Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 3, с. 123 – 128 © 2011 г. 10 февраля

Лазерное управление процессом захвата молекул-хромофоров нанокластерами благородных газов в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках

Г. Н. Макаров[1)+], *А. Н. Петин*[+*]

[+]*Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

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

Поступила в редакцию 15 декабря 2010 г.

Предложен метод и приведены результаты исследований управляемого с помощью интенсивного ИК лазерного излучения процесса захвата молекул-хромофоров (на примере SF_6) холодными нанокластерами благородных газов (Xe_N, $N \geq 10^2 - 10^3$ – число атомов в кластере) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках. Метод основан на селективном колебательном возбуждении молекул интенсивным ИК лазерным импульсом до их захвата кластерами, что приводит к существенному увеличению вероятности их десорбции с поверхности кластеров по сравнению с невозбужденными молекулами. Обсуждается возможность использования предложенного метода для селективного допирования кластеров молекулами, лазерного разделения изотопов и селективной транспортировки молекул на поверхность.

1. В настоящее время молекулярные и кластерные пучки широко используются в научных исследованиях, в том числе для транспортировки атомов и молекул на поверхность с целью нанесения микро- и наноструктур, тонких пленок, получения новых материалов, а также для изучения химических реакций, процессов адсорбции и десорбции и других элементарных физико-химических процессов на поверхности [1 – 9]. Возможность допирования кластеров молекулами за счет их захвата кластерами из пересекающегося молекулярного пучка или при прохождении кластерного пучка через ячейку, содержащую молекулярный газ [10, 11], значительно расширяет область применения молекулярных и кластерных пучков. Например, это открывает большие возможности для спектроскопии и исследования самих кластеров [10 – 16], изучения элементарных процессов, происходящих внутри или на поверхности кластеров [14, 16], а также для исследования процессов на поверхности.

При допировании кластеров молекулами (атомами) желательно уметь управлять процессом захвата с тем, чтобы в кластерах содержались только "целевые" молекулы. Это особенно важно при изучении процессов внутри или на поверхности кластеров, а также при использовании кластеров для селективной транспортировки молекул на поверхность. В данной работе нами предложен метод, который позволяет при допировании кластеров исключить или уменьшить возможность захвата кластерами "нецелевых" молекул из пересекающегося пучка или ячейки с газом. Метод основан на селективном колебательном возбуждении "нецелевых" молекул интенсивным ИК лазерным излучением до их взаимодействия с кластерным пучком.

Вероятность захвата молекулы кластером существенно зависит от полной энергии молекулы $E_{\rm tot}$. Если энергия молекулы мала, меньше энергии связи E_b молекулы с кластером ($E_{\rm tot} < E_b$), то она с большой вероятностью будет захвачена потенциалом взаимодействия кластер-молекула и унесена кластером. Если же полная энергия молекулы больше указанной энергии ($E_{\rm tot} > E_b$), то она может преодолеть потенциальный барьер взаимодействия с кластером и отразиться от поверхности кластера. По сути, имеет место процесс адсорбции молекулы на поверхность кластера и ее десорбция. Вероятность десорбции P определяется [3, 6] соотношением

$$P \propto \exp(-E_b/E_{\rm tot}). \qquad (1)$$

При отсутствии потенциального барьера для адсорбции (случай физической адсорбции) энергия связи и энергия десорбции равны $E_b = E_{\rm des}$ [6]. Следовательно, если молекулы в пучке предварительно возбуждать интенсивным ИК лазерным излучением, то вероятность их захвата кластерами будет значительно меньше вероятности захвата невозбужденных молекул. За счет ИК многофотонного поглощения можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. Колебательно возбужденные молекулы будут с большей вероятностью десорбировать с поверхности кластеров, чем невозбужденные молеку-

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

лы. Именно это и наблюдалось в наших экспериментах. Отметим здесь, что ранее в работах [17, 18] нами наблюдался эффект преимущественного отражения колебательно возбужденных молекул SF_6 и CF_3I (по сравнению с невозбужденными молекулами) от холодных поверхностей, покрытых молекулярными (кластерными) слоями.

2. Экспериментальная установка подробно описана в работах [19, 20]. Суть эксперимента и метода поясняет рис.1. Интенсивный импульсный кластер-

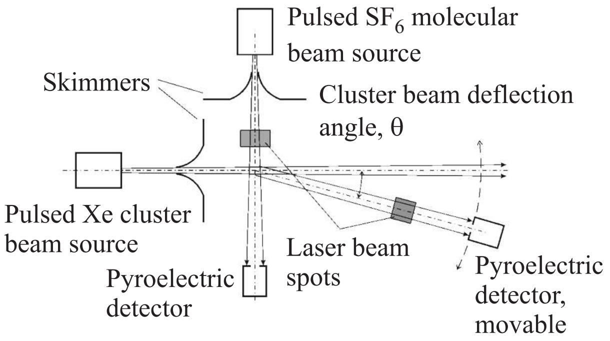

Рис.1. Схема эксперимента

ный пучок Xe_N пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6. В зоне пересечения происходил захват молекул SF_6 кластерами Xe_N. При этом молекулы передавали кластерам импульс [16, 21, 22], в результате чего кластеры отклонялись на определенный угол. В качестве источника кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [23] с диаметром отверстия 0.75 мм и длительностью импульса открывания около 120 мкс (по полувысоте). Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26°. Длина конуса 30 мм. Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 0.5 до 4.5 атм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [24]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры Xe_N с числом частиц $N \geq 10^2 - 10^3$. Отметим, что большие кластеры Xe_N имеют твердую структуру [25, 26].

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 и площадь активного элемента 4×4 мм^2 [27, 28]. Приемники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение свободных молекул SF_6 в пучке (ИК импульсом "накачки", до взаимодействия с кластерным пучком), а также молекул SF_6, захваченных кластерами Xe_N ("зондирующим" ИК импульсом, после взаимодействия пучков), производилось интенсивными импульсами CO_2 лазеров. Энергия излучения в импульсах была до 3 Дж, длительности импульсов по полувысоте – около 100 нс. В обоих случаях лазерным излучением возбуждалось активное в ИК области колебание ν_3 молекулы (948 см$^{-1}$ [29]). Процесс возбуждения молекул исследовался с помощью пироэлектрического метода детектирования поглощенной энергии [27, 28, 30, 31]. 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.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул определяется соотношением

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sin\alpha}{m_1\nu_1/m_2\nu_2 + \cos\alpha}, \tag{2}$$

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 ($\alpha = 90°$ $m_2 \approx 146$ а.е.м., $\nu_1 \approx 300$ м/с и $\nu_2 \approx 430$ м/с – измеренные нами скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры Xe_N с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1°$, а с $N = 1000$ – на угол $\theta \approx 0.1°$.

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера Xe_N зависит от энергии сублимации (десорбции) SF_6 и температуры кластера Xe_N, и ее можно оценить [32] из выражения

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_{\rm des}/k_B T_{cl}), \tag{3}$$

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

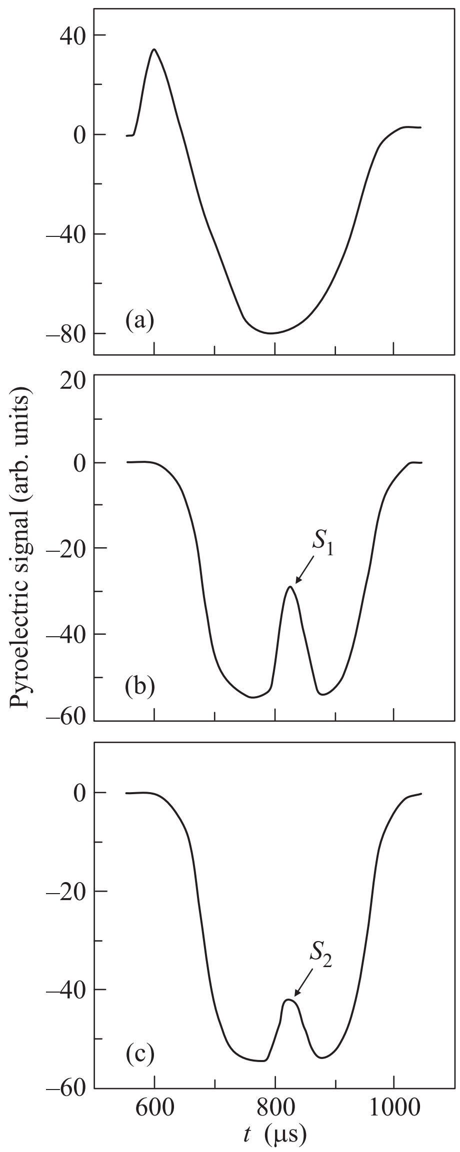

Рис.2. Сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 1^\circ$, кластерным пучком Xe_N в отсутствие молекулярного пучка (a), кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае возбуждения кластеров только "зондирующим" импульсом CO_2-лазера (b, кривая S_1), а также кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае предварительного возбуждения молекул SF_6 в пучке импульсом "накачки" первого CO_2-лазера и последующего возбуждении кластеров "зондирующим" импульсом второго CO_2-лазера (c, кривая S_2). Давления газов Xe и SF_6 над соплами составляют 4 атм и 2 атм, соответственно. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, равно 205 мм. Частоты излучений импульса "накачки" и "зондирующего" импульса – 946 см$^{-1}$ (линия генерации лазера 10P(18)). Плотности энергии в импульсах – $\Phi_1 = \Phi_2 = 1$ Дж/см^2

$\Delta E_{\rm des}$ – энергия сублимации или десорбции на молекулу, T_{cl} – температура кластера Xe_N и k_B – постоянная Больцмана. Сделанные нами оценки на основе существующих в литературе данных для приведенных в соотношении (3) параметров ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [26], энергия десорбции $E_{\rm des} = 5.46$ ккал/моль [33], $T_{cl} \approx 80$ К [25, 26]) показывают, что время τ составляет от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. В оценках мы учитывали также незначительный нагрев кластеров (примерно на 7.5 К для кластера Xe_{100}) за счет кинетической энергии молекул SF_6 в пучке (около 0.16 эВ [30]). Следовательно, за время пролета кластерного пучка до детектора (≈ 500 мкс) молекулы SF_6 не успевают сублимировать с поверхности кластеров. Возбуждение молекул SF_6, захваченных кластерами, "зондирующим" ИК лазерным импульсом индуцирует дополнительный сигнал на приемнике, детектирующем кластерный пучок [19, 20] (рис.2b, сигнал S_1).

В случае же, когда молекулы SF_6 предварительно возбуждаются ИК лазерным импульсом "накачки" до взаимодействия с кластерным пучком (рис.1), после захвата кластерами их энергия быстро (за время ≤ 1 пс) передается кластерам. Температура кластеров значительно повышается. Это приводит к существенному увеличению вероятности сублимации (десорбции) молекул SF_6 с поверхности кластеров. Так, например, если захваченная кластером Xe_{100} молекула SF_6 имеет колебательную энергию $E_{\rm vib} \approx$ 1 эВ, то после ее релаксации температура кластера увеличится на величину $\Delta T \approx 46$ К и составит $T_{cl} \approx 126$ К. Вероятность сублимации молекулы с поверхности кластера при этом увеличится согласно соотношению (1) более чем в три раза. Время жизни молекулы SF_6 на поверхности кластера составит около 50 мкс. Сублимировавшие с поверхности кластеров Xe_N молекулы летят в лабораторной системе координат в направлении кластерного пучка внутри довольно широкого телесного угла, определяемого скоростью (кинетической энергией) молекул, то есть температурой кластеров [19, 20]. Это приводит к существенному уменьшению сигнала с приемника, детектирующего кластерный пучок, при последовательном воздействии на молекулы и на допированные кластеры соответственно импульсом "накачки" и "зондирующим" импульсом (рис.2c, сигнал S_2).

Отметим, что в случае детектирования с помощью ПЭП молекулярных пучков энергия молекул, в которых $E_{\rm tot}$ удовлетворяет условию $E_{\rm tot} > k_B T_s$ ($k_B T_s$ – энергия поверхности активного элемента приемника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_{\rm tot} < k_B T_s$), а также кластерных пучков, на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [24]. В случае детектирования кластерных пучков генерация отрицательного сигнала обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Таким образом, атомы и кластеры ксенона индуцировали на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности [24].

3. На рис.2 показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 1^\circ$, кластерным пучком Xe_N в отсутствие молекулярного пучка (a), кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае их возбуждения только "зондирующим" импульсом CO_2-лазера (b, сигнал S_1), а также кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае предварительного возбуждения молекул SF_6 импульсом "накачки" первого CO_2-лазера и последующего возбуждения кластеров "зондирующим" импульсом второго CO_2-лазера (c, сигнал S_2). Из рисунка 2a видно, что атомы и кластеры ксенона индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как это установлено в работе [24]. "Атомная составляющая" пучка Xe (положительный сигнал) практически полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF_6 (рис.2b, c) из-за того, что молекулы и малые кластеры Xe_N отклоняются на большие углы. На рис.2b видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров Xe_N на детекторе индуцируется положительный сигнал (S_1) за счет возбуждения молекул SF_6, захваченными кластерами, зондирующим импульсом CO_2-лазера. Индуцированный на приемнике сигнал существенно меньше в случае, когда молекулы SF_6 предварительно возбуждаются также лазерным импульсом до взаимодействия с кластерным пучком (рис.2c, сигнал S_2). Следовательно, по соотношению амплитуд сигналов S_1 и S_2 можно судить об эффективности захвата колебательно возбужденных и невозбужденных молекул SF_6 кластерным пучком, а за счет изменения частоты и плотности энергии возбуждающего импульса "накачки" CO_2-лазера можно получить спектральные и энергетические характеристики эффективности захвата колебательно возбужденных молекул кластерами.

На рис.3 показана зависимость разности сигналов $S_1 - S_2$ от частоты возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса "накачки" CO_2-лазера. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость поглощенной молекулами SF_6 энергии из поля лазерного импульса, то есть спектр многофотонного поглощения SF_6 в пучке. Сравнение приведенных зависимостей показывает довольно хорошую их корреляцию. Этот результат указывает на то, что процесс захвата молекул кластерами очень чувствителен к колебательной энергии молекул – колебательно возбужденные молекулы значительно менее эффективно захватываются кластерами, чем невозбужденные молекулы. Корреляция спектральной зависимости величины $S_1 - S_2$ со спектром многофотонного поглощения SF_6 указывает также на то, что предложенный нами способ позволяет реализовать компонентно- и изотопно-селективный захват молекул кластерами.

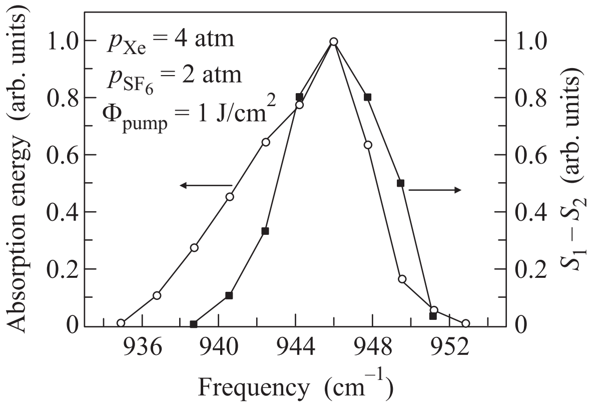

Рис.3. Зависимость разности сигналов $S_1 - S_2$ от частоты возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса "накачки" CO_2-лазера (квадраты, правая ось ординат) и зависимость поглощенной молекулами SF_6 энергии из лазерного импульса "накачки" от частоты, то есть спектр многофотонного поглощения SF_6 в молекулярном пучке (кружки, левая ось ординат). Максимальные значения сигналов нормированы, для наглядности, к единице. Условия эксперимента такие же, как в случае рис.2

На рис.4 показана зависимость отношения сигналов S_1/S_2 от плотности энергии возбуждающего молекулы SF_6 лазерного импульса "накачки", полученная на частоте 946 см$^{-1}$ (линия генерации лазера 10P(18)). Видно, что с увеличением плотности энергии величина S_1/S_2 растет. При плотности энергии $\Phi \approx 2$ Дж/см^2 указанное отношение достигает значения $S_1/S_2 \approx 4$. Отметим, что величина этого отношения существенно зависит от доли взаимодействующих с возбуждающим лазерным импульсом молекул при исследуемой плотности энергии. Как следует из результатов ранних исследований [28, 31], при плотности энергии $\Phi \approx 2$ Дж/см^2 доля взаимодействующих с лазерным излучением молекул SF_6 в облучаемом объеме пучка составляет величину $f \approx 0.75-0.8$. Поскольку величина S_1/S_2 определяется соотношением

$$S_1/S_2 \le 1/(1-f), \tag{4}$$

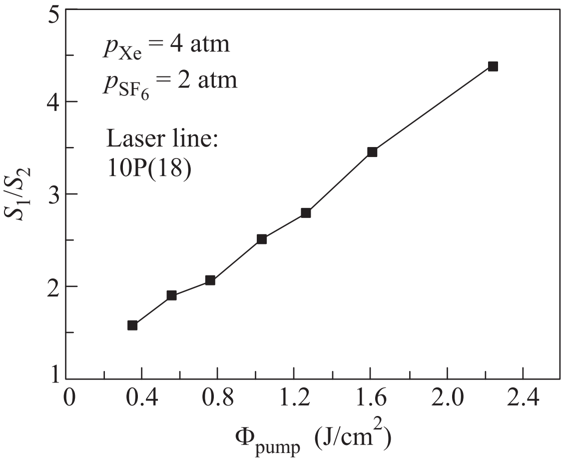

Рис.4. Зависимость отношения сигналов S_1/S_2 от плотности энергии возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса "накачки" CO_2-лазера. Частота излучения – 946 см$^{-1}$ (линия 10P(18)). Плотность энергии "зондирующего" импульса – $\Phi_2 = 3$ Дж/см^2. Другие условия эксперимента такие же, как в случае рис.2

то полученные нами значения $S_1/S_2 \approx 4$ при $\Phi \approx \approx 2$ Дж/см^2 и $S_1/S_2 \approx 2.3$ при $\Phi \approx 1$ Дж/см^2 довольно хорошо согласуются с ожидаемыми значениями для измеренных нами ранее величин $f \approx 0.75{-}0.8$ и $f \approx 0.5{-}0.6$ при указанных плотностях энергии [28, 31]. Таким образом, этот результат также показывает, что практически все колебательно возбужденные молекулы SF_6 сублимируют с поверхности кластеров Xe_N за время пролета до детектора.

Итак, в работе показано, что с помощью интенсивного ИК лазерного излучения можно управлять процессом захвата молекул-хромофоров холодными нанокластерами благородных газов в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках. Предложенный метод можно использовать для селективного допирования кластеров, лазерного разделения молекул по компонентному или изотопному составу, а также для селективной транспортировки молекул на поверхность.

В заключение отметим, что недостатком предложенного метода в плане реализации высокой селективности захвата молекул кластерами является принципиальная сложность возбуждать все молекулы в пучке, то есть сложность реализовать условия, когда $f \approx 1$ не только в облучаемом объеме, а во всем "сгустке" импульсного молекулярного пучка. Возбудить все молекулы в "сгустке" импульсного пучка можно лишь при использовании очень коротких импульсных молекулярных пучков (≤ 20 мкс по полувысоте) и высоких плотностей энергии для их возбуждения, как это было реализовано, например, в работах [34, 35].

Авторы выражают глубокую благодарность В.Н. Лохману за помощь в работе над рисунками. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 09-02-00531.

---

1. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, Ed. G. Scoles, Oxford University 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. C.T. Rettner, D.J. Auerbach, J.C. Tully, and A.W. Kleyn, J. Phys. Chem. **100**, 13021 (1996).
4. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 709 (1997).
5. L.B.F. Juurlink, R.R. Smith, and A.L. Utz, J. Phys. Chem. B **104**, 3327 (2000).
6. J.F. Weaver, A.F. Carlsson, and R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. **50**, 107 (2003).
7. R.R. Smith, D.R. Killelea, D.F. DelSesto, and A.L. Utz, Science **304**, 992 (2004).
8. A.M. Wodtke, H. Yuhui, and D.J. Auerbach, Chem. Phys. Lett. **413**, 326 (2005).
9. Г.Н. Макаров, УФН **176**, 121 (2006).
10. T.E. Gough, M. Mengel, P.A. Rowntree, and G. Scoles, J. Chem. Phys. **83**, 4958 (1985).
11. S. Goyal, D.L. Schutt, and G. Scoles, J. Chem. Phys. **102**, 2302 (1995).
12. K.K. Lehmann and G. Scoles, Sciense **279**, 2065 (1998).
13. J.P. Toennis, A.F. Vilesov, and K.B. Whaley, Physics Today **54**(2), 31 (2001).
14. Г.Н. Макаров, УФН **174**, 225 (2004).
15. J.P. Toennies and A.F. Vilesov, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 2622 (2004).
16. Г.Н. Макаров, УФН **176**, 1155 (2006).
17. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **83**, 115 (2006).
18. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин, ЖЭТФ **130**, 804 (2006).
19. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **89**, 468 (2009).
20. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин, ЖЭТФ **137**, 646 (2010).
21. J. Gspann, in: *Physics of electronic and atomic collisions*, (Ed. S Datz, Amsterdam, New-York, Oxford: North-Holland, 1982, p.79.
22. M. Lewerenz, B. Schilling, and J.P. Toennies, Chem. Phys. Lett. **206**, 381 (1993).
23. W.R. Gentry and C.F. Giese, Rev. Sci. Instrum. **49**, 595 (1978).
24. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин, ЖЭТФ **134**, 851 (2008).
25. J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, Surf. Sci. **106**(1–3), 95 (1981).

26. Г. Н. Макаров, УФН **178**, 337 (2008).
27. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, Appl. Phys. B **29**, 273 (1982).
28. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, ЖЭТФ **84**, 15 (1983).
29. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta A **42**, 351 (1986).
30. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
31. Г. Н. Макаров, УФН **175**, 41 (2005).
32. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1945.
33. *Справочник химика*, том 1, Гл. ред. Б. П. Никольский), Госхимиздат, Ленинград, 1963.
34. G. N. Makarov, D. E. Malinovsky, and D. D. Ogurok, Laser Chem. **17**(4), 205 (1998).
35. Г. Н. Макаров, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, ЖТФ **69**, 35 (1999).