) сверхтекучего гелия ^4He по спектрам ИК-поглощения внедренных в них молекул [7, 29–32].

Метод дифракции электронов [11–15] применим только для больших кластеров ($N \geq 10^3$), имеющих кристаллическую структуру, в то время как небольшие кластеры чаще имеют аморфную структуру [7]. Метод определения температуры кластеров путем детектирования равновесного излучения [16–19] применяется в случае горячих или возбужденных кластеров. Температура больших кластеров, получаемых в сопловых источниках без газа-носителя, оценивается [7, 23–25] на основе соотношения

$$\frac{\Delta E_{ev}}{k_B T_{cl}} \approx \gamma, \quad (1)$$

где ΔE_{ev} — энергия парообразования на одну частицу, k_B — постоянная Больцмана, T_{cl} — температура кластера и γ — параметр Гспанна [7, 23–25]. Указанный параметр равен примерно 25–30, и он почти не зависит от материала кластера [7, 24, 25].

Метод определения температуры больших кластеров ($N \geq 10^2$), основанный на измерении кинетической энергии отлетающих фрагментов, состоит в том [24, 25], что средняя кинетическая энергия ε^* , с которой атом или молекула покидает поверхность кластера, может являться мерой температуры переходного состояния. Если процесс фрагментации

кластера описывается моделью твердой сферы, то эта связь устанавливается [24, 25] соотношением

$$\varepsilon^* = k_B T_{cl}^*, \quad (2)$$

где T_{cl}^* — температура переходного состояния кластера. Следует, однако, отметить, что измеренная таким образом температура (в случае небольших кластеров) будет меньше температуры фрагментирующего материнского кластера, поскольку часть энергии кластера идет на испарение мономера [24, 25]. Указанный метод измерения температуры кластеров довольно часто используется в экспериментах по возбуждению кластеров лазерным излучением [26, 27] или при столкновении кластеров с поверхностью [5], а также в модельных расчетах [28].

Недавно нами было показано [33], что молекулы SF_6 , захваченные большими ван-дер-ваальсовыми кластерами (наночастицами) $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках, через определенное время сублимируют (испаряются) с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре кластеров. На основе спектров многофотонного поглощения молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, нами была оценена температура наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке ($T_{cl} < 150$ К) [33]. Однако для определения температуры кластеров необходимо знать либо кинетическую, либо внутреннюю энергию (квантовое состояние) молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. В работе [34] методом времяпролетных измерений нами была определена кинетическая энергия молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, и на основе этих измерений была установлена температура кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в пучке: $T_{cl} = 105 \pm 15$ К.

Предложенный нами метод захвата молекул кластерами в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках с последующей сублимацией молекул с поверхности холодных кластеров, позволяет также получать [35] колебательно-охлажденные молекулы ($T_{vib} \leq 150$ К). Такие молекулы необходимы, например, для реализации селективных процессов лазерного разделения изотопов методом многофотонного ИК-возбуждения и диссоциации молекул, а также для ряда других процессов (проведения химических реакций, осаждения молекул на поверхность, в том числе на поверхность кластеров и наночастиц [21, 22, 33]).

В данной работе подробно описан предложенный нами молекулярно-зондовый метод определения температуры кластеров и наночастиц и представлены результаты детального исследования с по-

мощью указанного метода как температуры кластеров и наночастиц, так и возможности получения колебательно-охлажденных до низких температур молекул. Кроме того, проанализированы основные факторы, влияющие на температуру указанных частиц и на результаты ее измерения предложенным нами методом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД

В предложенном нами методе для определения температуры кластеров и наночастиц в качестве зонда-термометра используются молекулы (либо атомы). Молекула захватывается кластером, а после термализации с ним, сублимирует с поверхности кластера, неся информацию о скорости и температуре кластера. Кинетическая и внутренняя энергии (квантовое состояние) молекулы являются мерой кластерной температуры. Этот метод во многом аналогичен методу измерения температуры кластеров на основе кинетической энергии отлетающих фрагментов [26–28]. Однако в данном методе не требуется возбуждать кластер и индуцировать его фрагментацию. Для реализации данного метода необходимо, чтобы энергия связи мономеров в кластере была больше энергии связи кластерной молекулы с молекулой-зондом. В этом случае с поверхности кластера без его возбуждения с большей вероятностью будут сублимировать захваченные молекулы, а не молекулы (атомы) самого кластера.

Указанное выше условие выполняется для многих кластеров и молекул (атомов), и оно было реализовано в описываемых в данной работе экспериментах. Теплота (энергия) сублимации SF_6 (5.46 ккал/моль [36]) меньше теплоты сублимации CO_2 (6.03 ккал/моль [36]). Вероятность сублимации молекул с поверхности кластера увеличивается при захвате молекул из-за того, что энергия захваченной молекулы передается кластеру, в результате чего его температура повышается [23, 30, 37, 38]. Для определения температуры кластеров в рассматриваемом методе необходимо измерить либо кинетическую энергию, либо внутреннюю энергию (квантовое состояние) молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. Однако в ряде случаев, в частности в случае с SF_6 , колебательную и вращательную температуры молекул (внутреннюю энергию) можно определить или оценить по спектрам многофотонного ИК-поглощения молекул [39–41].

Суть эксперимента и метода поясняет рис. 1. Им-

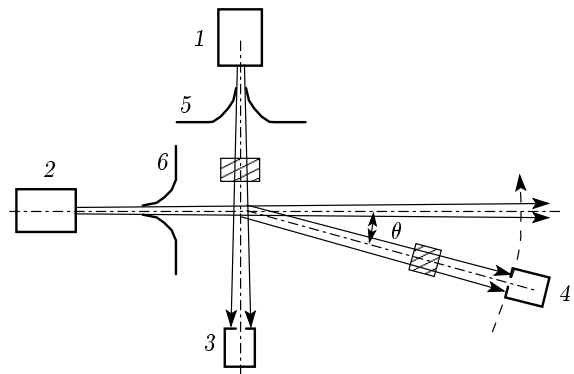


Рис. 1. Схема эксперимента: 1, 2 — импульсные сопла; 3, 4 — пироприемники; 5, 6 — скиммеры; заштрихованные области — сечения лазерных пучков

пульсивный кластерный пучок $(\text{CO}_2)_N$ пересекается под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6 . В зоне пересечения кластерного пучка с молекулярным происходит захват молекул SF_6 кластерами $(\text{CO}_2)_N$. При этом молекулы передают кластерам импульс [30, 37, 38], в результате чего кластеры отклоняются на определенный угол θ . Для получения кластерного пучка используется импульсное сопло типа «токовая петля» [42] с диаметром отверстия 0.75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляет около 120 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменяется в диапазоне от 0.5 до 4.5 атм. Срез сопла выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26° . Длина конуса 30 мм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [43]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N \geq 10^2$ – 10^3 . Отметим, что большие кластеры $(\text{CO}_2)_N$ имеют твердую структуру [7, 11, 12].

Для получения молекулярного пучка SF_6 использовалось импульсное сопло (электромагнитный клапан) типа «General Valve» с диаметром отверстия 0.8 мм. Длительность импульса открывания сопла составляет около 300 мкс по полувысоте. Давление газа над соплом изменяется от 0.5 до 2.5 атм. Для выделения кластерного и молекулярного пучков из импульсных струй, генерируемых с помощью указанных сопел, используются конусные диафрагмы («скиммеры») с диаметрами входных отверстий соответственно 3 и 6 мм, которые располагались на расстояниях соответственно 30 и 26 мм от сопел. Молекулярный и кластерный пучки детектировались

с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приемников с временным разрешением 5–10 мкс [39, 41]. Приемники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Расстояния от сопел до центра зоны пересечения пучков составляли для кластерного и молекулярного пучков соответственно 93 и 90 мм. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления примерно $3 \cdot 10^{-6}$ Торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение молекул SF_6 осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным (более 10^6 – 10^7 Вт/см²) излучением импульсного CO_2 -лазера. Энергия в импульсе достигала 3 Дж, длительность импульса по полувысоте — около 100 нс. Возбуждалось активное в ИК-области колебание ν_3 молекулы (948 см^{-1} [44]). Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под прямым углом на расстоянии 75 мм от среза сопла (см. рис. 1). При исследовании многофотонного ИК-поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$, молекулы возбуждались на расстоянии 23 мм от зоны пересечения кластерного пучка с молекулярным пучком. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли около $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Для исследования многофотонного ИК-поглощения SF_6 в молекулярном пучке, а также молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, использовался пироэлектрический метод детектирования поглощенной энергии [39, 41, 45, 46]. Сигнал, индуцированный на приемнике кластерным пучком и сублимировавшими молекулами, усиливался (коэффициент усиления составлял около 100) и подавался на цифровой осциллограф Tektronix TDS-1002. Молекулярный и кластерный пучки «работали» в режиме одиночных импульсов. При измерениях сигнал с детектора усреднялся по 16-и импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул определяется соотношением

$$\text{tg } \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (3)$$

где $m_1(m_2)$ и $v_1(v_2)$ — соответственно массы и скорости кластеров (молекул), α — угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а. е. м., $v_1 \approx 450$ м/с и $v_2 \approx 430$ м/с — измеренные нами скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1.8^\circ$, а с $N = 1000$ — на угол $\theta \approx 0.18^\circ$.

Нами было обнаружено, что захваченные кластерами молекулы SF_6 через определенное время сублимируют с поверхности кластеров. Это было установлено по индуцированному колебательно-возбужденными молекулами SF_6 сигналу на приемнике, детектирующем кластерный пучок, а также по форме времяпролетных спектров кластерного пучка $(\text{CO}_2)_N$, полученных без молекулярного пучка и с молекулярным пучком. Сублимирующие с поверхности кластеров молекулы летят в лабораторной системе координат преимущественно в направлении кластерного пучка. В результате они индуцируют на детекторе дополнительный сигнал (см. ниже рис. 2а,б).

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера $(\text{CO}_2)_N$ зависит от энергии сублимации (парообразования) SF_6 и температуры кластера $(\text{CO}_2)_N$, и его можно оценить [47] из выражения

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_{ev} / k_B T_{cl}), \quad (4)$$

где τ_0 — период колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи. Сделанные нами оценки на основе существующих в литературе данных для приведенных в соотношении (4) параметров ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [7], теплота сублимации $E_{ev} = 5.46$ ккал/моль [36], $T_{cl} = 100$ – 120 К [7, 11]) показывают, что время τ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен микросекунд.

Детектирование молекулярных и кластерных пучков с помощью пироэлектрического приемника основано на измерении энергии пучка, а приемник работает при комнатной температуре. В случае детектирования молекулярных пучков, энергия молекул E_b в которых больше энергии поверхности $k_B T_s$ активного элемента приемника, $E_b > k_B T_s$, на приемнике индуцируется положительный сигнал. В случае детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_b < k_B T_s$), а также кластерных пучков, на приемнике индуцируется отрицательный сигнал [43]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью приемника кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, «отбирается» от поверхности детектора. Особенности детектирования молекулярных и кластерных пучков с помощью пироэлектрического приемника подробно описаны в работе [43]. Таким образом, молекулы и кластеры индуцировали на приемнике сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности. Селективное колебательное возбуждение рассеянных от кластеров молекул SF_6 интенсивным

импульсом CO_2 -лазера приводило к значительному увеличению внутренней энергии молекул и, в результате, к существенному увеличению индуцированного ими сигнала на детекторе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оценка температуры кластеров $(\text{CO}_2)_N$ на основе ИК-спектров многофотонного поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров

На рис. 2 показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \geq 2^\circ$, кластерным пучком $(\text{CO}_2)_N$ в отсутствие молекулярного пучка, а также кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без предварительного возбуждения и при их возбуждении импульсом CO_2 -лазера. Прежде всего, из рис. 2а видно, что молекулы и кластеры индуцируют на приемнике сигналы разной полярности, как это установлено в работе [43]. «Молекулярная составляющая» пучка CO_2 (положительный сигнал) полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF_6 (рис. 2б,в) из-за того, что молекулы и малые кластеры $(\text{CO}_2)_N$ отклоняются на большие углы. Из рис. 2б видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров $(\text{CO}_2)_N$ на детекторе индуцируется положительный сигнал молекулами SF_6 , сублимировавшими с поверхности кластеров. Сигнал от молекул SF_6 существенно возрастает при их резонансном возбуждении мощным импульсом CO_2 -лазера (рис. 2в). Дополнительный сигнал, индуцированный на приемнике благодаря возбуждению молекул, является мерой поглощенной молекулами энергии из поля лазерного импульса [39, 41, 45, 46]. Поэтому, измеряя величину этого сигнала в зависимости от частоты и плотности энергии возбуждающего импульса, можно получить спектральные и энергетические характеристики многофотонного ИК-поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$. На основе этих характеристик и их сопоставления с таковыми для молекул SF_6 в исходном молекулярном пучке можно судить о температуре кластеров $(\text{CO}_2)_N$.

На рис. 3 приведены зависимости поглощенной энергии от плотности энергии возбуждающего импульса для молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$, и молекул SF_6 в исходном молекулярном пучке. Указанные зависимости получены при возбуждении молекул на частоте 945.98 см^{-1} , на которой наблюдалось максималь-

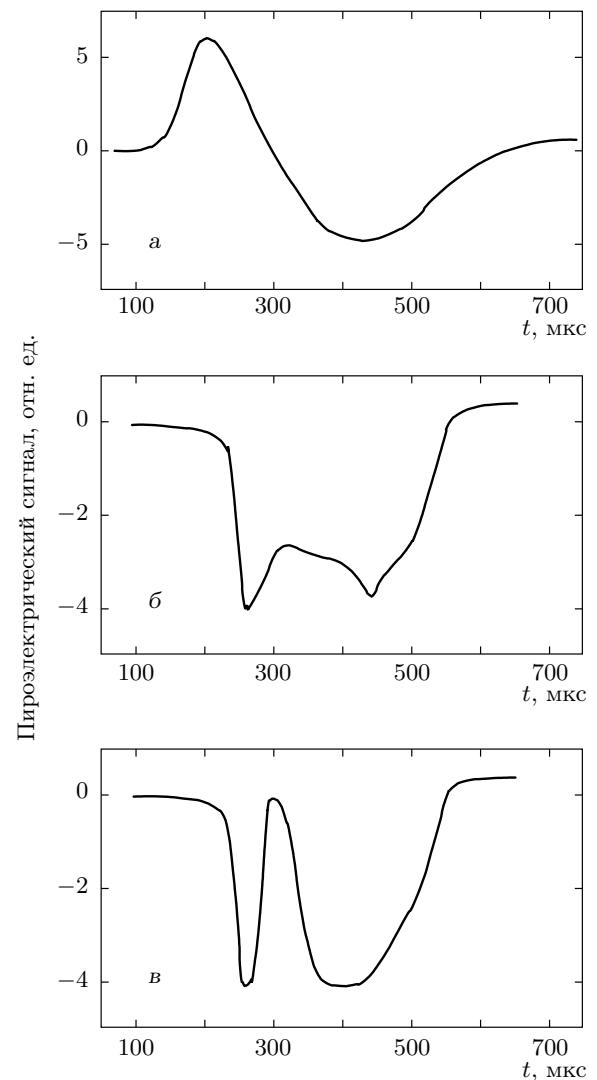


Рис. 2. Сигналы, индуцированные на пироэлектрическом приемнике кластерным пучком $(\text{CO}_2)_N$ в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без возбуждения (б), и при их колебательном возбуждении интенсивным импульсом CO_2 -лазера (в). Давления газов CO_2 и SF_6 над соплами составляют $p_{\text{CO}_2} = 4.5 \text{ атм}$ и $p_{\text{SF}_6} = 2.25 \text{ атм}$. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, равно 200 мм

ное поглощение. Видно, что зависимости имеют разный наклон. В обоих случаях в исследуемом диапазоне плотностей энергии имеет место нелинейный характер зависимости поглощенной энергии E_{abs} от плотности энергии возбуждающего излучения Φ ($E_{abs} \propto \Phi^n$) с параметром $n \geq 1.5$ для зависимости 1 и $n \geq 1.0-1.1$ для зависимости 2. Именно такой

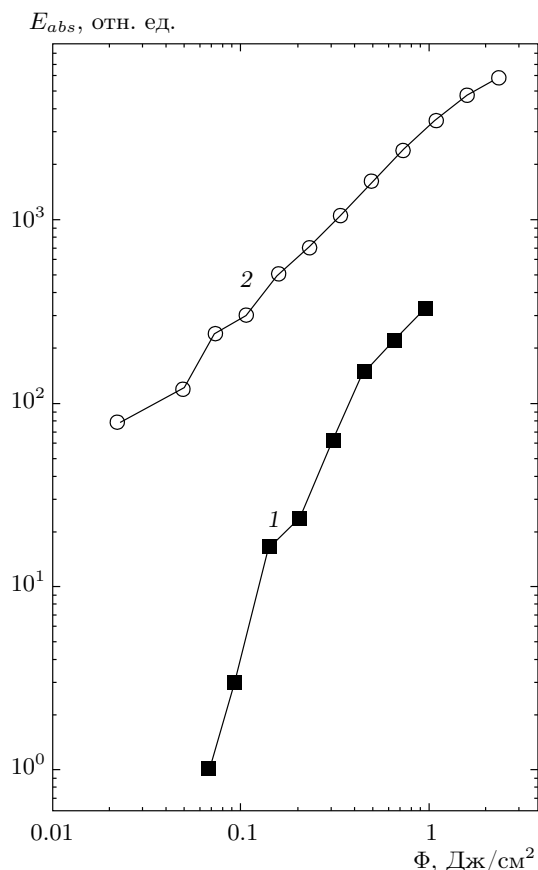


Рис. 3. Зависимости поглощенной энергии E_{abs} от плотности энергии Φ возбуждающего импульса для молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$ (1), и молекул SF_6 в исходном молекулярном пучке (2). Молекулы возбуждались на частоте 946 см^{-1} (линия 10P18 CO_2 -лазера). Давление над соплом $p_{SF_6} = 2.25\text{ атм}$ (1) 1.1 атм (2); $p_{CO_2} = 4.5\text{ атм}$ (1). Расстояние от сопла до детектора кластерного пучка составляло 212 мм (1), 90 мм (2), а от зоны пересечения пучков до детектора — 119 мм (1)

характер зависимостей $E_{abs}(\Phi)$ (с наклоном $n \geq 1$) наблюдался в экспериментах по возбуждению SF_6 в газодинамически охлажденных молекулярных пучках и струях [39, 40, 45, 46]. Следовательно, в случае зависимости 1 мы также имеем дело с холодными и свободными молекулами SF_6 . Более крутой наклон зависимости 1, по сравнению с зависимостью 2, указывает на то, что колебательная температура молекул в случае 1 меньше колебательной температуры молекул в случае 2 [39, 40, 45, 46]. Зависимости $E_{abs}(\Phi)$, аналогичные показанным на рис. 3, были нами получены для целого ряда линий излу-

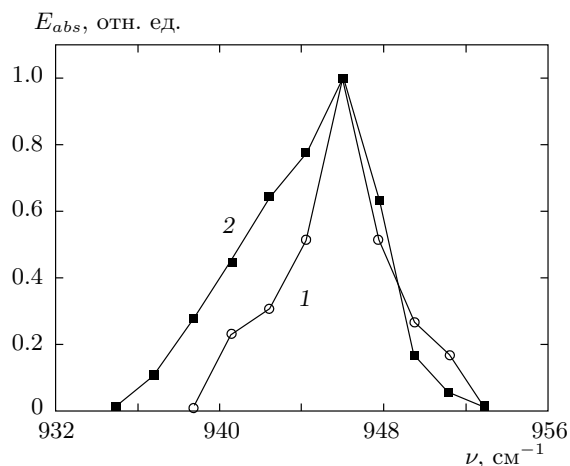


Рис. 4. Спектры многофотонного ИК-поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$ (1), и в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке (2); $\Phi = 1\text{ Дж/см}^2$; $p_{SF_6} = 2.25\text{ атм}$ и $p_{CO_2} = 4.5\text{ атм}$ в обоих случаях. Расстояния такие же, как в случае рис. 3. Для сравнения спектры приведены к одинаковому значению в максимумах

ния CO_2 -лазера. На их основе нами были построены спектры многофотонного поглощения молекул SF_6 при разных плотностях энергии возбуждения.

На рис. 4 приведены ИК-спектры многофотонного поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$ и в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке. Наблюдается существенная разница между спектрами, которая состоит в том, что спектр рассеянных от кластеров молекул SF_6 значительно заужен с низкочастотной стороны. Как установлено в работах [39, 40], подавление низкочастотного крыла спектра многофотонного поглощения SF_6 происходит в результате понижения колебательной температуры молекул. Таким образом, полученные результаты показывают, что колебательная температура молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, значительно меньше колебательной температуры молекул SF_6 в исходном молекулярном пучке. Ранее [39–41] нами было показано, что в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном пучке колебательная температура молекул SF_6 составляет $T_{vib} \leq 150\text{ К}$, а вращательная — $T_{rot} \leq 40\text{ К}$. Поэтому из сравнения спектров, приведенных на рис. 4, можно сделать вывод, что молекулы SF_6 , сублимировавшие с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, имеют колебательную тем-

пературу $T_{vib} < 150$ К. Следовательно, температура наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке составляет $T_{cl} < 150$ К.

3.2. Определение температуры кластеров $(\text{CO}_2)_N$ на основе времяпролетных спектров молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров

Как отмечено выше, для определения температуры кластеров необходимо знать кинетическую или внутреннюю энергии молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. Нами была измерена кинетическая энергия (скорость) молекул, сублимировавших с поверхности кластеров. В экспериментах использовался времяпролетный метод, который детально описан в работах [41, 48]. Чтобы увеличить сигнал, индуцированный сублимировавшими молекулами на детекторе, молекулы возбуждались интенсивным импульсом CO_2 -лазера. Лазерный луч пересекал поток сублимировавших молекул на расстоянии 23 мм от точки пересечения кластерного и молекулярного пучков. Измерялась временная эволюция сигналов, индуцированных на пироэлектрическом приемнике колебательно-возбужденными молекулами SF_6 , сублимировавшими с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$. Эти сигналы сравнивались с модельными времяпролетными спектрами. Чтобы реализовать «источник» колебательно-возбужденных молекул типа $\delta(x_0, t_0)$ (x_0 — координата точки, в которой возбуждались молекулы, а t_0 — момент времени возбуждения), лазерное излучение фокусировалось цилиндрической линзой в пятно, размер которого в направлении к детектору (вдоль оси x) был небольшим (около 2 мм) по сравнению с полным пролетным расстоянием $x_d = x_0$ от зоны возбуждения до детектора (более 40 мм), x_d — координата поверхности детектора. Заметим, что колебательное возбуждение не влияло на кинетическую энергию молекул, поскольку в условиях молекулярного пучка в течение времени пролета от зоны возбуждения до детектора столкновения между молекулами практически не происходили.

Скорость U направленного движения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, и продольная компонента V_{\parallel} тепловой скорости молекул были определены из сравнения экспериментальных данных с соответствующими вычисленными зависимостями модельных времяпролетных спектров $S(t, y = 0)$ [48]. Модельный времяпролетный спектр в точке x_d , совпадающей с поверхностью детектора,

для частиц с данными скоростными параметрами (U, V_{\parallel}) определяется [48] выражением

$$S(t, V_{\parallel}) = \int_{t_0}^t Y(t - \tau) F(t) d\tau, \quad (5)$$

где $F(t)$ — модулированная прямоугольным импульсом функция «молекулярного источника», а

$$Y(t, U, V_{\parallel}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} U^2 V_{\parallel}} \frac{(x_d - x_0)^3}{(t - t_0)^4} \times \exp\left(-\frac{1}{V_{\parallel}^2} \left(\frac{x_d - x_0}{t - t_0} - U\right)^2\right) \quad (6)$$

— отклик детектора на источник типа $\delta(x_0, t_0)$ [48] (решение дано в нормированном виде).

Зная тепловую скорость V_{\parallel} молекул SF_6 , можно определить температуру поступательного движения (кинетическую энергию) молекул и, как следствие, температуру кластеров $(\text{CO}_2)_N$:

$$V_{\parallel} = \sqrt{\frac{2k_B T_{\text{SF}_6}}{m}}, \quad (7)$$

где m — масса молекулы SF_6 .

На рис. 5а показан экспериментальный времяпролетный спектр колебательно-возбужденных молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$ (квадраты) и несколько модельных времяпролетных спектров, соответствующих соотношению (6) с различными скоростными параметрами U и V_{\parallel} . Отметим, что экспериментально полученные времяпролетные сигналы, показанные на рис. 5а, представляют собой разность сигналов от колебательно-возбужденных лазерным импульсом в точке x_0 молекул SF_6 (аналогичных показанным на рис. 2в) и от невозбужденных молекул SF_6 (аналогичных показанным на рис. 2б). Расстояние от зоны возбуждения до детектора $x_d - x_0 = 40$ мм. Для сопоставления экспериментальных данных с модельными спектрами использовались следующие параметры для трех различных спектров: 1 — $U = 417$ м/с, $V_{\parallel} = 120$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 125$ К); 2 — $U = 428$ м/с, $V_{\parallel} = 110$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 107$ К); 3 — $U = 465$ м/с, $V_{\parallel} = 95$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 80$ К). Экспериментальные результаты наилучшим образом описываются модельным спектром 2. Таким образом, мы получаем $U = 430 \pm 20$ м/с, $V_{\parallel} = 110 \pm 10$ м/с и $T_{\text{SF}_6} = 105 \pm 15$ К. В предположении, что температура молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, равна температуре кластеров $(\text{CO}_2)_N$, мы имеем $T_{cl} = 105 \pm 15$ К.

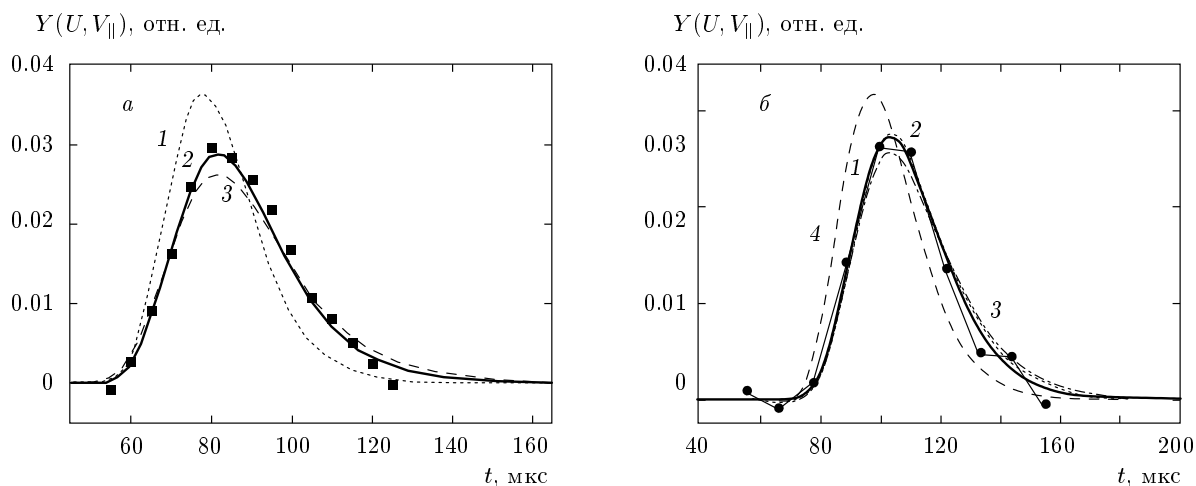


Рис. 5. Времяпролетные спектры колебательно-возбужденных молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке: спектры нормированы по площади *a* — $\theta = 2^\circ$, $x_d - x_0 = 40$ мм; *b* — $\theta = 3.5^\circ$, $x_d - x_0 = 84$ мм. Экспериментальные данные (квадраты, кружки) показаны вместе с результатами (кривые) модельных расчетов, выполненных на основе соотношения (6); $p_{\text{CO}_2} = 4.5$ атм, $p_{\text{SF}_6} = 2.25$ атм (другие детали приведены в тексте)

3.3. Факторы, влияющие на температуру кластеров и на результаты измерений

Рассмотрим теперь кратко на качественном уровне основные факторы, влияющие на температуру кластеров и наночастиц и на результаты измерений этого параметра в конкретных условиях эксперимента. Прежде всего следует отметить, что температура кластеров и наночастиц при числе мономеров $N \leq 200\text{--}300$ довольно сильно зависит от размера [7]. Температура кластеров уменьшается с уменьшением размера. Это связано с тем, что при росте кластеров их температура увеличивается за счет теплоты конденсации, которая аккумулируется в кластере. С другой стороны, сформировавшиеся в кластерном пучке большие (следовательно, более горячие) кластеры после прекращения процесса конденсации охлаждаются вследствие испарения (сублимации) мономеров с поверхности кластера [7].

Далее, в наших экспериментах мы имели дело не с кластерами определенного размера, а с интегральным распределением кластеров по размерам. Получаемые в сопловых источниках кластеры характеризуются логарифмически нормальным распределением [32, 37], при котором ширина распределения примерно равна среднему размеру кластеров. Поэтому наши измерения проводились с довольно широким распределением кластеров по размерам (вероятно, с числом частиц в диапазоне $N \approx 10\text{--}10^3$). При захвате единичных молекул SF_6 кластеры разного размера отклонялись на разные углы. Следовательно,

измеренное значение температуры кластеров зависит от угла θ , на который отклоняются кластеры (см. рис. 1). Чем больше угол θ , тем меньше измеренное значение температуры кластеров. Температура кластеров уменьшается также с увеличением расстояния от зоны захвата молекул кластерами до детектора. Это происходит из-за охлаждения кластеров благодаря сублимации [7]. Все эти факторы влияют на результаты измерений. Так, нами было установлено, что при увеличении угла θ (примерно от 2 до 3.5°) и расстояния $x_d - x_0$ от зоны возбуждения молекул до детектора от 40 до 84 мм измеренная нами температура сублимировавших молекул SF_6 , а следовательно, и кластеров $(\text{CO}_2)_N$ составляла $T_{cl} = 85 \pm 10$ К (рис. 5б). Модельные времяпролетные спектры на рис. 5б получены при следующих параметрах:

- 1 — $U = 436$ м/с, $V_{\parallel} = 95$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 79.3$ К);
- 2 — $U = 435$ м/с, $V_{\parallel} = 93$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 76$ К);
- 3 — $U = 430$ м/с, $V_{\parallel} = 100$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 87.9$ К);
- 4 — $U = 470$ м/с, $V_{\parallel} = 92$ м/с ($T_{\text{SF}_6} = 75$ К).

Отметим, что фрагментация кластеров (сублимация, или испарение мономеров) является наиболее эффективным каналом охлаждения горячих или возбужденных кластеров по сравнению с другими каналами релаксации энергии (испускание равновесного излучения, термоэлектронная эмиссия) [7]. Так, оценки показывают, что кластер $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N = 100$ при сублимации одной молекулы с поверхности кластера охлаждается на ве-

личину $\Delta T \approx 6.8$ К (теплоемкость CO_2 составляет 8.87 кал/моль·градус [36], энергия сублимации — 6.03 ккал/моль [36]), а при сублимации молекулы SF_6 — на $\Delta T \approx 6.2$ К. В то же время при захвате молекулы SF_6 из молекулярного пучка (энергия молекулы SF_6 в импульсном пучке составляет около 0.17 эВ [45]) температура кластера $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N = 100$ увеличивается на величину $\Delta T \approx 4.5$ К, а кластера с $N = 10$ — на $\Delta T \approx 45$ К. Поэтому при захвате молекул SF_6 из молекулярного пучка вероятность фрагментации небольших кластеров резко возрастает.

Оценим также влияние распределения самих кластеров $(\text{CO}_2)_N$ по скоростям в пучке на результаты измерений скорости молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, а следовательно, и на результаты определения температуры кластеров. Такие оценки можно сделать на основе соотношения между измеренным в эксперименте значением продольной компоненты тепловой скорости молекул (V_{\parallel}), реальным значением этой компоненты скорости ($V_{\parallel,real}$) и продольной компонентой тепловой скорости кластеров ($V_{\parallel,cl}$). Среднеквадратичные значения этих величин связаны соотношением

$$\langle V_{\parallel}^2 \rangle = \langle V_{\parallel,real}^2 \rangle + \langle V_{\parallel,cl}^2 \rangle. \quad (8)$$

Измеренная нами времяпролетным методом продольная компонента тепловой скорости кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в пучке составляла $V_{\parallel,cl} \approx 16$ м/с, что значительно меньше измеренной продольной компоненты скорости сублимировавших молекул SF_6 ($V_{\parallel} \approx 110$ м/с в случае рис. 5а и $V_{\parallel} \approx 95$ м/с в случае рис. 5б). Следовательно, можно сделать вывод, что рассматриваемый фактор практически не влиял на результаты измерений температуры кластеров.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что молекулы SF_6 , захваченные большими кластерами (наночастицами) $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию об их скорости и температуре. Изучены спектры многофотонного ИК-поглощения молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров. Показано, что эти спектры значительно уже спектров многофотонного поглощения SF_6 в газодинамически охлажденном молекулярном пучке, что указывает на более низкую колебательную температуру молекул, сублимирующих с поверхности кластеров ($T_{vib} < 150$ К), по сравнению с колебательной температурой молекул в ис-

ходном пучке. Описанный в работе метод захвата молекул кластерами с последующей их сублимацией с поверхности холодных кластеров позволяет получать колебательно-охлажденные до низких температур молекулы, которые необходимы для реализации высокоселективных процессов многофотонного ИК-возбуждения и изотопно-селективной диссоциации молекул (что представляет интерес для лазерного разделения изотопов тяжелых элементов), а также для ряда других атомно-молекулярных процессов.

Времяпролетным методом измерена скорость (кинетическая энергия) молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, и на основе этих измерений определена температура кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке, $T_{cl} = 105 \pm 15$ К. Этот результат находится в хорошем согласии с данными по температуре больших кластеров $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^3$), генерируемых в сопловых источниках без газа-носителя ($T_{cl} \approx 100$ – 120 К), которые получены методом дифракции электронов [12].

Полученный нами результат — довольно низкая колебательная температура молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке — показывает, что захваченные молекулы SF_6 за время нахождения на поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$ успевают приходить в полное температурное равновесие с кластерами. Поэтому они являются своего рода миниатюрными молекулярными термометрами, которые несут реальную информацию о температуре кластеров.

В заключение отметим, что если в рассматриваемом методе в качестве зондов-термометров использовать атомы гелия или неона (атомы вещества, характеризующегося очень низкой энергией испарения, или сублимации), а для измерения кинетической энергии испарившихся с поверхности кластеров атомов использовать времяпролетный метод, то, в принципе, можно определить температуру практически любых кластеров и наночастиц в пучке. В указанном случае из-за большого угла рассеяния сублимирующих с поверхности кластеров легких атомов проще измерять поперечную, а не продольную, составляющую их тепловой скорости.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Лохману за помощь в работе над рисунками. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16634, 07-02-00165, 09-02-00531).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, New York (2000).
2. А. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., *J. Phys. D* **30**, 709 (1997).
3. Б. М. Смирнов, *УФН* **173**, 609 (2003).
4. I. Yamada and N. Toyoda, *Nucl. Instr. Meth. B* **232**, 195 (2005).
5. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 121 (2006).
6. В. З. Кресин, Ю. Н. Овчинников, *УФН* **178**, 449 (2008).
7. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
8. Г. Н. Макаров, *УФН* **179**, 487 (2009).
9. R. Moro, S. Y. Yin, X. S. Xu, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086803 (2004).
10. X. S. Xu, S. Y. Yin, R. Moro et al., *Phys. Rev. B* **75**, 085429 (2007).
11. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**, 95 (1981).
12. G. Torchet, *Docteur es-Sciences Thesis*, Paris Univ., Paris (1978).
13. G. Torchet, M. F. de Feraudy, A. Boutin, and A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.* **105**, 3671 (1996).
14. S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin, E. A. Bondarenko et al., *J. Cryst. Growth.* **191**, 553 (1998).
15. F. Calvo, G. Torchet, and M. F. de Feraudy, *J. Chem. Phys.* **111**, 4650 (1999).
16. R. A. Rohlifing, *J. Chem. Phys.* **89**, 6103 (1988).
17. R. Mitzner and E. E. B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **103**, 2445 (1995).
18. U. Frenzel, U. Hammer, H. Westje, and D. Kreisle, *Z. Phys. D* **40**, 108 (1997).
19. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, А. А. Агарков, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 915 (1996).
20. N. Yamaguchi, Y. Sasajima, K. Terashima, and T. Yoshida, *Thin Solid Films* **345**, 34 (1999).
21. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 464 (2006).
22. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **130**, 804 (2006).
23. J. Gspann, in: *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, ed. by S. Datz, North-Holland, Amsterdam (1982), p. 79.
24. C. E. Klots, *Nature* **327**, 222 (1987).
25. C. E. Klots, *J. Phys. Chem.* **92**, 5864 (1988).
26. P. Brockhaus, K. Wong, K. Hansen et al., *Phys. Rev. A* **59**, 495 (1999).
27. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
28. G. Jundt, H. Vach, N. Chaabane et al., *Chem. Phys. Lett.* **370**, 504 (2003).
29. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, *Phys. Today* **54**(2), 31 (2001).
30. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).
31. C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 10090 (2001).
32. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 1155 (2006).
33. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 468 (2009).
34. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **484**, 14 (2009).
35. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *КЭ* **39**, 1054 (2009).
36. *Справочник химика*, т. 1, под ред. Б. П. Никольского, Госхимиздат, Ленинград (1963).
37. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993).
38. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191 (1995).
39. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
40. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *КЭ* **9**, 1668 (1982).
41. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
42. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
43. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **134**, 851 (2008).
44. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta A* **42**, 351 (1986).
45. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
46. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
47. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград (1945).
48. B. N. Eldridge and M. L. Yu, *Rev. Sci. Instrum.* **58**(6), 1014 (1987).