Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 8, с. 468 – 472 © 2009 г. 25 апреля

Детектирование молекул SF_6, сублимирующих с поверхности наночастиц $(CO_2)_N$ в кластерном пучке, методом ИК многофотонного возбуждения

Г. Н. Макаров[1)+], *А. Н. Петин*[+*]

[+] *Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

[*] *Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

Обнаружено, что молекулы SF_6, захваченные большими ван-дер-ваальсовыми кластерами (наночастицами) $(CO_2)_N$ ($N \geq 10^2$ – число мономеров в кластере) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре (внутренней энергии) кластеров. Выполнены эксперименты по детектированию указанных молекул с помощью пироэлектрического приемника и метода инфракрасного (ИК) многофотонного возбуждения. Получены спектры многофотонного поглощения (МФП) молекул, сублимировавших с поверхности кластеров. На основе этих спектров и их сопоставления со спектрами ИК МФП SF_6 в исходном молекулярном пучке сделаны оценки температуры наночастиц $(CO_2)_N$ в кластерном пучке.

PACS: 33.80.−b, 36.40.−c, 37.20.+j, 42.62.Fi, 81.07.−b

1. В настоящее время много исследований проводится с кластерами и наночастицами [1 – 7]. Отметим, что кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты. Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких пленок, получения новых материалов и обработки поверхности [1 – 5]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы привлекают в последнее время большой интерес также в связи с их использование в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [6,8,9]. 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 ссылки). 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 измерения температуры кластеров и наночастиц [7]. Среди них – метод дифракции электронов, детектирование равновесного излучения от возбужденных или нагретых кластеров, измерение температуры подложки, на которой адсорбированы кластеры, определение температуры кластеров, получаемых в сопловых источниках без газа-носителя, на основе термодинамических параметров вещества, из которого состоят кластеры, измерение температуры возбужденных и фрагментирующих кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов. Особое место занимает уникальный и прецизионный метод измерения температуры кластеров (нанокапелек) сверхтекучего гелия ^{4}He по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения внедренных в них молекул [7, 10, 11].

В данной работе нами представлены результаты, которые показывают, что для измерения температуры кластеров и наночастиц можно использовать метод, в котором в качестве зонда-термометра используются молекулы (либо атомы). Молекула захватывается кластером, а после термализации с ним сублимирует (испаряется) с поверхности кластера, не-

[1)] e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ся 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 [12–14]. 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 от кластера с большей вероятностью будут сублимировать захваченные молекулы, а не молекулы (атомы) самого кластера. Указанное 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 [15]) меньше теплоты сублимации CO_2 (6.03 ккал/моль [15]). Вероятность сублимации (испарения) молекул с поверхности кластера увеличивается при захвате молекул из-за того, что энергия захваченной молекулы передается кластеру, в результате чего его температура повышается [10, 11, 16, 17].

Для определения температуры кластеров в рассматриваемом методе необходимо измерить либо кинетическую, 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 ИК многофотонного поглощения молекул [18–20]. Именно на основе спектров ИК многофотонного поглощения (МФП) молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, нами были сделаны оценки температуры кластеров в данной работе.

2. Суть метода поясняет рис.1. В экспериментах интенсивный импульсный кластерный пучок $(CO_2)_N$ пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6. В зоне пересечения

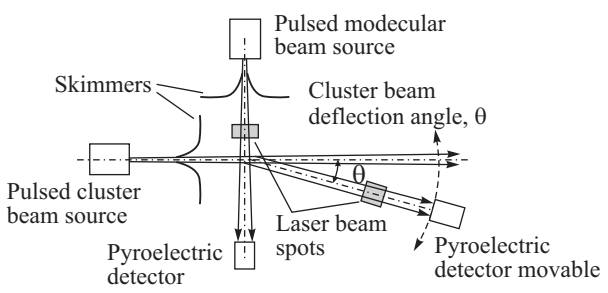

Рис.1. Схема эксперимента

кластерного пучка с молекулярным пучком происходил захват молекул SF_6 кластерами $(CO_2)_N$. При этом молекулы передавали кластерам момент импульса [16, 17, 21], в результате чего кластеры отклонялись на определенный угол. В экспериментах на основе времяпролетных измерений нами проводилась диагностика кластерного и молекулярного пучков. Для получения кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа токовая петля [22]. Диаметр отверстия 0.75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло $\approx 100-120$ мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от ≈ 0.5 до 4.5 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26°. Длина конуса 30 мм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [23]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры $(CO_2)_N$ с числом частиц $N \geq 10^2-10^3$. Отметим здесь, что большие кластеры $(CO_2)_N$ имеют твердую структуру [7, 24].

Для получения молекулярного пучка SF_6 использовалось импульсное сопло (электромагнитный клапан) типа "General Valve" с диаметром отверстия 0.8 мм. Длительность импульса открывания сопла была 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 и 6 мм, которые располагались на расстояниях соответственно 30 и 26 мм от сопел. Детектирование молекулярного и кластерного пучков производилось с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приемников (ПЭП), имеющих временное разрешение около 5–10 мкс. 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 $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение молекул SF_6 осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным ($\geq 10^6-10^7$ Вт/см^2) излучением импульсного CO_2-лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж, длительность импульса по полувысоте – около 100 нс. Возбуждалось активное в ИК области колебание ν_3 молекулы (948 см$^{-1}$ [25]). Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под прямым углом на рас-

стоянии 75 мм от среза сопла (рис.1). При исследовании ИК многофотонного поглощения молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, молекулы возбуждались на расстоянии 23 мм от зоны пересечения кластерного пучка с молекулярным пучком. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли $\approx 10 \cdot 10\,\text{мм}^2$. Для исследования ИК многофотонного поглощения SF_6 в молекулярном пучке, а также молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров, использовался пироэлектрический метод детектирования поглощенной энергии [18–20, 26]. Сигнал, индуцированный на ПЭП кластерным пучком и сублимировавшими молекулами, усиливался ($\times 100$) 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 импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул (рис.1) определяется [16, 17] соотношением

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sin\alpha}{m_1\nu_1/m_2\nu_2 + \cos\alpha}, \qquad (1)$$

где m_1, m_2 и ν_1, ν_2 – соответственно массы и скорости кластеров и молекул, а α – угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $\nu_1 \approx 470$ м/с и $\nu_2 \approx 450$ м/с – измеренные нами скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры $(CO_2)_N$ 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 $(CO_2)_N$, 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. рис.2a,b).

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера $(CO_2)_N$ зависит от энергии сублимации (парообразования) SF_6 и температуры кластера $(CO_2)_N$ и его можно оценить из выражения [27]

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_{e\nu}/k_B T_{cl}), \qquad (2)$$

где τ_0 – время колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи,

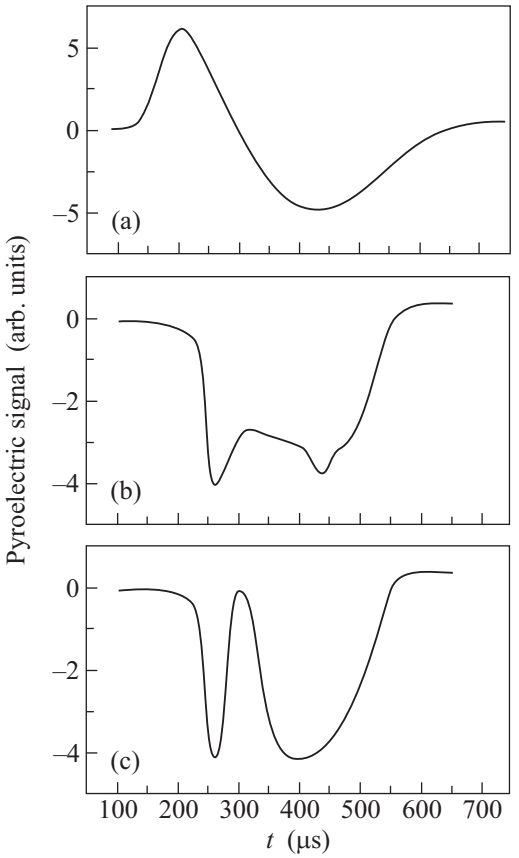

Рис.2. Сигналы, индуцированные на ПЭП кластерным пучком $(CO_2)_N$ в отсутствии молекулярного пучка (a), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без возбуждения (b), а также кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 при их колебательном возбуждении интенсивным импульсом CO_2-лазера (c). Давление газов над соплами: CO_2 – 4.5 атм, SF_6 – 2.25 атм. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, – 200 мм

$\Delta E_{e\nu}$ – теплота сублимации или парообразования на молекулу, T_{cl} – температура кластера $(CO_2)_N$ и k_B – постоянная Больцмана. Сделанные нами оценки на основе существующих в литературе данных для приведенных в соотношении (2) параметров ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [7], теплота сублимации $E_{e\nu} = 5.46$ ккал/моль [15], $T_{cl} = 100{-}120$ K [7, 24]) показывают, что время τ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен микросекунд.

Отметим теперь, что поскольку детектирование молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП основано на измерении энергии пучка и приемник работает при комнатной температуре, то в случае детектирования молекулярных пучков, энергия молекул в которых E_b удовлетворяет условию $E_b >$

$> k_BT_s$ (k_BT_s – энергия поверхности активного элемента приемника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_b < k_BT_s$), а также кластерных пучков, на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [23]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Особенности детектирования молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП подробно описаны в работе [23]. Таким образом, молекулы и кластеры индуцировали на ПЭП 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. На рис.2 показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \geq 2°$, кластерным пучком $(CO_2)_N$ в отсутствии молекулярного пучка (a), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без предварительного возбуждения (b), а также кластерным пучком и сублимировавшими молекулами SF_6 при их возбуждении импульсом CO_2-лазера (c). Прежде всего, из рис.2a видно, что молекулы и кластеры индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как это установлено в работе [23]. "Молекулярная составляющая" пучка CO_2 (положительный сигнал) полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF_6 (рис.2b,c) из-за того, что молекулы и малые кластеры $(CO_2)_N$ отклоняются на большие углы. На рис.2b видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров $(CO_2)_N$ 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.2c). Дополнительный сигнал, индуцированный на ПЭП за счет возбуждения молекул, является мерой поглощенной молекулами энергии из поля лазерного импульса [18, 20, 26]. Поэтому, измеряя величину этого сигнала в зависимости от частоты и плотности энергии возбуждающего импульса, можно получить спектральные и энергетические характеристики ИК многофотонного поглощения молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$. На основе этих характеристик и их сопоставления с таковыми для молекул SF_6 в исходном молекулярном пучке можно судить о температуре кластеров $(CO_2)_N$.

На рис.3 приведены спектральные зависимости ИК многофотонного поглощения (спектры МФП) молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$ (спектр *1*), и молекул SF_6 в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке (спектр *2*). Наблюдается существенная разница между этими спектрами, которая состоит в том, что спектр рассеянных от кластеров молекул SF_6 существенно заужен с низкочастотной стороны. Как установлено в работах [18, 19], подавление низкочастотного крыла спектра МФП 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 в работах [18–20] нами было показано, что колебательная температура молекул SF_6 в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном пучке составляет $T_{\rm vib} \leq 150$–160 K, а вращательная – $T_{\rm rot} \leq 40$ K. Поэтому из сравнения спектров, приведенных на рис.3, можно сделать вывод, что молекулы SF_6, сублимировавшие с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, имеют колебательную температуру $T_{\rm vib} < 150$ K. Следова-

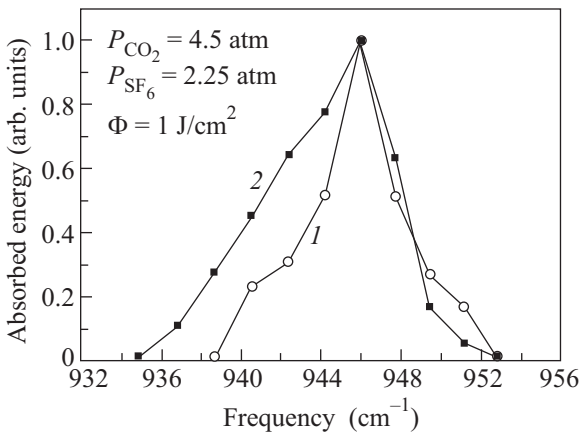

Рис.3. Спектры ИК многофотонного поглощения молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$ (*1*), и в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке (*2*). Плотность энергии возбуждающего излучения – 1 Дж/см^2. Давление SF_6 над соплом 2.25 атм в обоих случаях. Расстояние от сопла до детектора кластерного пучка – 212 мм, а от зоны пересечения пучков до детектора – 119 мм (для спектра *1*). Расстояние от сопла до приемника 90 мм (для спектра *2*). Для сравнения спектры нормированы в максимумах

тельно, температура наночастиц $(CO_2)_N$ в кластерном пучке составляет $T_{cl} < 150\,\mathrm{K}$.

Полученный нами результат (довольно низкая колебательная температура молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров, по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке) показывает также, что за время нахождения на поверхности наночастиц $(CO_2)_N$ захваченные молекулы SF_6, вероятно, успевают прийти в полное температурное равновесие с кластерами. Поэтому они являются своего рода миниатюрными молекулярными термометрами, которые несут реальную информацию о температуре наночастиц.

Таким образом, в работе установлено, что молекулы SF_6, захваченные кластерами $(CO_2)_N$ в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию об их скорости и температуре. Осуществлено детектирование указанных молекул с помощью пироэлектрического приемника и метода ИК многофотонного возбуждения молекул. Получены спектры ИК МФП молекул SF_6, сублимировавших с поверхности кластеров. Показано, что эти спектры значительно у́же спектров МФП SF_6 в газодинамически охлажденном молекулярном пучке, что указывает на более низкую колебательную температуру молекул, сублимировавших с поверхности кластеров ($T_{\mathrm{vib}} < 150\,\mathrm{K}$), по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке. Этот результат находится в хорошем согласии с данными о температуре больших ван-дер-ваальсовых кластеров $(CO_2)_N$ $(N \geq 10^3)$, генерируемых в сопловых источниках без газа-носителя ($T_{cl} \approx 100-120\,\mathrm{K}$), которые получены методом дифракции электронов [24].

Возможность детектирования молекул (атомов), захваченных кластерами и затем сублимирующих (испаряющихся) с их поверхности, может стать основой нового метода измерения температуры кластеров и наночастиц.

Авторы выражают благодарность В.Н. Лохману за помощь в работе над рисунками. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 06-02-16634, # 07-02-00165 и # 09-02-00531.

1. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, New York, 2000.
2. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **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. R. Moro, S. Y. Yin, X. S. Xu, and W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **93**, 086803 (2004).
9. X. S. Xu, S. Y. Yin, R. Moro et al., Phys. Rev. B **75**, 085429 (2007).
10. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, Phys. Today **54**(2), 31 (2001).
11. Г. Н. Макаров, УФН **174**, 225 (2004).
12. C. E. Klots, Nature **327**, 222 (1987).
13. C. E. Klots, J. Phys. Chem. **92**, 5864 (1988).
14. P. Brockhaus, K. Wong, K. Hansen et al., Phys. Rev. A **59**, 495 (1999).
15. *Справочник химика*, том 1, Гл. ред. Б. П. Никольский, Госхимиздат, Ленинград, 1963.
16. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, Chem. Phys. Lett. **206**, 381 (1993).
17. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **102**, 8191 (1995).
18. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, ЖЭТФ **84**, 15 (1983).
19. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Квантовая электроника **9**, 1668 (1982).
20. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, Appl. Phys. B **29**, 273 (1982).
21. J. Gspann, Z. Phys. B **98**, 405 (1995).
22. W. R. Gentry and C. F. Giese, Rev. Sci. Instrum. **49**, 595 (1978).
23. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **134**, 851 (2008).
24. G. Torchet, *Docteur es-Sciences Thesis*, Paris Univ., Paris, 1978.
25. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta A **42**, 351 (1986).
26. Г. Н. Макаров, УФН **175**, 41 (2005).
27. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, М.-Л.: 1945.