

# ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ КЛАСТЕРОВ Ar<sub>N</sub>, Kr<sub>N</sub> И (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub> ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ SF<sub>6</sub>

Г. Н. Макаров<sup>a,\*</sup>, А. Н. Петин<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Москва, Россия

<sup>b</sup> Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
142190, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2014 г.

Показано, что при столкновении колебательно-высоковозбужденных молекул SF<sub>6</sub> (с колебательной энергией  $E_{vib} \geq 0.5\text{--}2.0$  эВ) со слабосвязанными ван-дер-ваальсовыми кластерами Ar<sub>N</sub>, Kr<sub>N</sub> и (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub> ( $N \leq 30\text{--}40$  — число атомов в кластере) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках происходят захват молекул кластерами и последующая полная дезинтеграция кластеров и высвобождение захваченных молекул. Описан метод и приведены результаты исследований указанного процесса. Обсуждаются возможности применения метода для селективного допирования кластеров молекулами, лазерного разделения изотопов и селективной транспортировки молекул на поверхность.

DOI: 10.7868/S0044451014090053

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные и кластерные пучки [1–3] широко используются для изучения химических реакций, процессов адсорбции и десорбции, других элементарных физико-химических процессов на поверхности, а также для транспортировки атомов и молекул на поверхность с целью нанесения микро- и наноструктур, получения тонких пленок и новых материалов [1–13]. Пучки нейтральных и ионных кластеров разной энергии используются для обработки и структурирования поверхности [5, 6, 13–19]. Особый интерес в этом плане представляют процессы взаимодействия с поверхностью высокоэнергетических кластерных и ионных пучков [13–19]. Кластерные пучки используются также для исследования экстремальных процессов, индуцируемых при столкновении кластеров с поверхностью [13–15], изучения фотодиссоциации кластеров [20] и внутрикластерных реакций [21–23]. Возможность допирования кластеров молекулами (или атомами) за счет захвата моле-

кул кластерами из пересекающегося молекулярного пучка или при прохождении кластерного пучка через ячейку, содержащую молекулярный газ [24, 25], значительно расширяет область применения молекулярных и кластерных пучков. Например, это открывает большие возможности для спектроскопии и исследования самих кластеров [24–31], а также для изучения элементарных процессов, происходящих внутри или на поверхности кластеров [28, 30–32].

В работах [33–38] взаимодействие молекулярных и кластерных пучков было использовано для измерения температуры больших кластеров (наночастиц) CO<sub>2</sub> [33–36] и CF<sub>3</sub>I [37] в кластерных пучках, а также для исследования селективных процессов захвата молекул SF<sub>6</sub> кластерами Xe<sub>N</sub> [38]. Недавно в работе [39] нами было обнаружено, что захват кластерами Ar<sub>N</sub> колебательно-высоковозбужденных молекул SF<sub>6</sub> (с энергией  $E_{vib} \geq 0.5\text{--}2.0$  эВ) приводит к полной дезинтеграции кластеров размерами  $N \leq 30\text{--}40$  и высвобождению захваченных молекул. В данной работе подробно описан метод и приведены результаты более детального исследования указанного процесса с кластерами Ar<sub>N</sub>, а также с кластерами Kr<sub>N</sub> и (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub>.

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема установки показана на рис. 1. В экспериментах интенсивный импульсный кластерный пучок ( $Ar_N$ ,  $Kr_N$  или  $(N_2)_N$ ) пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком  $SF_6$ . В зоне пересечения (длина области взаимодействия кластерного пучка с молекулами составляла  $L \approx 2$  см) происходил захват молекул кластерами. При этом молекулы передавали кластерам импульс [30, 40–42], в результате чего кластеры отклонялись на угол, определяемый соотношением

$$\text{tg } \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (1)$$

где  $m_1, m_2$  и  $v_1, v_2$  — соответственно массы и скорости кластеров и молекул в пучках, а  $\alpha$  — угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ( $\alpha = 90^\circ$ ,  $m_2 \approx 146$  а. е. м.,  $v_1 \approx 580$  м/с и  $v_2 \approx 430$  м/с — измеренные нами скорости кластеров аргона и молекул  $SF_6$  в пучках) при захвате одиночных молекул  $SF_6$  кластеры  $Ar_N$  с числом частиц  $N = 15$  отклонялись на угол  $\theta \approx 10^\circ$ , а с  $N = 30$  — на угол  $\theta = 5^\circ$ . Кластеры криптона и азота размерами  $N = 15$  отклонялись соответственно на углы  $\theta \approx 4.8^\circ$  и  $\theta = 14^\circ$ .

При захвате молекул кластерами реализуется пуассоновское распределение для многократного захвата [28, 42]. Вероятность захвата, например, одним и тем же кластером  $k$  молекул  $SF_6$  дается вероятностью независимого захвата  $k$  молекул, которая определяется [42] распределением

$$I_k = k_{k0} \frac{(n\sigma L)^k}{k!} \exp(-n\sigma L), \quad (2)$$

где  $k_{k0}$  — амплитудный фактор,  $n$  — плотность числа частиц газа,  $\sigma$  — поперечное сечение захвата и  $L$  — длина области взаимодействия. В пределе сферических частиц поперечное сечение захвата определяется как

$$\sigma = \pi(r_{cl} + r_m)^2, \quad (3)$$

где  $r_{cl} = r_0 N^{1/3}$  — радиус кластера с числом атомов  $N$  ( $r_0$  — ван-дер-ваальсовый радиус отдельного атома кластера), а  $r_m$  — ван-дер-ваальсовый радиус молекулы. Если принять, что радиус атома аргона составляет  $r_0 = 1.92 \text{ \AA}$ , а радиус молекулы  $SF_6$  —  $r_m = 2.66 \text{ \AA}$  [43], то сечение захвата молекулы  $SF_6$ , например, кластером  $Ar_{50}$  будет составлять  $\sigma = 9.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Чтобы при прохождении кластера  $Ar_{50}$  через область взаимодействия ( $L \approx 2$  см) имел место захват хотя бы одной молекулы  $SF_6$ , необходимо, чтобы концентрация молекул в этой области составляла не менее  $n \approx 5.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (или эффективное давление было не менее  $1.5 \cdot 10^{-3}$  Торр). Такие условия были реализованы в наших экспериментах. Радиусы атома криптона и молекулы азота составляют соответственно  $1.98 \text{ \AA}$  и  $1.87 \text{ \AA}$  [43], а сечения захвата молекул  $SF_6$  кластерами  $Kr_{50}$  и  $(N_2)_{50}$ , согласно соотношению (3), равны соответственно  $9.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  и  $9.1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ .

Для получения кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа «токовая петля» [44] с диаметром отверстия  $0.75$  мм и длительностью импульса открывания около  $120$  мкс (по полувывсооте). С целью более эффективной генерации кластеров срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора  $18^\circ$ . Длина конуса  $32$  мм. Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от  $0.5$  до  $5.5$  атм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [45]. Размер кластеров зависел от давления газа над соплом. При давлениях газа над соплом  $\geq 4$  атм генерировались кластеры  $Ar_N$  со средним числом частиц  $N \geq 10^2$ . Однако из-за неоднородного распределения концентрации атомов в импульсных пучках и широкого распределения получаемых кластеров по размерам в пучке содержалось довольно много кластеров с размерами  $N \leq 50$ . В случае криптона при таких же давлениях газа над соплом генерировались кластеры большего размера, а в случае азота, наоборот, меньшего размера (с  $N \leq 10^2$ ) [45]. Отметим, что получаемые в молекулярных пучках большие кластеры аргона, крип-

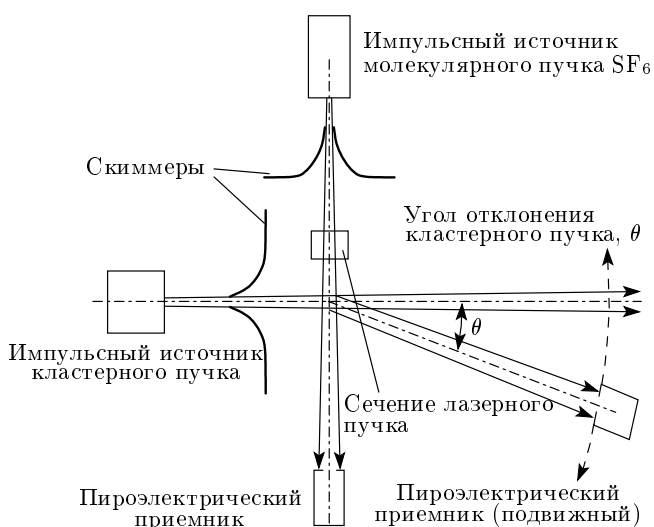


Рис. 1. Схема эксперимента

тона и азота ( $N \geq 50-100$ ) имеют твердую структуру [46, 47].

В качестве источника молекулярного пучка  $SF_6$  использовалось импульсное сопло типа «General Valve» с диаметром отверстия 0.8 мм. Срез сопла имел форму конуса с полным углом раствора  $20^\circ$ . Длина конуса 22 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла около 300 мкс по полувысоте. Давление газа над соплом изменялось от 0.5 до 2.5 атм. Для выделения кластерного и молекулярного пучков из импульсных струй, генерируемых с помощью указанных сопел, использовались конусные диафрагмы («скиммеры») с диаметрами входных отверстий соответственно 3 мм и 6 мм, которые располагались на расстояниях соответственно 30 мм и 26 мм от сопел. Детектирование молекулярного и кластерного пучков проводилось с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приемников (ПЭП), имеющих временное разрешение около 5–10 мкс и площадь активного элемента  $4 \times 4 \text{ мм}^2$  [48, 49]. Приемники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления приблизительно  $3 \cdot 10^{-6}$  Торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение молекул  $SF_6$  в пучке производилось интенсивным излучением импульсного  $CO_2$ -лазера. Энергия излучения в импульсе имела значение до 3 Дж, длительность импульса на полувысоте — около 100 нс. Лазером возбуждалось активное в ИК-области колебание  $\nu_3$  молекулы ( $948 \text{ см}^{-1}$  [50]). Процесс возбуждения молекул исследовался с помощью пироэлектрического метода детектирования поглощенной энергии [48, 49, 51, 52]. Сигнал, индуцированный на ПЭП молекулярным и кластерным пучками, усиливался (примерно в 100 раз) 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 импульсам.

Отметим, что в случае детектирования с помощью ПЭП молекулярных пучков, полная энергия молекул в которых  $E_{tot}$  удовлетворяет условию  $E_{tot} > k_B T_s$  ( $k_B T_s$  — энергия поверхности активного элемента приемника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ( $E_{tot} < k_B T_s$ ), а также кластерных пучков на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [45]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков объясняется тем, что при столк-

новении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Таким образом, атомы и кластеры аргона и других используемых нами газов индуцировали на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности [45] (рис. 2).

Молекулярный и кластерный пучки, а также возбуждающий молекулы  $SF_6$  импульсный  $CO_2$ -лазер были синхронизованы таким образом, что возбужденные молекулы взаимодействовали с кластерами, находящимися в передней части импульса кластерного пучка (рис. 2), где максимальная доля кластеров небольшого размера ( $c \leq 50$ ).

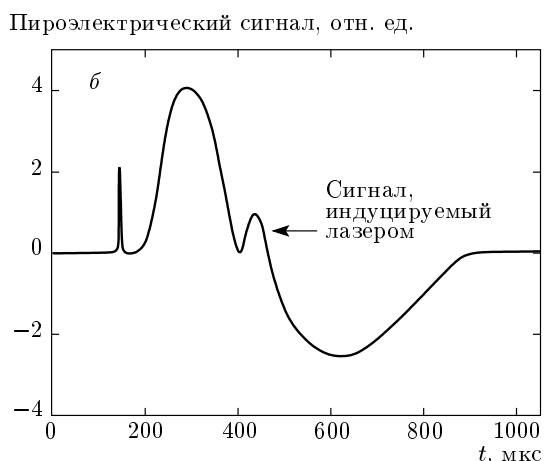
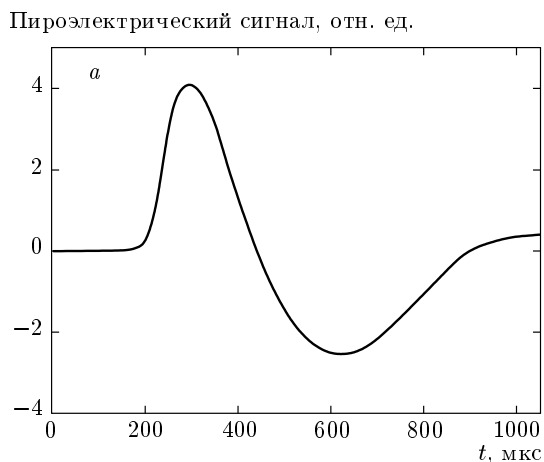
### 3. МЕТОД

Рассмотрим суть метода на примере захвата молекул  $SF_6$  кластерами  $Ar_N$ . При захвате молекулы кластером за время  $t \leq 10$  пс захваченная молекула передает энергию кластеру, в результате чего кластер нагревается. Нагретый кластер охлаждается из-за испарения атомов и захваченных молекул [36, 47]. Имеет место колебательная предиссоциация кластера. Если энергия связи  $E_b$  атомов в кластере мала, значительно меньше энергии связи захваченной молекулы с атомами кластера [ $E_b(Ar-Ar) < E_b(Ar-SF_6)$ ], то кластер будет охлаждаться преимущественно за счет испарения собственных атомов, а захваченные молекулы будут высвобождаться в последнюю очередь. Именно такой процесс был реализован в наших экспериментах в случае захвата молекул  $SF_6$  кластерами аргона, криптона и азота, характеризующимися сравнительно небольшими энергиями связи атомов в кластере (см. ниже).

В экспериментах измерялись зависимости поглощенной молекулами  $SF_6$  энергии  $E_{ab}$  от плотности энергии  $\Phi$  возбуждающего импульса  $CO_2$ -лазера,  $E_{ab}(\Phi)$ , до столкновения с кластерами  $Ar_N$ , а также зависимости от плотности энергии возбуждающего излучения остаточной после разрушения кластеров энергии молекул  $SF_6$ ,  $E_{res}(\Phi)$ . В общем случае

$$E_{res}(\nu, \Phi) = E_1 + E_{ab}(\nu, \Phi) - E_{cl.des}(N) - E_{cl.fr}, \quad (4)$$

где  $E_1$  — полная энергия (сумма кинетической, вращательной и колебательной энергий) молекулы  $SF_6$  до возбуждения лазером,  $E_{ab}(\nu, \Phi)$  — энергия, поглощенная молекулой из лазерного импульса,  $E_{cl.des}(N)$  — энергия, необходимая для дезинтеграции кластера  $Ar_N$ , и  $E_{cl.fr}$  — энергия образовавшихся фрагментов кластера.



**Рис. 2.** Сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом  $\theta \approx 10^\circ$ , кластерным пучком  $Ar_N$  с захваченными молекулами  $SF_6$  без колебательного возбуждения молекул до столкновения с кластерами (а) и в случае колебательного возбуждения молекул (б). При захвате колебательно-высоковозбужденных молекул  $SF_6$  кластерами  $Ar_N$  происходят полная дезинтеграция кластеров и высвобождение молекул. В результате они индуцируют положительный сигнал на детекторе. Первый пик — световая наводка от возбуждающей молекулы  $SF_6$  лазерного импульса. Молекулы возбуждались на частоте  $945.98\text{ см}^{-1}$  (линия 10Р(18) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 1.0\text{ Дж/см}^2$ . Давления газов  $Ar$  и  $SF_6$  над соплами составляют соответственно 4.3 атм и 1.75 атм. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, равно 211 мм

Удельная энергия сублимации атома аргона в макроскопическом веществе составляет  $E_{subl} = 0.080\text{ эВ}$ , а удельная энергия испарения при температуре кипения —  $E_{ev} = 0.068\text{ эВ}$  [53, 54]. В неболь-

ших кластерах аргона эти величины меньше приведенных значений для макроскопического вещества, поскольку энергия связи атомов в кластере уменьшается с уменьшением размера кластера [47, 55]. Так, например, в димере аргона энергия связи атомов составляет около 0.01 эВ [56]. С другой стороны, энергия испарения нескольких последних атомов аргона в кластере  $SF_6/Ar_N$  близка к энергии разрыва связи  $SF_6-Ar$ , которая составляет около 0.1 эВ [57]. Однако это не приводит к сильному увеличению суммарной энергии, необходимой для разрушения кластеров не очень малого размера (с  $N \approx 10-40$ ). Поэтому можно полагать, что энергия дезинтеграции кластера размера  $N$  удовлетворяет условию

$$E_{cl.des}(N) \leq N E_{cl.subl}(N), \quad (5)$$

где  $E_{cl.des}(N)$  — энергия сублимации атома аргона с поверхности кластера размера  $N$ . В то же время, с учетом сказанного выше, выполняется условие

$$E_{cl.subl}(N) \leq E_{subl} = 0.080\text{ эВ}. \quad (6)$$

Дезинтеграция кластера  $Ar_N$  возможна, когда полная энергия захваченной молекулы  $SF_6$  будет удовлетворять условию

$$E_{tot}(SF_6) = (E_1 + E_{ab}(v, \Phi)) \geq E_{cl.des}(N). \quad (7)$$

Таким образом, пока полная энергия захваченной молекулы  $SF_6$  меньше энергии дезинтеграции кластера  $Ar_N$ , энергия молекулы полностью уходит на дезинтеграцию кластера. Однако при этом кластер разрушается не полностью, кинетическая энергия фрагментов разрушающегося кластера мала (поскольку низка температура кластера), и поэтому положительный сигнал на детекторе не индуцируется. В случае же, когда поглощенная молекулами  $SF_6$  из лазерного поля энергия велика и выполняется условие

$$E_{tot}(SF_6) \gg E_{cl.des}(N), \quad (8)$$

будет иметь место полная дезинтеграция кластера аргона. Если при этом энергия  $E_2$  высвободившихся молекул  $SF_6$  превышает энергию поверхности активного элемента детектора ( $E_2 > k_B T_s \approx 0.025\text{ эВ}$ ), то на детекторе будет индуцироваться положительный сигнал [45]. Именно это и наблюдалось в наших экспериментах (рис. 2). При этом, поскольку поглощенная молекулами  $SF_6$  энергия зависит от частоты возбуждающего излучения лазера, для разных частот возбуждения (разных линий генерации лазера) сигнал с ПЭП начинал индуцироваться при разных плотностях энергии (рис. 3б).

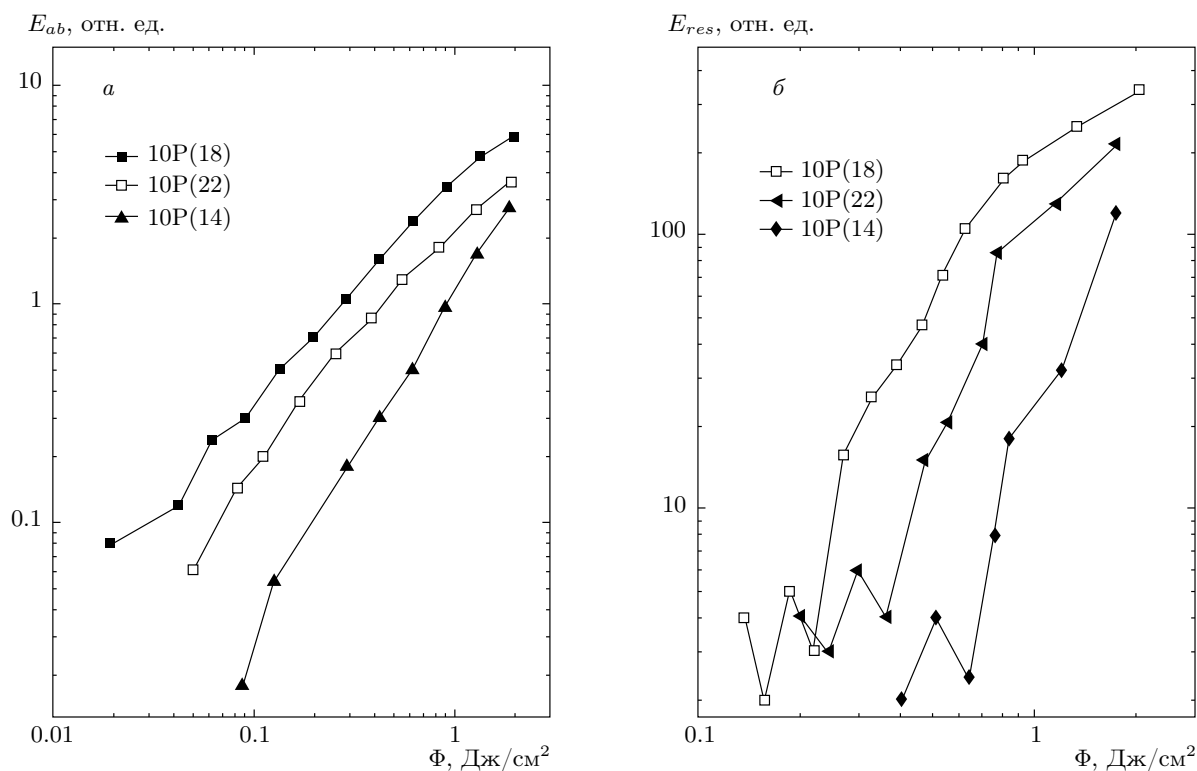
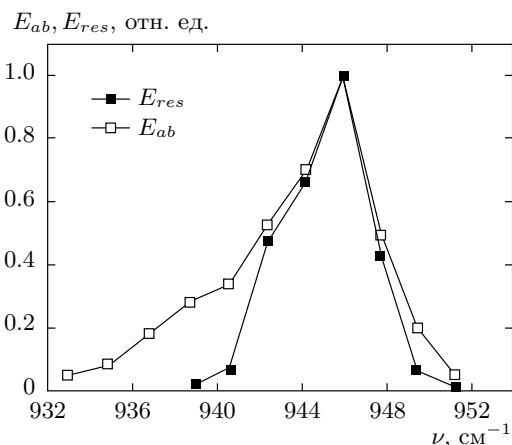


Рис. 3. Зависимости от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения  $\Phi$  поглощенной молекулами  $SF_6$  в пучке энергии  $E_{ab}$  (а) и остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах  $SF_6$   $E_{res}$  (б) для линий 10P(18), 10P(22) и 10P(14) генерации  $CO_2$ -лазера. Условия эксперимента такие же, как в случае рис. 2

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а приведены зависимости поглощенной молекулами  $SF_6$  в пучке энергии от плотности энергии возбуждающего излучения,  $E_{ab}(\Phi)$ , для ряда линий генерации  $CO_2$ -лазера, совпадающих с максимумом спектра инфракрасного (ИК) многофотонного поглощения (МФП)  $SF_6$  (линия 10P(18) —  $945.98 \text{ см}^{-1}$ ), а также с низкочастотным и высокочастотным крыльями спектра МФП (соответственно линии 10P(22) —  $942.38 \text{ см}^{-1}$  и 10P(14) —  $949.48 \text{ см}^{-1}$ ). Обратим внимание на сравнительно гладкий степенной характер приведенных зависимостей. Поглощенная молекулами  $SF_6$  энергия почти монотонно растет с увеличением плотности энергии возбуждения. Такой характер набора энергии молекулами наблюдался во многих ранних работах по многофотонному ИК-возбуждению  $SF_6$  (см., например, работы [48, 49, 51, 52] и ссылки в них). Совершенно другой характер имеют приведенные на рис. 3б для тех же линий излучения лазера зависимости  $E_{res}(\Phi)$ , полученные в экспериментах с кластерами  $Ar_N$ . При небольших плотностях энер-

гии возбуждения энергия  $E_{res}$  практически равна нулю для всех указанных линий, и лишь при плотностях энергии  $\Phi \geq 0.2 \text{ Дж/см}^2$  для линии 10P(18),  $\Phi \geq 0.4 \text{ Дж/см}^2$  для линии 10P(22) и  $\Phi \geq 0.7 \text{ Дж/см}^2$  для линии 10P(14)  $E_{res}$  очень резко увеличивается с ростом плотности энергии возбуждения. По существу, имеет место пороговый характер зависимости  $E_{res}(\Phi)$ . Такой характер зависимости  $E_{res}(\Phi)$  объясняется возникновением в кластерном пучке молекул  $SF_6$ , освободившихся в результате дезинтеграции кластеров. При плотностях энергии  $\Phi$ , превышающих указанные выше пороговые значения  $\Phi_{th}$ ,  $\Phi > \Phi_{th}$ , энергия освободившихся после разрушения кластеров молекул  $SF_6$  достаточна, чтобы индуцировать положительный сигнал на детекторе. Величина этого сигнала быстро растет с увеличением плотности энергии возбуждения, поскольку все большая доля поглощенной энергии остается в молекулах после разрушения кластеров. В рассматриваемом случае процесс испарения атомов в кластере с захваченной колебательно-возбужденной молекулой, по сути, можно рассматривать как процесс релаксации возбужденного



**Рис. 4.** Зависимости поглощенной молекулами  $\text{SF}_6$  в пучке энергии  $E_{ab}$  ( $\square$ ) и остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах  $\text{SF}_6$   $E_{res}$  ( $\blacksquare$ ) от частоты. Плотности энергии возбуждающей молекулы  $\text{SF}_6$  излучения  $\text{CO}_2$ -лазера составляют  $1.1 \text{ Дж/см}^2$  для зависимости  $E_{ab}(\nu)$  и  $1.0 \text{ Дж/см}^2$  для зависимости  $E_{res}(\nu)$ . Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис. 2

состояния  $\text{SF}_6$ . Процесс релаксации энергии заканчивается, когда кластер полностью разрушается и в результате исчезает канал релаксации энергии. Поэтому при небольших («надпороговых») плотностях энергии возбуждения молекулы  $\text{SF}_6$ , освободившиеся после дезинтеграции кластеров, имеют очень низкие поступательную и внутреннюю (колебательную и вращательную) энергии.

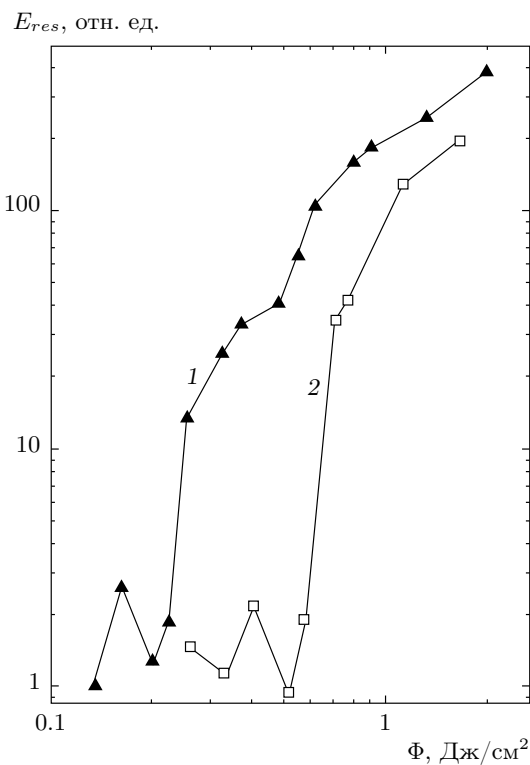
Из полученных результатов следует, что ширина спектральной зависимости  $E_{res}(\nu)$  при фиксированной плотности энергии возбуждения молекул  $\text{SF}_6$  будет значительно меньше ширины спектральной зависимости  $E_{ab}(\nu)$ , поскольку на крыльях спектра МФП  $\text{SF}_6$  поглощенная энергия мала и ее недостаточно для дезинтеграции кластеров (рис. 4). Ширина зависимости  $E_{res}(\nu)$  резко уменьшается с уменьшением плотности энергии возбуждения. Так, например, при  $\Phi \approx 0.5 \text{ Дж/см}^2$  измеренная нами ширина спектральной зависимости  $E_{ab}(\nu)$  составляла (на полувысоте) около  $6 \text{ см}^{-1}$ , а ширина спектральной зависимости  $E_{res}(\nu)$  — менее  $4 \text{ см}^{-1}$ .

На основе полученных результатов и известных в литературе данных по многофотонному ИК-поглощению молекул  $\text{SF}_6$  в пучке можно оценить размер кластеров, которые разрушались при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами. Так, например, при возбуждении молекул  $\text{SF}_6$  на линии 10P(16) лазера ( $947.74 \text{ см}^{-1}$ )

при плотности энергии  $\Phi \approx 0.6 \text{ Дж/см}^2$  (при которой молекулы высвобождаются после разрушения кластеров и начинает индуцироваться сигнал на детекторе) молекулами поглощалось в среднем по 5–6 квантов излучения лазера, т.е. примерно по 0.6–0.7 эВ [48, 49, 51, 52]. Некоторые молекулы поглощали больше этой величины. Кроме того, охлажденные в пучке молекулы  $\text{SF}_6$  имели кинетическую энергию около 0.16 эВ [30, 51]. Следовательно, суммарная энергия одиночной молекулы до столкновения с кластером аргона составляла 0.76–0.86 эВ. Захват колебательно-возбужденной молекулы  $\text{SF}_6$  с энергией около 0.8–0.9 эВ может привести к полному разрушению кластера аргона с числом атомов  $N \leq 12$ , а с учетом соотношений (5) и (6) это возможно и до  $N \approx 20$ . Если же из пересекающего молекулярного пучка кластерами захватывались по две возбужденные молекулы (что весьма вероятно, поскольку нами использовался довольно интенсивный молекулярный пучок), то имело место разрушение кластеров размерами вплоть до  $N \sim 30$ –40. В большинстве наших экспериментов, вероятно, реализовывались условия захвата кластерами преимущественно более одной молекулы  $\text{SF}_6$ , поскольку угол отклонения кластерного пучка ( $\theta \approx 10^\circ$ ) соответствовал именно случаю захвата кластерами аргона с  $N \approx 30$  двух молекул  $\text{SF}_6$ .

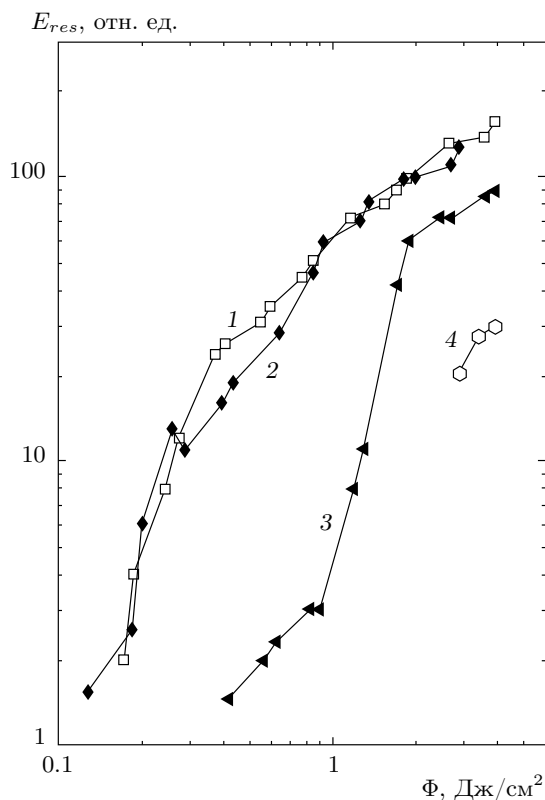
Чтобы проверить это, нами были выполнены эксперименты с молекулярным пучком  $\text{SF}_6$  меньшей интенсивности, когда вероятность захвата кластером нескольких молекул мала. Это должно было привести к увеличению пороговой плотности энергии,  $\Phi_{th}$ , необходимой для дезинтеграции кластера. Полученные результаты при двух разных давлениях газа  $\text{SF}_6$  над соплом (1.75 атм и 1.1 атм) приведены на рис. 5 для случая возбуждения  $\text{SF}_6$  на линии 10P(18) лазера. Видно, что уменьшение интенсивности пучка  $\text{SF}_6$  (давления газа над соплом примерно в 1.6 раза) приводит к существенному увеличению плотности энергии, при которой происходит дезинтеграция кластеров и начинает индуцироваться положительный сигнал на детекторе. Этот результат подтверждает сделанное нами предположение о захвате кластерами более одной молекулы  $\text{SF}_6$  в первом случае.

Зависимости  $E_{res}(\Phi)$ , аналогичные полученным с кластерами аргона зависимостям, наблюдались нами также при взаимодействии колебательно-возбужденных молекул  $\text{SF}_6$  с ван-дер-ваальсовыми кластерами  $(\text{N}_2)_N$  и  $\text{Kr}_N$ , имеющими также небольшую энергию связи молекул и атомов в класте-



**Рис. 5.** Зависимости остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах  $SF_6$  от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения,  $E_{res}(\Phi)$ , для линии генерации лазера 10P(18) при двух различных давлениях  $SF_6$  над соплом: 1.75 атм (1) и 1.1 атм (2). Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис. 2

рах. Удельные энергии сублимации частиц с поверхности макроскопических веществ  $N_2$  и  $Kr$  приблизительно составляют соответственно 0.07 эВ и 0.116 эВ [53,54]. На рис. 6 приведены зависимости  $E_{res}(\Phi)$ , полученные в экспериментах по дезинтеграции кластеров  $Ar_N$ ,  $Kr_N$  и  $(N_2)_N$  колебательно-возбужденными молекулами  $SF_6$ . Приведены также результаты измерений  $E_{res}(\Phi)$ , полученные с кластерами  $Xe_N$ , характеризующимися значительно большей энергией связи атомов в кластере (энергия сублимации частиц приблизительно равна 0.164 эВ [53,54]). Молекулы возбуждались на частоте  $945.98 \text{ см}^{-1}$  (линия 10P(18) лазера), совпадающей с максимумом спектра ИК МФП  $SF_6$ . На рис. 6 видно, что в случае кластеров  $Ar_N$  и  $(N_2)_N$ , характеризующихся примерно одинаковой энергией связи атомов (молекул) в кластерах, зависимости  $E_{res}(\Phi)$  практически совпадают. В то же время данные рис. 6 показывают также, что чем больше



**Рис. 6.** Зависимости остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах  $SF_6$  от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения,  $E_{res}(\Phi)$ , для линии генерации лазера 10P(18) в случае использования кластерных пучков азота (1), аргона (2) и криптона (3). Для сравнения показан также результат, полученный с кластерным пучком ксенона (4). Давления газов над соплами следующие:  $SF_6$  — 2.4 атм,  $N_2$  и  $Ar$  — 5.5 атм,  $Kr$  — 2 атм,  $Xe$  — 1 атм. Кластеры криптона и ксенона генерировались при сравнительно меньших давлениях газа над соплом, чем кластеры аргона и азота [45]

энергия связи атомов (молекул) в кластерах, тем при большей энергии сталкивающихся с ними молекул  $SF_6$  начинается их фрагментация. Приведенные на рис. 6 результаты подтверждают, на наш взгляд, общий характер дезинтеграции слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров при столкновении с колебательно-высоковозбужденными молекулами.

Оценим на примере кластеров  $Ar_{40}$  время испарения отдельного атома кластера при столкновении с молекулой  $SF_6$  с колебательной энергией  $E_{vib} = 1$  эВ. Время жизни  $\tau$  атома аргона на поверхности кластера зависит от энергии сублимации (парообразования) аргона и температуры кластера, и его можно оценить [33, 47] из соотношения

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_{ev}/k_B T_{cl}), \quad (9)$$

где  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с [47] — период колебания атома на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи,  $\Delta E_{ev}$  — теплота сублимации или парообразования на молекулу,  $T_{cl}$  — температура кластера и  $k_B$  — постоянная Больцмана. Теплота сублимации аргона равна  $E_{ev} = 1.6$  ккал/моль, а теплоемкость — 5.5 кал/моль·град [53, 54]. Начальная температура кластеров аргона в пучке составляет  $T_{cl} = 37 \pm 5$  К [46, 47]. После столкновения с возбужденной молекулой SF<sub>6</sub>, имеющей колебательную энергию  $E_{vib} = 1$  эВ (полная энергия молекулы при этом составляет около 1.16 эВ, поскольку 0.16 эВ — это кинетическая энергия молекул в пучке [30, 51]), температура кластеров Ar<sub>40</sub> увеличивается на 46 К и температура комплекса Ar<sub>40</sub>/SF<sub>6</sub> становится равной примерно 83 К. Сделанные нами оценки на основе приведенных выше параметров, входящих в соотношение (9), показывают, что время жизни  $\tau$  атома аргона на поверхности комплекса Ar<sub>40</sub>/SF<sub>6</sub> при указанной температуре составляет около  $1.5 \cdot 10^{-9}$  с. Кластеры меньшего размера нагреваются до более высокой температуры, и атомы с их поверхности испаряются еще быстрее.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при столкновении колебательно-высоковозбужденных интенсивным лазерным ИК-излучением молекул SF<sub>6</sub> (с колебательной энергией  $E_{vib} \geq 0.5\text{--}2$  Дж/см<sup>2</sup>) с кластерами Ar<sub>N</sub>, Kr<sub>N</sub> и (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub> ( $N \leq 30\text{--}40$ ) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках происходят захват молекул кластерами и последующая полная дезинтеграция кластеров и высвобождение захваченных молекул. При небольших энергиях возбуждения освободившиеся молекулы имеют очень низкие кинетическую и внутреннюю энергии. Поэтому описанный процесс можно использовать для получения сильно «охлажденных» молекул.

Захваченные кластерами невозбужденные молекулы SF<sub>6</sub> приводят к испарению нескольких атомов с поверхности указанных кластеров (за счет передачи кластерам кинетической энергии) и уносятся кластерным пучком, в то время как освободившиеся после разрушения кластеров молекулы SF<sub>6</sub> в лабораторной системе координат имеют, по сравнению с кластерным пучком, более широкую диаграмму направленности. Это связано с довольно большим числом процессов отдачи, испытываемых кластером при испарении атомов. Поэтому описанный метод можно использовать для селективного допирования

кластеров молекулами, лазерного разделения молекул по компонентному или изотопному составам, а также для селективной транспортировки молекул на поверхность.

Недостатком предложенного метода в плане реализации высокой селективности захвата молекул кластерами является принципиальная сложность возбуждать все молекулы в пучке [38], т. е. сложность реализовать условия, когда доля возбужденных молекул сопоставима с единицей не только в облучаемом лазером объеме импульсного молекулярного пучка, а во всем «сгустке» пучка. Возбудить все молекулы в «сгустке» импульсного пучка можно лишь при использовании очень коротких импульсных молекулярных пучков (длительностью  $\leq 20$  мкс по полувысоте, когда протяженность молекулярного «сгустка» в пространстве составляет  $\leq 1$  см) и высоких плотностей энергии для их возбуждения. Такие условия были реализованы нами, например, в работах [58, 59].

Авторы выражают благодарность В. Н. Лохману за полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00401).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992).
2. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, New York (2000).
3. A. W. Castleman and K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
4. C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
5. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
6. C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001).
7. S. Atrill and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **108**, 1924 (1998).
8. J. M. Mestdagh, M. Berdahl, N. Auby et al., *Europ. Phys. J. D* **4**, 291 (1998).
9. L. B. F. Juurlink, R. R. Smith, and A. L. Utz, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3327 (2000).
10. J. F. Weaver, A. F. Carlsson, and R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **50**, 107 (2003).



11. R. R. Smith, D. R. Killelea, D. F. DelSesto, and A. L. Utz, *Science* **304**, 992 (2004).
12. A. M. Wodtke, H. Yuhui, and D. J. Auerbach, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 326 (2005).
13. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 121 (2006).
14. V. N. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell, and K. H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 347 (2011).
15. W. Christen and U. Even, *J. Phys. Chem.* **102**, 9420 (1998).
16. K. Nordlund, T. T. Jaervi, R. Meinander, and J. Samela, *Appl. Phys. A — Mat. Phys. Process.* **91**, 561 (2008).
17. K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi, and P. Milani, *J. Phys. D — Appl. Phys.* **39**, R439 (2006).
18. N. Toyoda and I. Yamada, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 1471 (2008).
19. R. E. Palmer, S. Pratontep, and H. G. Doyen, *Nature Mater.* **2**, 443 (2003).
20. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
21. K. V. Vidma, A. V. Baklanov, E. B. Khvorostov et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 204301 (2005).
22. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок и др., *ЖЭТФ* **139**, 5 (2011).
23. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман и др., *ЖЭТФ* **142**, 644 (2012).
24. T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **83**, 4958 (1985).
25. S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **102**, 2302 (1995).
26. K. K. Lehmann and G. Scoles, *Science* **279**, 2065 (1998).
27. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, *Phys. Today* **54**(2), 31 (2001).
28. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).
29. J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
30. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 1155 (2006).
31. J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gee, O. Sublemontier, and J. P. Visticot, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**(2), 215 (1997).
32. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **97**, 800 (2013).
33. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 712 (2009).
34. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **484**(1–3), 14 (2009).
35. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **137**, 646 (2010).
36. Г. Н. Макаров, *УФН* **181**, 3655 (2011).
37. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Laser Phys.* **21**, 120 (2011).
38. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 123 (2011).
39. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 82 (2013).
40. J. Gspann, in: *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, ed. by S. Datz, North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1982), p. 79.
41. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993).
42. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191 (1995).
43. И. Н. Бекман, *Мембраны в медицине. Курс лекций, лекция 5*, [profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf](http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf).
44. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 595 (1978).
45. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **134**, 851 (2008).
46. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**(1–3), 95 (1981).
47. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
48. V. M. Apatin and G. N. Makarov, *Appl. Phys. B* **28**, 367 (1982).
49. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
50. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta A* **42**, 351 (1986).
51. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
52. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
53. *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> Edition, ed. by D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton (1993–1994).
54. Б. М. Смирнов, *УФН* **171**, 1291 (2001).
55. S. A. Chin and E. Krotschek, *Phys. Rev. B* **52**, 10405 (1995).
56. A. Gross and R. D. Levinne, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9567 (2003).
57. J. F. Winkel, C. A. Woodward, A. B. Jones, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **103**, 5177 (1995).
58. G. N. Makarov, D. E. Malinovsky, and D. D. Ogurok, *Laser Chem.* **17**(4), 205 (1998).
59. Г. Н. Макаров, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *ЖТФ* **69**(1), 35 (1999).