

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Спектроскопия одиночных молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия. Микроскопическое проявление сверхтекучести ^4He

Г.Н. Макаров

Разработанные недавно методы получения пучков сверхтекучих капелек гелия нанометрового размера и внедрения в эти капельки одиночных молекул, а также нестабильных частиц (кластеров или радикалов), позволяют изучать спектры молекул и кластеров в мягкой квантовой матрице нового типа — в жидком сверхтекучем гелии. Представлен обзор исследований по спектроскопии одиночных молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия. Описаны методы получения и исследования нанокapелек гелия в молекулярных пучках, генерируемых при истечении газа из охлажденных сопловых источников, и способы внедрения в них одиночных молекул и кластеров, а также методы спектроскопии одиночных молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия. Показано, что на основе спектроскопических измерений можно изучать свойства самих нанокapелек гелия. Рассматриваются эксперименты по синтезу ориентированных цепочек молекул и наблюдению химических реакций внутри нанокapелек гелия. Проведено сравнение некоторых свойств нанокapелек гелия и бозе-эйнштейновских конденсатов в ловушках. Обсуждаются потенциальные возможности метода и нерешенные проблемы.

PACS numbers: 33.80. – b, 42.62.Fi, 67.40. – w

Содержание

1. Введение (225).
2. Получение нанокapелек (кластеров) гелия и методы их исследования (227).
 - 2.1. Образование капелек гелия при расширении газа из сопла.
 - 2.2. Времяпролетные измерения с конденсированными частицами гелия.
 - 2.3. Взаимодействие кластерных пучков с пропускающими решетками.
 - 2.4. Взаимодействие беспримесных кластеров с частицами.
 - 2.5. Ионизация и возбуждение беспримесных кластеров электронами.
 - 2.6. Возбуждение допированных кластеров электронами.
 - 2.7. Возбуждение беспримесных кластеров фотонами.
 - 2.8. Выводы.
3. Колебательно-вращательная спектроскопия молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия (232).
 - 3.1. Экспериментальные методы.
 - 3.2. Симметрия молекул внутри капелек гелия.
 - 3.3. Формы вращательных линий.
 - 3.4. Изменение вращательных постоянных.
 - 3.5. Кластеры молекула-водород внутри капелек гелия.
 - 3.6. Спектроскопия молекул внутри капелек ^3He и $^3\text{He}-^4\text{He}$.
 - 3.7. Выводы.
4. Электронная спектроскопия молекул и кластеров внутри капелек гелия (241).

- 4.1. Эксперимент и метод.
 - 4.2. Атомы металлов на поверхности капелек гелия.
 - 4.3. Образование молекул на поверхности капелек гелия.
 - 4.4. Исследования с временным разрешением.
 - 4.5. Возбуждение органических молекул внутри капелек гелия.
 - 4.6. Нулевые фоновые линии.
 - 4.7. Ширина линий.
 - 4.8. Фоновые крылья.
 - 4.9. Локализация атомов гелия вблизи молекулы и расщепление нулевых фоновых линий.
 - 4.10. Выводы.
 5. Другие применения нанокapелек гелия (248).
 - 5.1. Синтез неравновесных структур.
 - 5.2. Химические реакции в капельках гелия.
 - 5.3. Ориентационные эффекты.
 - 5.4. Небольшие допированные капельки ^4He .
 - 5.5. Выводы.
 6. Нанокapельки гелия и бозе-эйнштейновский конденсат в ловушках (250).
 - 6.1. Бозе-эйнштейновская конденсация.
 - 6.2. Разреженные охлажденные газы и плотные жидкости.
 - 6.3. Сходные и различительные черты нанокapелек гелия и конденсатов в ловушках.
 7. Заключение (254).
- Список литературы (255).

1. Введение

Одним из наиболее ярких достижений в физике и химии последнего десятилетия является разработка метода исследования спектров одиночных молекул внутри сверхтекучих нанокapелек (кластеров) гелия и полученные с его помощью результаты. Этот метод позволяет не только получать спектры высокого разрешения одиночных, в том числе нестабильных молекул при очень низкой температуре ($T \leq 0,4 \text{ K}$), но и открывает большие возможности для изучения свойств сверхтекучего гелия

Г. Н. Макаров, Институт спектроскопии РАН,
142190 г.Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-02-32. Факс (095) 334-08-86
E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 5 июня 2003 г.,
после доработки 3 декабря 2003 г.

на микроскопическом уровне и для исследования многих физико-химических процессов, происходящих на атомно-молекулярном уровне, при предельно низких температурах. С помощью указанного метода можно получать длинные цепочки определенным образом ориентированных полярных молекул внутри нанокაпелек сверхтекучего гелия, что представляет особый интерес в случае биологически важных молекул, а также осуществлять прямое спектроскопическое наблюдение элементарных возбуждений в сверхтекучих гелиевых кластерах.

Существуют два хорошо известных способа изучения спектров молекул при низкой температуре — метод молекулярных пучков и метод спектроскопии в твердых матрицах (например, неона или аргона). Метод молекулярных пучков [1, 2] является одним из наиболее распространенных методов исследования спектров молекул и нестабильных частиц. Использование газодинамически охлажденных молекулярных пучков и струй [1–4] позволяет не только существенно упростить спектры поглощения молекул за счет сильного охлаждения газа [5, 6], но также дает возможность проводить измерения в условиях практически полного отсутствия столкновений молекул, когда существенно устраняются возмущающие эффекты [1, 2, 7, 8]. Кроме того, в газодинамически охлажденных молекулярных пучках можно получать сравнительно высокие концентрации нестабильных частиц, таких, как ван-дер-ваальсовы молекулы [4, 9–14] или свободные радикалы [15]. Отметим, что спектроскопия ван-дер-ваальсовых молекул и свободных радикалов в молекулярных пучках привлекает особое внимание исследователей в последнее время [9–15].

В методе молекулярных пучков возмущающие факторы минимизированы из-за отсутствия столкновений, однако ограничена возможность получения разного рода нестабильных частиц. Используя метод спектроскопии в твердых матрицах, наоборот, можно приготовить различные нестабильные частицы, но практически невозможно устранить неоднородное уширение спектральных линий, которое связано со взаимодействием исследуемых частиц с матрицей [16, 17]. Однако, несмотря на эти ограничения оба метода довольно широко используются в физико-химических исследованиях и способствовали существенному развитию многих направлений физики и химии. Метод спектроскопии молекул внутри нанокაпелек гелия, о котором пойдет речь в настоящем обзоре, как бы объединяет указанные выше методы и позволяет устранить названные противоречия. Действительно, одним из способов уменьшения возмущений, вносимых матрицей, является использование в качестве матрицы жидкого или твердого гелия. Основной проблемой в этом случае является внедрение исследуемых молекул в холодную матрицу, поскольку при очень низкой температуре молекулы конденсируются или формируют агрегаты на стенках контейнера.

Рассматриваемый метод по существу является синтезом методов молекулярных пучков и спектроскопии молекул в матрицах и суть его заключается в следующем. Пучок кластеров инертного газа, в котором каждый из кластеров состоит из 10^3 – 10^5 атомов, пересекает молекулярный (атомный) пучок либо проходит через камеру низкого давления с молекулярным (атомарным) газом. При своем движении кластеры захватывают одну или несколько молекул (атомов). Далее они исследуются методами лазерной спектроскопии [18].

Метод получил существенное развитие после распространения на кластеры жидкого гелия [19] и, в особенности, после того, как группа Тенниса показала [20], что молекулы, внедренные в кластеры жидкого ^4He , имеют спектры, аналогичные спектрам свободных молекул в газовой фазе. Вместо диффузных полос, ожидаемых в спектрах молекул в конденсированной фазе и обусловленных взаимодействием молекул с матрицей, в спектрах проявляется свободное вращение молекул. Хотя и ранее наблюдалось, что легкие молекулы с малой анизотропией (например, H_2 , CH_4) могут свободно вращаться в конденсированной фазе, впервые было обнаружено, что тяжелые молекулы с сильной анизотропией (например, OCS , CF_3CCH , $(\text{SF}_6)_2$) свободно вращаются в жидкой среде, только с несколько большим моментом инерции [21].

Возможность получения спектров молекул с разрешенной вращательной структурой в сверхтекучих гелиевых кластерах выдвинула этот метод на самый передний фронт исследований нестабильных частиц. Кроме того, метод позволяет изучать сверхтекучесть ^4He на уровне наночастиц, что само по себе является довольно интересной областью физики конденсированных сред. В результате над этими проблемами работают десятки лабораторий в мире, и за последние 10–15 лет опубликовано несколько сотен работ, причем число их быстро растет. Экспериментально и теоретически исследовались спектры молекул в гелиевых нанокაпелях, микроскопическое проявление сверхтекучести ^4He , а также свойства самих гелиевых кластеров.

Основной целью настоящего обзора является краткое рассмотрение существа указанного метода, наиболее интересных и важных, с точки зрения автора, экспериментальных результатов, полученных с его помощью, а также некоторых его возможных применений и проблем, требующих дальнейшего изучения. Отметим сразу, что настоящий обзор ни в коей мере не претендует на полное освещение результатов исследований в этой области, что практически уже невозможно сделать в одном обзоре как из-за большого числа работ, так и из-за широкого круга охватываемых проблем. По мере рассмотрения материала будут даваться ссылки на работы, в которых можно найти более подробное изложение конкретных вопросов. При написании настоящего обзора в качестве отправной точки использовались обзорные статьи [21–29], а также недавние работы [30–33].

Материал изложен в следующем порядке. В разделе 2 приведен краткий обзор работ по получению гелиевых капелек при истечении газа из охлаждаемых сопловых источников и методов их исследования. Рассматриваются процессы формирования как конденсированных, так и фрагментированных кластеров гелия. Приведены результаты исследований размеров, плотности и структуры гелиевых кластеров, а также процессов захвата кластерами гелия частиц примеси. Обсуждаются результаты исследований структуры и стабильности положительных и отрицательных кластерных ионов гелия, в том числе ^3He , а также процессов возбуждения кластеров гелия электронами и фотонами. Наиболее подробно здесь рассмотрено взаимодействие беспримесных кластеров гелия с частицами, в том числе процесс захвата кластерами частиц примеси. Таким образом, раздел 2 представляет собой своего рода экскурс в область физики

нанокapелек гелия и является основой для чтения последующих разделов.

В разделах 3 и 4, которые являются основными в настоящем обзоре, рассмотрены результаты работ по спектроскопии молекул и кластеров внутри сверхтекучих капелек гелия. Дано описание экспериментальной установки и метода получения допированных одиночными молекулами или кластерами нанокapелек гелия. Рассмотрены методы колебательно-вращательной и электронной спектроскопии молекул (атомов) внутри или на поверхности нанокapелек гелия. Приведены результаты исследований колебательно-вращательных (раздел 3) и электронных (раздел 4) спектров молекул внутри капелек гелия. Показано проявление в спектрах свободного вращения молекул (что является прямым спектроскопическим подтверждением сверхтекучей природы нанокapелек гелия), а также элементарных возбуждений в гелиевой матрице при электронном возбуждении молекул. Приведены результаты исследований влияния гелиевого окружения на вращательные постоянные молекул, на ширину и величину смещения спектральных линий. Рассмотрены результаты исследований локализации атомов и молекул в гелиевой капельке. Показано, что локализация частиц непосредственно отражается на их спектрах. Описываются эксперименты по наблюдению провала (щели) в фоновом крыле электронного спектра поглощения молекулы глиоксала ($C_2H_2O_2$), что явилось еще одним спектроскопическим подтверждением сверхтекучей природы нанокapелек гелия. Обсуждаются некоторые модели, предложенные для объяснения механизма изменения вращательных постоянных молекул внутри сверхтекучих капелек гелия. Описываются эксперименты по исследованию спектров молекул внутри капелек 3He , а также смешанных капелек 3He - 4He , которые позволили установить пороговое число атомов гелия в капельке, необходимое для проявления сверхтекучести. Рассматривается образование молекул, в частности димеров щелочных металлов, на поверхности нанокapелек гелия, а также локализация атомов гелия вокруг молекулы примеси в капельке.

В разделе 5 обсуждаются некоторые применения нанокapелек сверхтекучего гелия, прежде всего для синтеза неравновесных структур. В частности, рассмотрены результаты недавних экспериментов по получению в нанокapельках гелия определенным образом ориентированных цепочек полярных молекул на примере молекул HCN . Приведены результаты по наблюдению химических реакций внутри нанокapелек гелия на примере взаимодействия атомов Ba с молекулами N_2O . Описаны результаты наблюдения ориентационных эффектов с нанокapельками гелия. На примере небольших допированных кластеров гелия рассмотрено воздействие гелиевого окружения на спектры молекул.

Раздел 6 посвящен рассмотрению некоторых свойств сверхтекучих капелек гелия и разреженных газов атомов щелочных металлов в ловушках — этих двух известных бозе-конденсатов. Приведены свойства указанных квантовых систем взаимодействующих частиц ограниченного размера — их основное состояние, размеры, плотность, температура и элементарные возбуждения. На основе сравнения свойств этих двух систем показано, что между ними существует довольно глубокая аналогия. Наконец, в заключительном разделе 7 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и

отмечаются наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Получение нанокapелек (кластеров) гелия и методы их исследования

Нанокapельки гелия и их свойства довольно интенсивно исследуются как экспериментально [21, 23–26, 29–34], так и теоретически [22, 27, 28]. Наиболее подробно методы получения и детектирования нанокapелек гелия описаны в обзорной статье [23]. Отметим, что слово "капелька" в данном случае очень подходит, поскольку гелий — единственное вещество, которое не имеет тройной точки. Жидкость сосуществует с паром при понижении температуры вплоть до абсолютного нуля. Поэтому при охлаждении методом испарения гелий переходит в жидкую фазу, а не в твердую. Конечно, при этом возникает вопрос о том, что означает понятие жидкость, когда число атомов в системе становится небольшим и когда капелька заряжена и поэтому имеет плотное ядро. Частично ответ на этот вопрос будет дан в разделах 2.1–2.7 и 6.

Интересной особенностью гелия является существование двух стабильных изотопов, один из них (4He) является бозоном, а второй (3He) — фермионом, которые имеют совершенно разные характеристики при низкой температуре. В области температур, при которых возможно охлаждение за счет испарения, 3He проявляет себя в основном как обычная жидкость, в то время как 4He ведет себя как упорядоченная жидкость, которая характеризуется свойством сверхтекучести [35]. В связи с этим особенно интересным представляется выяснить, что означает сверхтекучесть в столь малых системах, как нанокapельки гелия.

В разделах 2.2–2.7 мы кратко рассмотрим наиболее распространенные методы детектирования и исследования гелиевых кластеров в молекулярных пучках, которые имеют наиболее близкое отношение к теме обзора. Среди них — времяпролетный (ВП) метод детектирования и метод исследования кластерных пучков гелия, основанный на их взаимодействии с пропускающими дифракционными решетками. Мы рассмотрим также метод исследования кластерных пучков с помощью бомбардировки их электронами и возбуждения фотонами. Именно бомбардировка частиц электронами лежит в основе наиболее распространенного масс-спектрометрического метода детектирования молекулярных и кластерных пучков. Спектроскопические методы детектирования и исследования кластерных пучков обсуждаются более подробно отдельно в разделах 3 и 4.

2.1. Образование капелек гелия при расширении газа из сопла

Впервые капельки гелия наблюдал Камерлинг-Оннес в экспериментах по сжижению гелия [36]. В настоящее время интенсивно исследуются гелиевые капельки разных размеров. Мы не будем рассматривать эксперименты, в которых изучаются капельки большого диаметра, а ограничимся в основном рассмотрением экспериментов, в которых капельки генерируются за счет однородного образования активных центров в процессе расширения гелия при истечении из сопловых источников. Интерес в настоящее время сосредоточился именно на исследовании таких капелек. Число атомов N в

кластере, которое мы будем называть его размером, в данном случае колеблется от $N \sim 10$ до $N \sim 10^7$ (микронный диаметр). Отметим, что такие капельки чаще называются именно кластерами. Поэтому в дальнейшем при упоминании нанокაпельек или кластеров гелия в обоих случаях мы будем иметь в виду капельки гелия небольшого размера.

Наиболее распространенным методом получения капелек гелия является однородная конденсация газа при расширении в процессе истечения из сопла [1–4]. Газ, первоначально находящийся над соплом в покое при температуре T_0 и давлении p_0 , расширяется при истечении через отверстие в сопле в вакуумную камеру. При расширении газ ускоряется и охлаждается адиабатически. Если локальное термодинамическое состояние газа переходит в область сосуществования газа и жидкости прежде, чем внутренние столкновения перестают играть эффективную роль, то происходит фазовое разделение, которое приводит к тому, что струя будет состоять из смеси капелек и пара. Струя обычно коллимируется с помощью скиммера, в результате чего формируется пучок кластеров гелия.

2.2. Времяпролетные измерения с конденсированными частицами гелия

Первые эксперименты по детектированию конденсированного гелия при истечении из сопла были выполнены еще в 1961 г. Беккером с сотрудниками [37, 38]. В этих экспериментах проводились ВП-измерения в механически прерываемом пучке. Гелий истекал из расширяющегося сопла через отверстие диаметром 150 мкм. Температура и давление газа над соплом составляли соответственно $T_0 \approx 4,2$ К и $p_0 \approx 0,98$ атм. Наблюдалось очень узкое скоростное распределение частиц в пучке, а их средняя скорость составляла около 165 м с^{-1} . Наблюдаемое узкое скоростное распределение можно было объяснить только формированием кластеров [34]. В последующем появилось довольно много работ, связанных с измерением скоростного распределения частиц в гелиевых пучках (см., например, [23] и приведенные там ссылки).

Систематические исследования скоростного распределения конденсированных частиц гелия в пучках в широком диапазоне изменения параметров газа над соплом начались значительно позднее (см., например, [39–42]). Наиболее полно процесс формирования кластеров гелия исследован в [39, 42]. В работе [39] модулированный механическим прерывателем пучок гелия пролетал расстояние около 1 м, после чего он пересекался электронным пучком. При этом детектировались ионы He_N^+ , которые анализировались с помощью масс-спектрометра. В большинстве случаев в экспериментах применялось звуковое сопло с диаметром отверстия 5 мкм. При столь малом отверстии сопла можно было использовать более высокие давления газа в источнике (8–20 атм) по сравнению с использовавшимися ранее. Температура газа над соплом изменялась от 5 до 20 К. При давлении газа над соплом 20 атм и температуре 20 К в ВП-спектре наблюдался лишь один пик, соответствующий атомному компоненту. Однако при уменьшении температуры возникали также пики, соответствующие кластерным компонентам. При фиксированном давлении 20 атм, авторы работы [39] нашли температурный режим, при котором наблюдались только кластерные пики.

Хармс с коллегами [42] продолжили эти измерения при условиях газа над соплом, близких к критической точке. Основной целью работы являлся подбор подходящих условий для генерации больших медленных капелек. Наблюдались скорости не более 45 м с^{-1} при $p_0 \approx 1,5$ атм и $T_0 \approx 3,5$ К. При указанных условиях газа над соплом наблюдался только один ВП-пик. При изменении температуры газа над соплом в области критической точки появлялись аномалии. В частности, наблюдался разрыв в скорости и минимум отношения скоростей в критической точке. Установлено, что при постоянном давлении He над соплом 2,3 атм с уменьшением температуры T_0 размер кластеров быстро увеличивается от $\approx 10^3$ атомов при $T_0 = 6,5$ К до более чем 10^5 атомов при $T_0 = 5,3$ К.

2.3. Взаимодействие кластерных пучков с пропускающими решетками

Впервые наноструктурные пропускающие решетки для исследования дифракции гелиевых кластерных пучков использовались в работах [43, 44]. Поскольку длина волны де Бройля кластера обратно пропорциональна числу содержащихся в нем атомов, кластеры разного размера будут испытывать при прохождении через решетку дифракцию на разные углы. При исследовании дифракции кластеров гелия на решетках с периодом 200 нм были идентифицированы пики дифракции, принадлежащие кластерам He_2 и He_3 . Это явилось первым подтверждением существования слабосвязанного кластера (или молекулы) He_2 . В работе [45] исследовалось прохождение пучков, содержащих атомы и кластеры гелия, через различные сита с диаметрами ячеек от 98 до 410 нм. Предполагалось, что кластеры будут распадаться при столкновении с поверхностью сита, и поскольку их размеры намного больше, чем размеры атомов, они с меньшей вероятностью должны проходить через сита. На основе измерения отношения коэффициентов пропускания атомов и димеров было установлено, что среднее расстояние между атомами в димере гелия составляет 62 ± 10 Å. Однако это значение является, вероятно, только верхним пределом [46, 47]. В подобных экспериментах (с периодом решетки 100 нм) [48, 49] получена величина 52 ± 4 Å для длины связи в димере $^4\text{He}_2$ и около 1,1 мК ($\approx 10^{-7}$ эВ) для энергии связи.

Описываемые измерения позволяют находить оптимальные условия для получения небольших кластеров в зависимости от параметров газа над соплом. В работе [50] показано, что, вращая решетку вокруг оси, параллельной штрихам, можно создавать для кластеров разного размера фильтры, которые позволяют проводить селекцию больших кластеров гелия, содержащих примерно от 10^4 до 10^6 атомов, а также манипулировать ими. Отметим, что основная ценность рассмотренных в этом разделе методов состоит в том, что они позволяют детально исследовать порог конденсации газа в сопловых источниках, и тем самым получать экспериментальные данные для проверки классических теорий однородной конденсации.

2.4. Взаимодействие беспримесных кластеров с частицами

В принципе одним из наиболее прямых способов изучения структуры и строения кластеров является рассеяние на них атомов и последующий анализ полученных результатов. В действительности же очень трудно полу-

чить желаемую информацию из таких экспериментов. Дело в том, что полученные результаты практически всегда являются сверткой, которая включает в себя заранее неизвестное распределение кластеров по размерам, а также неизвестные процессы захвата частиц и их детектирования. Все названные параметры и процессы одновременно являются исследуемыми. Тем не менее, несмотря на эти трудности, получено много интересных результатов (см., например, [23]).

Самые ранние исследования по взаимодействию кластеров гелия с частицами были выполнены Гспанном с соавторами [51–55]. Подробное рассмотрение этих работ приведено в обзоре [34]. В первых экспериментах [51] измерялось ослабление пучка атомов цезия при пересечении с пучком кластеров гелия. Преимущество использования цезия в таких экспериментах состоит в том, что он легко регистрируется с помощью детектора, основанного на поверхностной ионизации. Однако, поскольку на ослабление пучка цезия сильно влиял фоновый атомарный газ, детальных выводов в этой работе не было сделано. Позднее такие эксперименты повторялись [53], но с лучшей коллимацией атомных пучков. Полученные результаты привели авторов к очень интересному заключению, а именно: атомы не проходят через кластеры, на которые они падают.

В работах [52, 54] измерялось отклонение кластеров гелия струей атомов Хе или молекул CO_2 , которая пересекала кластерный пучок. Вначале проводились сравнительные измерения с кластерами $^4\text{He}_N$ и $^3\text{He}_N$. Обнаружено, что для кластеров обоих типов импульс рассеянных атомов, захваченных кластерами, не полностью передается последним. Это объяснялось тем, что атомы проникают в глубь кластера, а далее кластер анизотропно испускает атомы гелия. Установлено также, что небольшая величина передаваемого момента импульса является признаком исчезновения вязкости кластера, что авторы работы [54] связывали со сверхтекучестью гелия. Однако в этих экспериментах не удалось наблюдать ожидаемую разницу в передаче момента для разных изотопов гелия [34]. В работе [55] снова исследовалось рассеяние атомов цезия на кластерах гелия. В этих экспериментах использовались два приемника для того, чтобы регистрировать атомы цезия во всей плоскости рассеяния. Атомы цезия обнаруживались, кроме самого пучка, только в пучке кластеров гелия. Причем было показано, что атомы цезия, двигавшиеся в направлении кластерного пучка, имели точно такую же скорость, что и кластеры. Таким образом, в указанных работах было установлено, что атомы цезия захватываются кластерами и находятся либо внутри кластеров, либо на их поверхности.

Следующую серию экспериментов по взаимодействию кластерных пучков с частицами выполнили Теннис с коллегами [42, 56–63]. В экспериментах использовались два подхода. В первом случае кластерный пучок проходил через камеру рассеяния, в которой можно было изменять давление рассеивающего газа. Во втором случае в качестве рассеивающих частиц использовались частицы коллимированного атомного или молекулярного пучка, который пересекал кластерный пучок под определенным углом на расстоянии 60 см от сопла. Детекторы могли вращаться вокруг точки пересечения. Производилось детектирование либо кластерного пучка методом масс-анализа фрагментов, либо частиц газа,

когда детектор работал как газ-анализатор фонового газа. Эксперименты показали [58, 59], что происходит захват кластерами нескольких атомов или молекул. Изучена также зависимость процесса захвата атома Ne и его детектирования от условий газа над соплом.

В работе [56] исследовалось отклонение кластеров $^4\text{He}_N$ вследствие захвата молекул SF_6 с хорошо известным моментом из пересекающего молекулярного пучка. Полученные результаты позволили определить распределение кластеров по размерам. В исследованиях использовались кластеры гелия умеренного размера ($N \leq 2 \times 10^4$). Эксперименты проводились в условиях однократных столкновений. Анализируя детектируемые сигналы от иона SF_5^+ , авторы работы [56] пришли к выводу, что момент импульса молекулы полностью передается капельке гелия [34, 57]. Из углового распределения отклоненных кластеров установлено, что их распределение по размерам является логарифмически-линейным с полушириной, сравнимой со средним размером кластеров. Во второй работе этих же авторов [57] (см. также [64]) исследовался процесс многократного захвата атомов (молекул) примеси и их последующая коагуляция внутри кластеров. Установлено, что при ионизации происходит лишь незначительная фрагментация кластеров внедренных частиц, а распределение ионов этих кластеров по размерам согласуется с предсказанным пуассоновским распределением для многократного захвата. Таким образом, вероятность образования, например, кластера $(\text{SF}_6)_N$ внутри капельки гелия определяется вероятностью независимого захвата $\bar{N}$ молекул SF_6 . Распределение вероятности захвата имеет вид [57]

$$P(N) = N_0 \frac{(n\sigma L)^N}{N!} \exp(-n\sigma L),$$

где N_0 — амплитудный фактор, n — плотность частиц газа, σ — поперечное сечение захвата и L — длина ячейки. Например, для капельки с $N = 4100$ атомов гелия сечение захвата составляет $\sigma \approx 3900 \text{ \AA}^2$ [56].

В работе [60] на основе измерений по рассеянию определялась средняя плотность кластеров $^4\text{He}_N$. Полученная средняя плотность оказалась значительно (на 20–30 %) меньше плотности объемного жидкого гелия. Дефект плотности возник из-за диффузионного характера профиля поверхности, и величину отклонения плотности можно было использовать в качестве меры толщины поверхностного слоя. Полученные значения отклонения плотности хорошо согласовывались с теорией и позволили предсказать толщину поверхностного слоя от 6 до 8 Å. В работе [63] аналогичные исследования проводились с кластерами ^3He . В работах [61, 62] исследовалось пропускание довольно больших ($N \approx 1,5 \times 10^9$) и медленно движущихся ($\approx 75 \text{ м с}^{-1}$) кластеров $^4\text{He}_N$ через камеру рассеяния, наполненную газом ^3He или ^4He . Температура газа в камере рассеяния составляла около 1,7 К. При этом энергия столкновения атомов ^3He и ^4He с кластерами $^4\text{He}_N$ составляла (5–10) К. Обнаружено, что атомы ^3He передают кластерам $^4\text{He}_N$ в пучке значительно меньшую часть момента и энергии, чем атомы ^4He . Это согласуется с утверждением, что низкоэнергетические атомы ^3He не удовлетворяют критериям Ландау [65] для создания возбуждений в капельке сверхтекучего $^4\text{He}_N$.

2.5. Ионизация и возбуждение беспримесных кластеров электронами

Как отмечалось в разделе 2.1, ионизация кластерного пучка используется в процессе детектирования в подавляющем большинстве экспериментов. В разделах 2.5.1–2.5.3 и 2.6 мы рассмотрим в основном те эксперименты, в которых ионизация используется не только для детектирования, но и для изучения природы заряженных кластеров гелия. При бомбардировке кластеров гелия электронами могут образовываться положительные и отрицательные кластерные ионы, а также метастабильные возбужденные ионы [23].

2.5.1. Положительные кластерные ионы. В одной из наиболее ранних публикаций [66], посвященных изучению свойств положительных кластерных ионов, описываются исследования распределения по размерам капелек гелия, заряженных при электронной бомбардировке. Отношение среднего размера кластера $\langle N \rangle$ к его заряду Z измерялось с помощью ВП-метода. Положительные ионы формировались при бомбардировке кластеров электронами с энергией 190 эВ. Получено отношение $\langle N \rangle / Z \sim 1 \times 10^5$ при условиях газа над соплом $T_0 \approx 4,2$ К и $p_0 \approx 0,9$ атм. В экспериментах использовалось цилиндрическое сопло с диаметром отверстия 100 мкм. В работах [67–69] проводились эксперименты с большими кластерными ионами ${}^4\text{He}_N^+$ и ${}^3\text{He}_N^+$ с размерами $N \sim 10^5$ – 10^7 . В указанных экспериментах установлен факт образования многократно заряженных кластеров. Этот факт, вероятно, обусловлен тем, что, в отличие от случая объемного гелия, образующиеся при ионизации атомов гелия электроны легко покидают кластер. Авторы работы [67–69] использовали сходящееся-расходящееся сопло с диаметром отверстия 100 мкм. Температура газа над соплом составляла 4,2 К в случае ${}^4\text{He}$ и 3,2 К в случае ${}^3\text{He}$. В работе [69] аналогичные исследования проводились в условиях, когда температура газа над соплом проходила через λ -точку. В этом случае кластеры формируются путем конденсации непосредственно в сверхтекучую фазу. Установлено, что многие свойства кластерного пучка являются непрерывными в точке перехода.

В работе [70] исследовалось распределение по массам в кластерных пучках ${}^4\text{He}_N$ и ${}^3\text{He}_N$. Пучки формировались при расширении газа из сопла с диаметром отверстия 5 мкм при $T_0 = 4,2$ К и $p_0 = 0,53$ атм в случае ${}^4\text{He}$ и при $T_0 = 3,2$ К и $p_0 = 0,73$ атм в случае ${}^3\text{He}$. Пучок ионизировался электронным ударом. Распределение по массам образующихся ионов исследовалось с помощью масс-спектрометра. Наблюдалась структура "магических чисел" в области до $N = 50$ для локально стабильных ионов обоих изотопов при $N = 7, 10, 14$ и 30. При изучении области начала конденсации обнаружена интересная особенность — большое различие пороговых условий конденсации для этих изотопов. Авторы [70] предположили, что это различие вызвано тем, что димеры ${}^4\text{He}$ являются стабильными, а небольшие кластеры ${}^3\text{He}$ — нестабильными.

Впервые большие кластерные ионы, образованные бомбардировкой фрагментированных кластеров исследовались в [71]. Использовался метод замедляющего потенциала, который в комбинации с ВП-измерениями позволяет определять распределение кластеров по массам как функцию параметров газа над соплом. Обнару-

жено, что процесс образования больших положительно заряженных кластерных ионов имеет отчетливо выраженный пороговый характер, и установлено, что размер кластеров достигает $N \approx 10^6$, а пороговые значения параметров газа над соплом для образования кластеров хорошо коррелируют с величиной энтропии источника $6,4$ кДж кг^{-1} К. В работах [72, 73] проводились тщательные измерения распределения по размерам положительно заряженных кластерных ионов, образованных из фрагментированных кластеров. Установлено, что размер кластерных ионов падает экспоненциально в области больших размеров в отличие от распределения конденсированных кластеров, которое является логарифмически-линейным [56].

2.5.2. Отрицательные кластерные ионы. О существовании отрицательно заряженных кластеров ${}^4\text{He}_N^-$ впервые было сообщено Гспанном [74]. Используя ВП-метод, он обнаружил отрицательно заряженные кластеры с $N > 2 \times 10^6$. Однако механизм связи электрона с такой структурой оставался не вполне ясным, поскольку не существует стабильного иона He^- . Гспанн полагал, что образование отрицательных кластерных ионов гелия является многочастичным эффектом. Как известно из исследований с объемным гелием, электрон имеет слабую связь с плоской поверхностью жидкого гелия. Гспанн считал, что аналогичные поверхностные состояния должны существовать и в случае больших кластеров гелия [75]. Полученные результаты интерпретировались в рамках этой модели. Отметим, что лишь позднее было установлено (см. ниже), что структура отрицательного иона в кластере гелия во многом аналогична структуре отрицательного иона в объемном жидком гелии, согласно которой электрон в гелии находится в пузырьковом состоянии. Для образования пузырька вокруг электрона требуется большое число атомов гелия. Вероятно, именно поэтому небольшие кластеры гелия не образуют отрицательные ионы.

Многочисленные эксперименты с отрицательно заряженными кластерными ионами проводились Норзби с соавторами [23, 71, 76–79]. В работе [71] измерялась энергия больших заряженных кластеров методом тормозящего потенциала и методом отклонения пучка. В этих экспериментах показано, что отрицательные кластерные ионы формируются преимущественно из больших кластеров. С помощью метода отклонения пучка установлено, что распределение по массам падает экспоненциально в области больших масс и, что особенно важно, имеется пороговый минимальный размер $N \approx 5 \times 10^5$, т.е. отрицательно заряженные кластеры с меньшими размерами не наблюдались. На основе проведенных исследований авторы работы [80] предположили, что структура отрицательного иона представляет собой электрон в пузырьковом состоянии, находящийся внутри кластера и связанный поляризационными силами. Такую структуру часто называют электронным "шаром" (electron "balloon") по аналогии с баблонем в объемном гелии. С самого начала полагалось [76, 77], что если такая модель структуры отрицательного иона верна, то ион должен быть оптически активным и его легко можно регистрировать методом спектроскопии электронного отрыва. Дальнейшие исследования [77–79] подтвердили пузырьковую модель электрона внутри капельки гелия.

Наиболее детальные исследования процесса захвата электрона кластерами гелия проведены в работе [72]. Используемая экспериментальная установка позволяла изучать положительно и отрицательно заряженные кластерные ионы и метастабильные кластеры. Измеренное распределение размеров отрицательных кластерных ионов является экспоненциальным в области больших размеров. Авторы работы [72] определили пороговый размер для отрицательных ионов как $N = 0,75 \times 10^5$ — ионы меньшего размера не были обнаружены. В этих экспериментах также подтверждена пузырьковая модель отрицательного иона кластера.

2.5.3. Метастабильные возбужденные кластерные ионы.

Возбуждение метастабильных состояний кластерных ионов ^4He и ^3He впервые было описано в [67, 68]. Исследовалась способность возбужденных капелек отрывать вторичные электроны на первом диноде фотоэлектронного умножителя. В измерениях использовался ВП-метод. Установлено, что кластеры, которые были одновременно положительно заряжены и возбуждены до метастабильного состояния, содержат в среднем по $2,4 \times 10^6$ атомов. Изучена зависимость ионного сигнала от энергии электронов и экстраполяцией этой зависимости установлено пороговое значение энергии ≈ 26 эВ для образования таких частиц.

Довольно много исследований с возбужденными метастабильными капельками гелия выполнено группой Тенниса (см., например, [40, 41]). В экспериментах использовался ВП-метод. Кластерные пучки возбуждались электронами, затем проводился масс-анализ небольших кластерных ионов. Один из наиболее интересных результатов этих исследований состоит в следующем: обнаружено, что пороговое значение энергии электронов для появления заряженных кластеров составляет около 20 эВ, что очень хорошо совпадает с пороговым значением для образования метастабильных атомов гелия в состоянии $^3\text{S}_1$. В то же время кластеры в метастабильном состоянии не были обнаружены при увеличении энергии электронов вплоть до значения 26 эВ, которое примерно равняется энергии ионизации свободных атомов гелия. Наблюдаемое смещение пороговой энергии для возбуждения метастабильных состояний в сторону высоких энергий в больших гелиевых кластерах относительно соответствующего порогового значения для возбуждения свободных атомов в [81] объяснялось существованием зависящего от плотности частицы барьера процесса [82, 83], связанного с образованием баблona внутри капельки гелия. Величина барьера для больших кластеров составляет около 1,03 эВ и уменьшается вместе с размером кластера. По мнению авторов работы [81], этот факт указывает на более низкую плотность кластеров малого размера по сравнению с плотностью больших кластеров.

Исследования возбужденных метастабильных кластеров оптическими методами выполнены в работах [84–86]. Довольно подробно эти исследования описаны в обзоре [23]. В работе [72] исследовались пороговые энергии образования метастабильных кластеров с высоким разрешением. Установлены пороговые значения энергии для образования возбужденного состояния $^3\text{S}_1$ в следующих случаях:

- 1) свободного атомарного гелия — 19,82 эВ;
- 2) вблизи поверхности кластера (когда электрон остается вне кластера) — 20,07 эВ;

3) внутри кластера (когда электрон оказывается внутри кластера в пузырьковом состоянии) — 21,22 эВ.

Третье пороговое значение хорошо согласуется с более ранними измерениями [81, 85]. Разность между 3-м и 2-м значениями (1,15 эВ) рассматривалась как энергетический барьер для вталкивания электрона внутрь кластера гелия при формировании баблona. Она находится в прекрасном согласии с результатами измерений в объемном гелии [82, 83]. Это указывает на то, что плотность больших кластеров является точно такой же, как и плотность объемного жидкого гелия.

2.6. Возбуждение допированных кластеров электронами

Наиболее ранние эксперименты, в которых исследовался захват частиц примеси гелиевыми кластерами, а ионные фрагменты формировались в результате бомбардировки кластеров электронами, описаны в работах [58, 87]. Пучок атомов Ne при комнатной температуре пересекался с прерывистым пучком кластеров гелия ($p_0 = 24$ атм, $T_0 = 10$ К). В экспериментах одновременно с ионами кластерного пучка наблюдались ионы Ne^+ , Ne_2^+ , Ne_3^+ , NeHe_N^+ , Ne_2He_N^+ , Ne_3He_N^+ и т.д. Это явилось первым несомненным доказательством устойчивого (в том числе многократного) захвата атомов примеси капелями гелия, а также кластеризации атомов примеси внутри капелек гелия. В работе [88] впервые была предпринята попытка изучить процесс ионизации детально. Исследовалась ионизация электронным ударом кластеров гелия, допированных молекулой SF_6 . Наиболее интересно то, что наблюдался ион SF_6^+ , который при электронной бомбардировке свободных молекул SF_6 в обычных условиях вообще не образуется. Показано, что механизм ионизации практически полностью соответствует переносу заряда от положительных дырок молекуле. Движение дырки после ее создания происходит за счет скачков [89]. Дырка и частица примеси двигаются навстречу друг другу и одновременно вместе к центру кластера за счет поляризационных сил. По оценке авторов [88] дырка может проходить расстояние ≈ 500 Å за более чем 10^4 скачков, прежде чем локализуется и образует ион He_2^+ . Обсуждалось также влияние матрицы на процесс ионизации, в том числе на появление иона SF_6^+ . Авторы работы [88] предположили, что процесс ионизации в кластерах является особенно "мягким".

Позднее в работах [90–92] было установлено, что дырки перемещаются на значительно меньшие расстояния, чем предполагалось ранее (всего несколько скачков). Дырка в кластере локализуется как ион He_2^+ , и кластер выбрасывает фрагмент He_2^+ . Если примесь встречается до этого момента, то вероятность передачи заряда, а также распределение фрагментов сильно зависят от свойств частицы примеси. Например, передача заряда атомам неона является очень эффективной, однако, фрагментация всегда ведет к образованию NeHe_N^+ , а не к образованию Ne^+ . В работе [90] отмечается также, что эффект матрицы, проявлявшийся в образовании иона SF_6^+ в ранних экспериментах [88], возможно, является артефактом [93].

2.7. Возбуждение беспримесных кластеров фотонами

Для электронного возбуждения атомов гелия требуется излучение с энергией фотонов около 20 эВ. Поэтому для исследования процесса взаимодействия кластерных пуч-

ков гелия с фотонами хорошо подходит синхротронное излучение. Флуоресценция кластеров гелия, индуцированная фотонами с энергией 20–30 эВ, исследовалась в [94–97]. В работах [94–96] изучался спектр возбуждения флуоресценции кластеров ${}^4\text{He}_N$. В экспериментах кластерный пучок пересекал линию синхротронного излучения. Измерялся интегральный сигнал люминесценции в зависимости от энергии падающих фотонов. Получены и идентифицированы широкие пики, связанные с переходами $1S \rightarrow 2P$ и $1S \rightarrow 2S$ (запрещенный переход) в атоме гелия. Пики в спектрах кластеров были смещены относительно указанных переходов в атоме. Обнаружен также широкий пик в области энергий 23 эВ, происхождение которого не было установлено. В работах [95, 97] впервые исследовались спектры видимой и инфракрасной (ИК) люминесценции, индуцированной фотонами. Обнаружено, что большинство линий излучения в точности соответствует линиям атомарного и молекулярного гелия, измеренным в газовой фазе. Таким образом, было установлено, что они возникают от атомов и молекул, которые отделяются от кластеров гелия как продукты процесса релаксации электронного возбуждения.

В работе [93] исследовался процесс ионизации кластеров синхротронным излучением в зависимости от энергии фотона и размера кластеров. В экспериментах измерялся масс-спектр небольших кластерных ионов, которые формировались в результате облучения кластерного пучка гелия фотонами, энергия которых превышала пороговую энергию фотоионизации атома гелия. Обнаружено, что распределение кластерных ионов примерно такое же, какое наблюдалось при электронной бомбардировке кластерного пучка (включая и магические числа 7, 10 и 14). Наблюдалось формирование небольших кластерных ионов даже при энергиях фотонов, меньших пороговой энергии для ионизации. Установлено также, что основным механизмом релаксации кластеров после их возбуждения фотонами является флуоресценция, что хорошо согласуется с ранее сделанными предположениями [94].

2.8. Выводы

Исследования показывают, что формирование кластеров ${}^4\text{He}_N$ при расширении газа из сопловых источников происходит за счет роста небольших кластеров, включая He_2 , играющих роль центров конденсации. Наиболее полная информация о начальной стадии роста кластеров получена в экспериментах с пропускающими решетками [49]. Кластеры можно охарактеризовать их распределением по размерам и по скоростям, которое обычно очень узкое. Скорость кластеров определяется первоначальной энтальпией газа в источнике и внутренней точке конденсации определяется несколькими параметрами, включая геометрические характеристики сопла, существует большое различие в распределениях кластеров по размерам и по скоростям для разных установок даже при одинаковых условиях газа над соплом. Параметры пересчета для формирования кластеров определенного размера в соплах разного размера приведены в [98]. Наилучшая информация о распределении кластеров по размерам получена в экспериментах по рассеянию частиц [56], а о скоростях — из ВП-измерений [39].

На основе исследований с заряженными кластерами установлено, что свободный электрон образует в жидком

гелии пузырек (диаметром около 34 Å) в соответствии с принципом обменного отталкивания Паули с окружающими атомами гелия. С другой стороны, положительный ион окружен оболочкой атомов гелия, которая очень сильно сжата в результате электрострикции. Жесткая оболочка вокруг ядра иона, содержащая ≈ 30 –50 атомов гелия, имеет диаметр всего около 12 Å. Ее называют сноуболом (snowball) [99, 100]. Существует энергетический барьер для образования баблона в капельке гелия, который для больших капелек составляет $\approx 1,15$ эВ. Структура положительных и отрицательных ионов в больших кластерах гелия во многом аналогична структуре этих ионов в объемном жидком гелии.

Имеется существенное различие между кластерами ${}^4\text{He}_N$ и ${}^3\text{He}_N$. В то время как первый кластер является связанным комплексом для любого значения N , вычисления показывают, что небольшие капельки ${}^3\text{He}_N$, состоящие менее чем из 30 атомов, являются нестабильными [101, 102]. Нестабильность небольших капелек ${}^3\text{He}_N$ обусловлена большой энергией нулевых колебаний и малой массой изотопа ${}^3\text{He}$. В результате в экспериментах наблюдается существенное различие в характерах зависимостей среднего размера $\langle N \rangle$ от температуры газа над соплом для этих двух изотопов. В то время как в капельке ${}^4\text{He}_N$ средний размер $\langle N \rangle$ увеличивается постепенно с уменьшением температуры, процесс образования капелек ${}^3\text{He}_N$ имеет пороговый характер.

Когда энтропия газа над соплом равна или меньше энтропии газа в λ -точке, возможно подключение нового механизма образования кластеров, обусловленного фрагментацией жидкой фазы. В этом случае в кластерном пучке с большой вероятностью будут формироваться также кластеры "другого" типа за счет конденсации газовой фазы, которая образуется при фрагментации жидких кластеров. Вопрос об идентичности свойств этих двух типов кластеров остается открытым. По-видимому, существует различие между конденсированными и фрагментированными кластерами. Вероятно, различаются не только их распределения по размерам и по скоростям, но и внутренние состояния (в том числе для кластеров одного и того же размера), поскольку различны механизмы их формирования. В частности, эти два типа кластеров могут иметь совершенно разные угловые моменты [23].

В результате исследований установлено, что имеет место процесс захвата (в том числе многократного захвата) частиц кластерами гелия и образования кластеров примеси внутри или на поверхности капелек гелия. Распределение частиц примеси внутри капелек гелия согласуется с предсказанным пуассоновским распределением для многократного захвата [57]. Именно возможность захвата капельками гелия частиц примеси позволяет исследовать спектры одиночных молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия. Результаты таких исследований обсуждаются в разделах 3 и 4.

3. Колебательно-вращательная спектроскопия молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия

В последние примерно пять-семь лет наблюдается поистине взрывной характер роста числа публикаций по колебательно-вращательной спектроскопии одиночных молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия. Мы

рассмотрим лишь наиболее характерные результаты. Отметим, что при колебательном и вращательном возбуждении молекул внутри капелек гелия, в отличие от электронного возбуждения, состояние гелия сохраняется. Самой примечательной чертой колебательно-вращательной спектроскопии молекул внутри капелек ^4He является проявление в спектрах свободного вращения молекул, что служит прямым доказательством сверхтекучей природы нанокapелек гелия. В разделах 3.1–3.5 мы рассмотрим методы колебательно-вращательной спектроскопии молекул внутри гелиевых капелек. Остановимся на описании типичной экспериментальной установки для получения допированных молекулами или кластерами нанокapелек гелия и источников возбуждения молекул, а также методов детектирования сигнала и получения спектров. Будут рассмотрены некоторые результаты по ИК-спектроскопии молекул и кластеров внутри капелек гелия, по двойному микроволновому (МВ-МВ) возбуждению и МВ-ИК-возбуждению, а также по штарковской спектроскопии. Мы остановимся на рассмотрении влияния гелиевого окружения на вращательные постоянные молекул, а также на величину смещения и форму спектральных линий. В разделе 3.6 будут рассмотрены эксперименты по спектроскопии молекул внутри капелек ^3He и смешанных капелек ^3He - ^4He , которые позволили установить пороговый характер возникновения сверхтекучего состояния в кластерах ^4He .

3.1. Экспериментальные методы

Как уже отмечалось в разделе 1, в основе метода спектроскопии молекул внутри нанокapелек гелия лежат два метода — метод молекулярных пучков и метод спектроскопии в матрицах. Именно этим и определяются его преимущества и недостатки. Очевидно, что не все методы получения спектров применимы в случае молекулярных пучков. Например, при использовании хорошо коллимированных пучков практически невозможно получить спектры поглощения молекул, измеряя ослабление возбуждающего излучения. В этом случае лишь лазерно-болометрический метод [103, 104] либо пирозлектрический метод [105–107] детектирования поглощенной энергии позволяют получать спектры

поглощения молекул в пучке. Болометрический метод является довольно распространенным методом исследования с молекулярными пучками [1, 2] и также успешно применяется для исследования ван-дер-ваальсовых комплексов [9–12]. Отметим, что если при возбуждении молекул в пучке болометром (или пироприемником) детектируется увеличение энергии молекулярного пучка, связанное с поглощением энергии из лазерного излучения [103–107], то при возбуждении кластерных пучков этими приемниками чаще всего детектируется уменьшение энергии пучка. Это связано с тем, что поглощение лазерного излучения в большинстве случаев приводит к диссоциации кластеров и к последующему разлету образующихся фрагментов из пучка [9–12]. Происходит обеднение (истощение) пучка, и в результате полная энергия, доставляемая на болометр, уменьшается.

3.1.1. Установки для получения пучков нанокapелек гелия.

Схема типичной экспериментальной установки для исследования спектров молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия показана на рис. 1. Из-за слабой энергии связи атомов в небольших гелиевых кластерах (см. разделы 2.3 и 6.3.2) для образования кластеров обычно требуются высокие плотности и низкие температуры газа в зоне расширения [24] и, следовательно, большой поток газа. Поэтому в установках для получения жидких капелек гелия требуются большие насосы (большие скорости откачки) и (или) очень маленькие отверстия сопла. Поток газа пропорционален величине $p_0 d^2 T_0^{-1/2}$, где d — диаметр отверстия сопла. Обычно в установках для получения жидких нанокapелек гелия диаметр отверстия сопла составляет от 5 до 20 мкм, давление — от 1 до 20 атм и температура — от 10 до 30 К. В экспериментах по получению фрагментированных кластеров сопло иногда охлаждается до 3–4 К. В приближении идеального газа сопло с диаметром отверстия 10 мкм при $T_0 \approx 20$ К и $p_0 \approx 15$ атм обеспечивает поток газа, эквивалентный потоку, который обеспечивает сопло с диаметром отверстия 50 мкм при комнатной температуре и $p_0 \approx 2$ атм [24]. Этот поток составляет примерно $4 \text{ атм см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($\approx 0,16 \text{ ммоль с}^{-1}$). Чтобы реализовать откачку такого потока газа, требуются

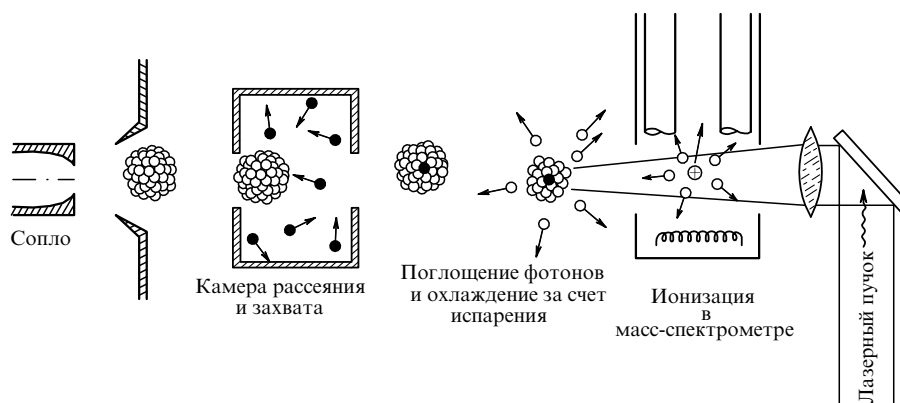


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по исследованию спектров молекул внутри нанокapелек (кластеров) гелия [21]. Большие кластеры (капельки) гелия формируются при расширении газа из сопла. Проходя через камеру рассеяния, они захватывают "гостевую" (исследуемую) молекулу. При дальнейшем движении к масс-спектрометру кластеры облучаются перестраиваемым по частоте лазерным излучением. Когда лазер находится в резонансе с "гостевой" молекулой, поглощенная энергия приводит к испарению атомов гелия из кластера и уменьшению сигнала масс-спектрометра.

диффузионные насосы со скоростью откачки около 10000 л с^{-1} для гелия ($\approx 4000 \text{ л с}^{-1}$ для азота) при предельном рабочем давлении около 3×10^{-4} торр. Обычно в таких установках получают нанокapelьки гелия в несколько тысяч атомов. Отметим, что в случае источников, работающих при температуре ниже 10 К, которые используются для получения больших кластеров гелия ($N \geq 10^5$), требуются либо холодильники с низкой рабочей температурой, либо необходимо непосредственно охлаждать сопло жидким гелием. На расстоянии примерно 1–3 см от сопла пучок кластеров (капелек) коллимируется с помощью скиммера. Чтобы избежать рассеяния пучка на скиммере, передние кромки его стенок должны быть как можно тоньше. Обычно используются изготавливаемые электрофорезным напылением скиммеры с диаметром входного отверстия 0,5–1 мм.

3.1.2. Допирование нанокapelек. После того, как кластерный пучок гелия сформирован с помощью скиммера, кластеры допируются выбранными молекулами или атомами. Как уже отмечалось в разделе 2, существуют два наиболее распространенных метода допирования: 1) прохождение кластерного пучка через газовую ячейку низкого давления; 2) пересечение кластерного пучка другим молекулярным или атомным пучком. Чаще используется первый метод. Длина ячейки с газом обычно составляет около 10 см. В ячейке поддерживается давление, которое обеспечивает получение желаемого числа частиц примеси на кластер. В процессе захвата кинетическая и внутренняя энергия частицы, а также энергия сольватации распределяются в капелке, что приводит к испарению из нее атомов гелия. Как показывают оценки [108], при захвате небольшой молекулы, такой, как HCN, испаряется около 200–250 атомов, на испарение каждого из которых расходуется энергия 5,5–7 К. В результате микроканоническая система в случае кластера ^4He охлаждается до температуры 0,38 К, а в случае кластера ^3He — до 0,15 К [109]. Эти величины довольно хорошо согласуются с теоретическими оценками [110, 111]. В процессе испарения атомов изменяется также угловой момент гелиевой капелки. При захвате частиц капелками гелия реализуется, как отмечалось в разделе 2.4, пуассоновское распределение числа допированных молекул на кластер [57]. Чтобы оптимизировать процесс для захвата только одной частицы на капелку, необходимо, чтобы плотность столбика газа составляла около $330N^{2/3}$ торр [24]. В типичных условиях достаточное для эффективного допирования капелек гелия давление пара составляет около 10^{-4} – 10^{-5} торр, что примерно на четыре порядка ниже давления, обычно используемого для получения допированных кластеров в расширяющихся струях с газаминесителями. Следовательно, указанным методом можно изучать многие вещества, которые невозможно исследовать в расширяющихся струях. Молекулы, захваченные одной и той же капелкой, образуют в ней ван-дер-ваальсовы комплексы.

При установившейся температуре капелки 0,38 К ширина колебательно-вращательного спектра молекулы составляет не более 1 см^{-1} , что меньше величины смещения, индуцированного образованием комплексов. Поэтому спектры разных небольших олигомеров в гелиевых капелках не перекрываются, и захват капелкой более чем одной молекулы приводит только к

уменьшению интенсивности спектра отдельной молекулы без изменения его формы. Напротив, спектры больших олигомеров имеют тенденцию перекрываться, поскольку величина смещения спектра по мере увеличения числа молекул в кластере стремится к асимптотическому пределу [31, 112]. Тем не менее удалось получить комплексы $\text{OCS}-(\text{H}_2)_N$ с числом молекул водорода вплоть до $N = 17$ и успешно разрешить их спектры [113].

3.1.3. Источники излучения для исследования спектров.

Спектроскопия молекул внутри кластеров гелия является довольно новой областью исследований. Поэтому чаще всего именно наличие подходящего источника излучения диктует выбор молекул для изучения. В первых экспериментах [19, 114] исследования проводились с молекулой SF_6 , при этом возбуждалось колебание ν_3 . Молекула SF_6 имеет довольно большое сечение поглощения в области генерации CO_2 -лазера. Для непрерывных, перестраиваемых по частоте CO_2 -лазеров легко доступны мощности до 10 Вт. С целью разрешить вращательную структуру, переход ν_3 в SF_6 позже исследовался с помощью перестраиваемого диодного лазера [20]. Диодные лазеры использовались также в экспериментах по исследованию спектров молекулы OCS [30, 113, 115, 116].

В ранних экспериментах с гелиевыми кластерами, допированными молекулами HF, H_2O и NH_3 [117–119], использовались импульсные лазеры. Преимуществом этих лазеров является высокая мощность и большой диапазон перестройки, а недостатком — широкая линия генерации и индуцируемое ими полевое уширение переходов исследуемых молекул. Это приводит к тому, что иногда бывает трудно понять природу уширения спектральных линий — связано ли оно со взаимодействием с матрицей или с самим лазером.

Мощные, перестраиваемые по линиям газовые лазеры (непрерывные или импульсные) также используются в такого рода экспериментах (см., например, [120]). Из-за редкого набора генерируемых частот указанные лазеры наиболее подходят для исследования небольших молекул с малым моментом инерции и хорошо разделенными линиями. Благодаря большой мощности эти лазеры широко используются в экспериментах по насыщению переходов [33].

Большинство экспериментальных спектров в области 3 мкм [31, 112, 120–122] и 1,5 мкм [33] получено с помощью лазеров на центрах окраски, которые характеризуются широкой областью перестройки, сравнительно большой мощностью (30 и 250 мВт соответственно) и высоким спектральным разрешением. Их можно стабилизировать с точностью не хуже, чем 1 МГц. Поскольку область 1,5 мкм используется в телекоммуникации, при проведении таких измерений можно использовать коммерческие оптические элементы (волокна, коннекторы, высокодобротные резонаторы). При указанных мощностях излучения возможно насыщение сильных однородно уширенных переходов в области 3 мкм с шириной перехода около 10 МГц.

3.1.4. Схемы возбуждения. ИК-возбуждение.

Инфракрасная спектроскопия молекул внутри капелек гелия вызывает, вероятно, наибольший интерес в связи с тем, что она позволяет получить разрешенную вращательную структуру в спектрах даже в случае относительно больших молекул и кластеров. Мы рассмотрим несколько

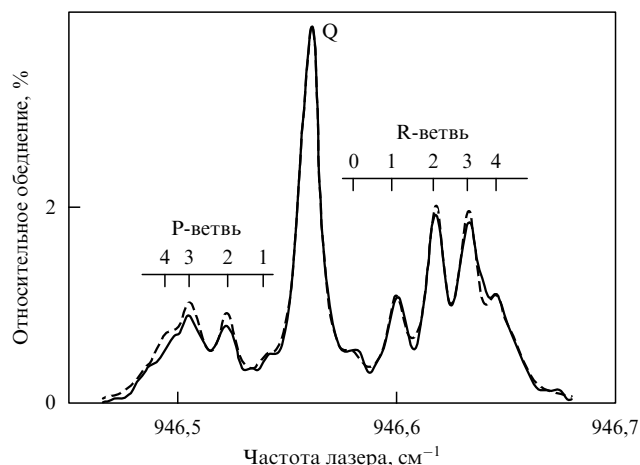


Рис. 2. ИК-спектр поглощения колебания ν_3 молекулы SF_6 внутри капельки $^4\text{He}_N$ ($N = 2700$) (сплошная кривая). Для сравнения показан результат расчета спектра для свободно вращающейся молекулы (штриховая кривая) [26].

примеров. На рисунке 2 приведен спектр поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 внутри капелек ^4He . На рисунке 3 показан спектр поглощения колебания ν_3 молекул OCS внутри капелек ^4He и внутри капелек ^3He . На рисунках 2 и 3а видна хорошо разрешенная враща-

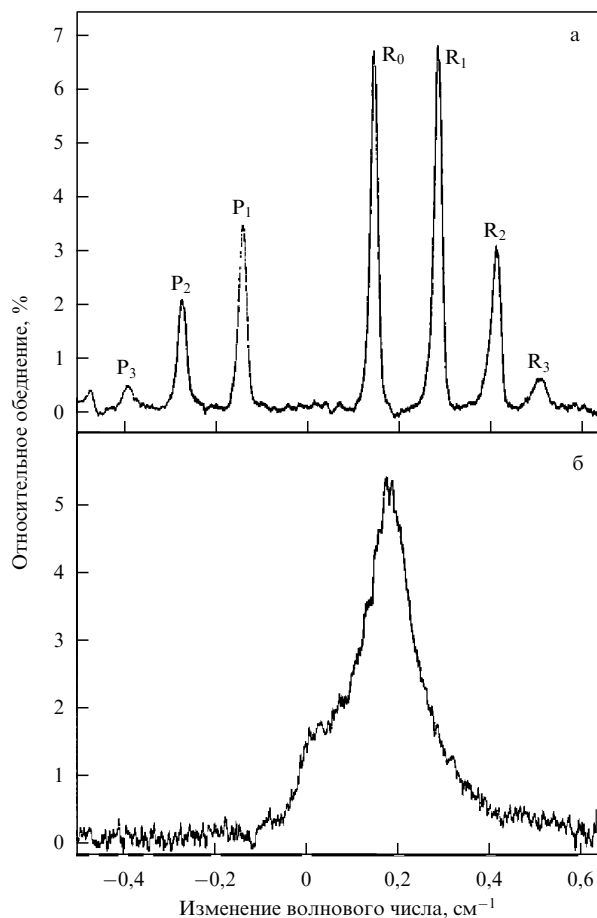


Рис. 3. ИК-спектр поглощения колебания ν_3 молекулы OCS внутри капелек $^4\text{He}_N$ ($N = 6000$) (а) и внутри капелек $^3\text{He}_N$ ($N = 12000$) (б). На оси абсцисс указано изменение волнового числа относительно начала перехода на рис. а при $\nu_0 = 2061,64 \text{ см}^{-1}$ [30].

тельная структура. Эти спектры следует сравнивать с аналогичными спектрами, полученными в "классических" растворителях, в которых вращательная структура наблюдается в лучшем случае только для молекул с малым моментом инерции. Необходимо отметить, что наличие разрешенной вращательной структуры в спектре позволяет измерять температуру кластера. Это очень важный факт, поскольку до этих экспериментов не существовало способа измерения температуры кластеров, более того, даже не выдвигалось предложений как ее измерить. Однако вскоре с помощью перестраиваемых узкополосных лазеров удалось разрешить вращательную структуру в спектрах молекул внутри кластеров гелия, и тем самым измерить температуру кластеров [20, 109, 123].

В дальнейшем схемы возбуждения и детектирования кластерных пучков гелия совершенствовались. Например, вместо болометров, которые использовались в первых экспериментах, стали применяться "прозрачные" для кластерного пучка масс-спектрометрические детекторы. В экспериментах кластерный и лазерный пучки распространяются параллельно навстречу друг другу. Это позволяет увеличить длину отрезка взаимодействия лазерного излучения с кластерным пучком до десятков сантиметров. В такой геометрии стало возможным применение диодных лазеров низкой мощности. Дополнительный выигрыш при использовании в таких установках импульсных лазеров состоит в том, что при измерении сигнала можно применять метод стробирования. При использовании болометров в качестве детекторов успешно применялись также многопроходные ячейки [31] и резонаторы, усиливающие мощность [33]. В то время как многопроходные кюветы позволяют увеличить сигнал примерно в 30–50 раз по сравнению с сигналом в однопроходном случае, резонаторы, усиливающие мощность, дают возможность увеличить его еще примерно на порядок. Следует, однако, иметь в виду, что не всегда можно применять указанные подходы [24]. Спектры молекул внутри наноклапелек гелия исследовались методом обеднения пучка как с помощью болометров, так и масс-спектрометров. Даже при температуре капелек 0,38 К средний угол, на который рассеиваются атомы гелия при испарении, составляет в лабораторной системе координат около 10° . Таким образом, испаряющиеся атомы гелия не попадают на детектор, что приводит к уменьшению потока на оси пучка, т.е. к обеднению пучка.

Микроволновое возбуждение. В случае возбуждения молекул в микроволновой области излучение обычно локализуется внутри волновода, часть которого является коллинеарной кластерному пучку [24]. При этом можно получить более высокую мощность излучения, а также исключить возможность попадания излучения на болометр. В противном случае он может сильно влиять на измеряемый сигнал.

Следует отметить, что вращательная спектроскопия молекул внутри капелек гелия отличается от колебательной и электронной спектроскопии тем, что она является по существу многофотонной. Энергии, связанные с чисто вращательными переходами (0,5–70 ГГц) (табл. 1), являются недостаточными для испарения даже одного атома гелия. Микроволновая спектроскопия молекул внутри капелек гелия основана на том, что в изолированной капельке имеет место вращательная релаксация,

Таблица 1. Вращательные постоянные некоторых молекул, полученные из ИК- или МВ-спектров с разрешенной вращательной структурой. Отсутствие данных в колонке "Мода" означает, что вращательные постоянные получены из чисто вращательных спектров.

Молекула	Мода	$B_{\text{gas}}, \text{см}^{-1}$	$B_{\text{He}}, \text{см}^{-1}$	$B_{\text{He}}/B_{\text{gas}}, \%$	Литература
DCH	—	1,208	0,999	82,7	[125]
HCN	—	1,478	1,204	81,5	[125]
HCN	v_1	1,478	1,175	79,5	[127]
HCCCN	v_1	0,1517	0,0525	34,6	[122]
HCCCN	$2v_1$	0,1517	0,0518	34,1	[33]
(HCCCN) ₂ (A)	$v_1(v_2)$		0,0168		[112]
(HCCCN) ₂ (B)	$v_1(v_2)$	0,0113	0,0050	42,2	[112]
CF ₃ CCH	$2v_1$	0,2851	0,0717	25,15	[33]
CH ₃ CCH	$2v_1$ (A)	0,1908	0,1004	52,6	[33]
CF ₃ CCH	$2v_1$ (B)	0,0960	0,0355	37	[33]
HF	v_1	19,787	19,47	98,4	[140]
(HF) ₂	$v_1(v_2)$	0,2167	0,0986	45,5	[133]
N ₂ -HF	v_1	0,1066	0,045	42,2	[136]
CO-HF	v_1	0,524	0,1022	19,5	[136]
OC ³² S	v_3	0,2029	0,0732	36,1	[139]
OC ³⁴ S	v_3	0,1979	0,0706	35,7	[139]
CO ₂	v_3	0,39	0,154	39,5	[32]
<i>p</i> H ₂ -OC ³⁴ S (A)	v_3		0,0847		[115]
<i>p</i> H ₂ -OC ³⁴ S (B)	v_3		0,0544		[115]
<i>p</i> H ₂ -OC ³⁴ S (C)	v_3		0,0422		[115]
SF ₆	v_3	0,0911	0,034	37,3	[20]
HCOOH (A)	$v_2(v_1)$	2,5758	1,3811	53,6	[134]
HCOOH (B)	$v_2(v_1)$	0,4020	0,2970	73,9	[134]
HCOOH (C)	$v_2(v_1)$	0,3470	0,1996	57,5	[134]
DCOOH (A)	v_1		1,16		[134]
DCOOH (B)	v_1		0,24		[134]
DCOOH (C)	v_1		0,21		[134]
NH ₃	v_2	9,96	7,5	75,3	[120]
(CH) ₃ SiCCH (A)	$2v_1$	0,1056	0,0275	26,04	[33]
(CH) ₃ SiCCH (B)	$2v_1$	0,0654	0,0144	22,02	[33]
Mg-HCN	v_1		0,0285		[121]
Mg ₃ -HCN (A)	v_1		0,035		[121]
Mg ₃ -HCN (B)	v_1		0,0167		[121]

которая позволяет молекуле внутри капельки время от времени поглощать фотоны, энергия которых переходит в энергию капельки. В экспериментах установлено, что при возбуждении молекул микроволновым излучением можно получить сигналы примерно такой же величины, как и в случае колебательного возбуждения. Этот факт используется для оценки числа циклов вращательной релаксации, которые должна испытать каждая молекула за время (примерно 100 мкс) ее нахождения в микроволновом поле. Таким образом получена, например, оценка времени релаксации молекулы HCCCN [124].

Наличие мощных источников микроволнового излучения (> 10 Вт) и большие значения дипольных моментов переходов молекул в этой области спектра делают возможным проведение экспериментов по спектроскопии насыщения [122, 124, 125]. Результаты таких экспериментов позволяют установить природу неоднородного уширения спектров и определить его величину (см. раздел 3.2).

Метод двойного резонанса и штарковская спектроскопия. Спектры молекул внутри кластеров гелия исследовались методами двойного МВ-МВ- и МВ-ИК-резонанса, а также методом штарковской спектроскопии. Известно, что метод двойного резонанса позволяет выделять однородную ширину линий на фоне неоднородного уширения. Первые эксперименты по двойному

резонансу, а именно по МВ-МВ-резонансу, проводились с молекулой HCCCN [124]. Возбуждались вращательные переходы молекулы R(3) и R(4). Измерения в условиях насыщения этих переходов показали, что типичная форма линий является преимущественно неоднородно уширенной. Ожидалось, что спектры двойного резонанса должны непосредственно выявить однородную составляющую линий. Однако в этих экспериментах наблюдались гораздо более широкие линии, чем предполагалось. Уширение линий интерпретировалось как признак спектральной диффузии.

Чтобы прояснить ситуацию, с молекулой HCCCN в дальнейшем проводились эксперименты по двойному МВ-ИК-резонансу [122]. Независимо эксперименты по двойному МВ-ИК-резонансу проводились также с молекулой OCS [126]. Следует отметить, что в случае МВ-ИК-резонанса в экспериментах можно реализовать его преимущество, заключающееся в том, что с помощью МВ-излучения можно исследовать всю совокупность вращательных уровней, а именно, зондировать также вращательные состояния, не связанные с излучением накачки. В экспериментах [122, 126] установлено, что все вращательные уровни до некоторой степени заселяются под воздействием излучения накачки, что, вероятно, обусловлено быстрой вращательной диффузией. Действительно, времена вращательной релаксации молекул в гелиевых капельках лежат в наносекундном диапазоне [124] (см. раздел 3.3).

Эксперименты по штарковской спектроскопии молекул внутри кластеров гелия показали, что этот метод является потенциально очень полезным для изучения взаимодействия молекул примеси с гелиевым окружением, а также деформации молекул и комплексов мягким гелиевым растворителем [31, 127]. В работе [127] исследовалась форма линии R(0) молекулы HCN в ИК-области. Обнаружено расщепление линии, а распределение интенсивности линии оказалось аналогичным ожидаемому для изолированной молекулы. Расщепление линии авторы работы [127] связывали с расщеплением компонент $|M| = 0, 1$. Оно наблюдалось даже при нулевом поле как слабо разрешенная дублетная структура линии R(0) (рис. 4).

Отметим, что одним из проявлений эффекта Штарка является перемешивание вращательных состояний [128]. В случае капелек гелия за счет прилипания атомов гелия к молекуле, находящейся внутри кластера, можно индуцировать (обычно запрещенные) Q-ветви в таких линейных молекулах, как HCN и HF, вращательные постоянные которых довольно велики. Поэтому их спектры в капелях гелия содержат только линии R(0). Методом штарковской спектроскопии можно непосредственно измерить начало полосы (нулевую линию), а также вращательную постоянную молекулы [127]. В таких экспериментах обычно применяют сравнительно слабое поле, чтобы не индуцировать большие смещения линий. Величина смещения измеряется в зависимости от величины поля, и с помощью экстраполяции к нулевому полю получают точное положение Q-ветви.

Следует отметить, что иногда вращательная структура в спектрах является нежелательным фактором, и ее стараются подавить. Вращательная структура в ряде случаев не только не дает дополнительной информации, но и препятствует получению желаемой информации. Во-первых, спектр молекулы за счет вращения делится

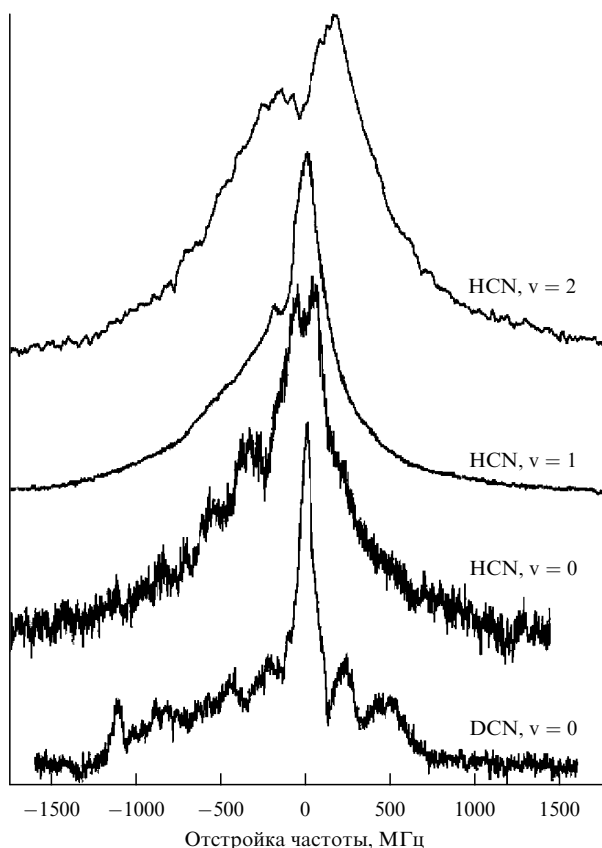


Рис. 4. Линия $R(0)$ молекулы DCN ($v_1 = 0$) и молекулы HCN ($v_1 = 0, 1, 2$) (данные работ соответственно [125], [125], [127] и [33]). Отчетливо проявляется неоднородное уширение. Эти результаты показывают, что колебательное возбуждение не сильно влияет на структуру уширения линии, в то время как изменение массы молекулы примеси приводит к значительному изменению динамики молекулы внутри капельки. (Из работы [24].)

на совокупность линий и, следовательно, уменьшается измеряемый сигнал. Во-вторых, типичная ширина спектра составляет величину, сравнимую с величиной $k_B T$ (0,38 К или $0,26 \text{ см}^{-1}$), где k_B — постоянная Больцмана. Вращательное уширение спектра приводит к потере разрешения при попытке разрешить близко расположенные линии или полосы. Это обстоятельство является типичным, например, в случае кластера, состоящего из одинаковых молекул.

Для полярных молекул в газовой фазе элегантным решением является использование метода спектроскопии маятниковых состояний [126, 129], который заключается в применении достаточно сильного статического поля, чтобы конвертировать вращение молекулы в колебания (прецессию) дипольного момента вокруг направления внешнего поля. В пределе сильного статического поля (и в условиях, когда постоянный и наведенный дипольные моменты параллельны друг другу) весь вращательный контур претерпевает коллапс в одну линию, совпадающую с линией чисто колебательного перехода. Интегральная интенсивность этой линии в три раза больше таковой в нулевом поле. Этот метод применялся в экспериментах с каплями гелия в работах [31, 130]. В случае гелиевых кластеров этот метод особенно привлекателен, что связано как с очень низкой температурой, так и с увеличением момента

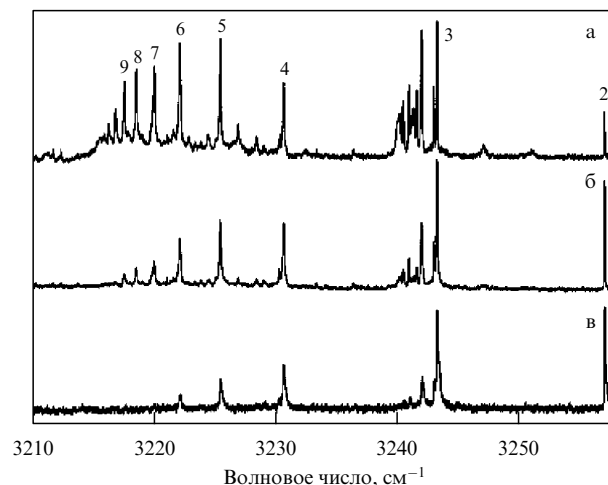


Рис. 5. Штарковские спектры линейных цепочек молекул $HCCCN$ [112]. Цифры 2, ..., 9 обозначают число мономеров в цепочке. Спектр демонстрирует, что высокое разрешение можно получить за счет спектроскопии маятникового состояния. По мере уменьшения размера капельки гелия число молекул в цепочке уменьшается (переход от рис. а к рис. в).

инерции молекул. Указанные факторы позволяют легко реализовать требуемый предел "сильного поля". С помощью этого метода получены разрешенные спектры линейных цепочек, содержащих до 8 молекул HCN [31] и до 12 молекул $HCCCN$ [112] (рис. 5, см. также раздел 5.1).

Подавить вращение молекул внутри капелек гелия можно также, заменив ^4He на ^3He [30, 115]. Этот метод применялся в [113, 116], где индуцировался коллапс полосы поглощения комплексов $OCS-(H_2)_N$, чтобы определить N по измеренным смещениям полос. Указанный метод применим также к неполярным молекулам. Однако в случае кластеров ^3He линии не будут такими же узкими, как в случае кластеров ^4He .

3.2. Симметрия молекул внутри капелек гелия

Тонкая вращательная структура в колебательно-вращательных спектрах молекул внутри нанокapелек ^4He впервые наблюдалась в экспериментах по исследованию спектра SF_6 [20]. Впоследствии она наблюдалась в спектрах довольно большого числа разных молекул (см., например, [131–136]). Таблица 1 содержит список некоторых молекул, вращательная структура которых была разрешена в ИК-спектрах. Почти во всех случаях наблюдаемая колебательно-вращательная структура подобна колебательно-вращательной структуре, которая характерна для этих молекул в газовой фазе (сохранение линейности, симметрии, правил отбора), хотя вращательные постоянные часто претерпевают драматическое изменение (см. табл. 1).

Объемные возбуждения гелиевой капельки должны понижать симметрию капельки. Однако при низкой температуре капелек, как показывают вычисления, основанные на жидко-капельной модели, не существует термически возбужденных фононов [111] (см. раздел 6.3). Термически могут быть возбуждены только поверхностные моды капельки, но они слабо связаны с сольватированными молекулами, хотя, в конечном счете, именно они являются ответственными за релаксацию молекул в равновесное состояние с каплей.

Следует отметить, что в колебательно-вращательных спектрах молекул в гелиевых каплях не наблюдались фоновые крылья (ФК). Они обычно располагаются со стороны высоких частот по отношению к молекулярным переходам и возникают из-за возбуждения одного или нескольких фононов растворителя. Фононные крылья наблюдаются и часто преобладают в электронных спектрах молекул [137] (см. раздел 4.8).

Наблюдаемая в экспериментах симметрия колебательно-вращательных спектров молекул внутри капелек гелия, которая аналогична симметрии спектров молекул в газовой фазе, является сильным аргументом в пользу того, что молекулы находятся практически в однородном окружении. Это говорит об отсутствии поверхностных локализованных состояний, поскольку пониженная симметрия таких состояний должна приводить к расщеплению вырожденных магнитных уровней, как это наблюдалось в электронном спектре эксимера He_2^* , который локализуется на поверхности гелиевой капли [138]. Как только молекула проникает на глубину одного или двух приповерхностных слоев, можно полагать, что она попадает в область относительно однородного потенциала. Теннис и Вилесов с соавторами [139] предложили трактовать движение сольватированной молекулы как движение свободной частицы в сферическом ящике. Результирующий потенциал внутри капли действует на молекулу таким образом, что она локализуется именно в центре капли.

Относительно большая плотность состояний центра масс, связанных с вращением молекулы, которая изменяется при колебательно-вращательном возбуждении, является источником неоднородного уширения в спектре. Первоначально считалось, что квантование поступательного движения должно приводить к потенциально разрешаемой тонкой структуре спектральных линий. Однако спектры обычно измеряются в условиях довольно широкого распределения капелек по размерам, поэтому все детали тонкой структуры размываются, и в результате наблюдается неоднородное уширение спектра.

Можно полагать, что взаимодействие состояний центра масс и вращательного движения молекулы вносит значительный вклад в неоднородное уширение спектральных линий, наблюдаемых в колебательно-вращательных спектрах [24]. Однако до сих пор в вычислениях пренебрегалось зависимостью взаимодействия гелия с молекулой от колебательного возбуждения. В этом случае модель будет предсказывать, что форма линии не зависит от колебательного перехода. Как только появятся колебательно-усредненные потенциалы для различных колебательных состояний, станет возможным более детально предсказывать формы линий. Пока такая количественная теория не разработана.

3.3. Формы вращательных линий

Прямое доказательство существования неоднородного уширения вращательных линий имеется только для нескольких молекул [24]. Тем не менее есть основания полагать, что это является общим для всех молекул. Одна из причин состоит в том, что колебательно-вращательные линии редко соответствуют лоренцевским формам линий, предсказываемым простыми моделями уширения линий за счет времени жизни уровней.

Это, в частности, очевидно в случае молекулы HCN , для которой переход $R(0)$ ($J = 0 \rightarrow 1$) исследовался в нескольких колебательных состояниях, а также в случае дейтерированной молекулы (см. рис. 4). В спектре молекулы OCS линии в Р- и R-ветвях имеют крылья, по которым можно оценить положение начала полосы и ее ширину. Интенсивности этих крыльев растут с увеличением J . Возможное объяснение этого дается в работе [137]. Данные свидетельствуют, что неоднородное уширение дает величину вклада в ширину линии ~ 300 МГц или более, что соответствует времени жизни уровня несколько наносекунд. Однако часто колебательная и вращательная релаксации происходят за большие времена (за исключением, возможно, случая колебательно-возбужденных молекул HF) [140], хотя намного быстрее, чем за времена 0,1–1 мс, характерные для времени эксперимента (табл. 2, 3).

Таблица 2. Времена жизни колебательных состояний, вычисленные из однородных значений ширины линий молекул внутри капелек гелия (в случае Ar-HF — непосредственные измерения). В колонке "Примечание" указана причина уширения линий. Когда в качестве причины указывается релаксация, предполагается, что доминирующей причиной уширения линий является колебательная релаксация. (Данные работы [24].)

Молекула	Мода	Время жизни, нс	Примечание	Литература
HCOOH	ν_1 (A)	0,12	Ферми-резонанс	[134]
HCOOH	ν_1 (B)	0,09	Ферми-резонанс	[134]
HCOOH	ν_1 (C)	0,05	Ферми-резонанс	[134]
$d_1\text{-HCOOH}$	ν_1	0,15	Ферми-резонанс	[134]
$\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{CH}$	ν_3	0,12	Ферми-резонанс	[132]
$\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{CH}$	ν_3	≈ 1	Ферми-резонанс	[132]
$(\text{HCN})_2$	ν_1	$> 0,64$	?	[133]
$(\text{HCN})_2$	ν_2	0,15	Диссоциация	[133]
$(\text{HF})_2$	ν_2	$> 0,53$	Диссоциация	[133]
$(\text{HF})_2$	$\nu_2 + \nu_5$	7×10^{-3}	Релаксация	[133]
$(\text{HF})_2$	$\nu_1 + \nu_4$	3×10^{-3}	Релаксация	[133]
Ar-HF	ν_1	$1,5 \times 10^6$	?	[135]
SF_6	ν_3	0,56	Релаксация	[131]
CH_3CCN	$2\nu_1$	0,16–1,5	Релаксация	[33]

Таблица 3. Времена жизни вращательных уровней молекул внутри капелек гелия. В колонке "Примечание" указаны моды капелек, ответственные за вращательную релаксацию. (Данные работы [24].)

Молекула	Уровень или полоса	Время жизни, нс	Примечание	Литература
HCN-DCN	$J = 0$	~ 10	Поверхностные?	[125]
HCCCN	$J = 3, 4$	2–20	Поверхностные?	[124]
HCCCN	$J = 2, 4$	10–100	Поверхностные?	[122]
HF	$\nu = 1, J = 1$	12×10^{-3}	Объемные	[140]
$(\text{HF})_2$	$\nu_1, K = 1$	$2,7 \times 10^{-3}$	Объемные	[133]

Такая медленная релаксация связана с тем, что частоты мод молекулы сильно отличаются от частот гелиевой "бани" (гелий не может реагировать во временной шкале колебательных движений молекулы). Максимальная энергия элементарного возбуждения в объеме жидкого ^4He составляет около 20 К [141]. В результате этого колебательно-поступательная (V-T) и, в большинстве случаев, даже колебательно-колебательная (V-V) релаксации требуют одновременного создания большого числа (10–100) фононов (ротоннов) в гелии. Можно

полагать, что скорость таких процессов мала и уменьшается экспоненциально с увеличением числа вовлеченных фотонов.

Все экспериментальные данные показывают, что профили линий определяются временами релаксации, только когда энергии одного вращательного кванта достаточно для возбуждения объемных мод капли. Поскольку в этом случае энергия должна быть не меньше энергии ротонов ($\approx 8,6$ К), только небольшие молекулы, имеющие большие вращательные постоянные, проявляют такое поведение. Наблюдаемые в экспериментах линии имеют ширину около 1 см^{-1} , соответствующую временам релаксации 1–10 пс (см. табл. 3).

3.4. Изменение вращательных постоянных

Важной характеристикой вращательной структуры внедренных в капельки гелия молекул является то, что в большинстве случаев эффективные вращательные постоянные существенно меньше их значений в газовой фазе. Для молекул, вращательные постоянные которых намного больше, чем 1 см^{-1} , эти постоянные изменяются незначительно, в то время как для тяжелых молекул они уменьшаются в 3–4 раза (см. табл. 1). Очевидно, что когда молекула вращается внутри гелия, по крайней мере, какая-то часть гелия должна двигаться и за счет кинетической энергии вносить вклад в эффективный момент инерции вращения молекулы. Для описания движения гелия предложено несколько моделей.

В первой, простой модели [20, 139] предполагается, что определенное число атомов гелия, жестко связанных с молекулой, вращаются вместе с ней и непосредственно вносят вклад в момент инерции молекулы. Оказалось, что эта модель хорошо работает как для SF_6 , так и для OCS — положение и число атомов гелия, жестко связанных с молекулой, согласуется с экспериментально наблюдаемыми изменениями в моментах инерции. Однако эта простая модель имеет следующие недостатки. Во-первых, по оценкам, полученным при применении этой модели, для более легких молекул, таких, как NH_3 или HCN , даже один жестко связанный с молекулой атом гелия должен увеличивать момент инерции почти на порядок больше, чем наблюдается в экспериментах. Во-вторых, оказалось, что результаты, полученные с комплексом OCS-H_2 в гелии, [115] совершенно не согласуются с этой моделью.

Более сложная модель, в которой предполагается, что первый сольватирующий слой состоит из нормальной части гелия, предложена в [30]. На основе результатов классического эксперимента Андроникашвили [142], авторы модели предположили, что часть нормальной жидкости жестко связана с молекулой и вращается вместе с ней, увеличивая тем самым момент инерции молекулы. Однако эта модель является неполной, так как в ней не определена пространственная зависимость плотности нормальной и сверхтекучей жидкости.

Для описания вклада гелия в момент инерции молекул развита также квантовая гидродинамическая модель. В основе модели лежит тот факт, что линейное движение жесткого тела через идеальную жидкость индуцирует движение жидкости, которое вносит вклад в эффективную массу для поступательного движения. Например, для сферы увеличение эффективной массы точно равно половине массы вытесненной жидкости [143]. Аналогично, вращение эллипсоида генерирует

кинетическую энергию гелия, пропорциональную квадрату угловой скорости, и тем самым вносится вклад в эффективный момент инерции. Однако оказалось, что полученный с помощью этой модели вклад в момент инерции молекул составляет лишь малую часть наблюдаемого в эксперименте [31, 144]. С другой стороны, плотность гелия вокруг молекулы очень неоднородна. В работе [145] развита квантовая гидродинамическая модель, которая надлежащим образом учитывает анизотропию плотности. Оцененные с помощью этой модели моменты инерции для ряда молекул в гелиевых капелках хорошо согласуются с экспериментом.

Разработан также подход, который называется приближением адиабатического слежения [22, 24]. Он базируется на том, что потенциал взаимодействия между молекулой и атомами гелия является анизотропным. Гелий рассматривается как двухкомпонентная жидкость. Предполагается, что часть атомов гелия первой сольватирующей оболочки движется вместе с молекулой при ее вращении. Считается, что плотность гелия во вращающейся системе координат молекулы является постоянной и равной плотности гелия вокруг неподвижной молекулы [145]. С физической точки зрения такой подход допустим, когда минимальное расстояние между вращательными уровнями 2 В намного меньше энергии ротона, которая определяет максимальную энергию коллективных возбуждений [24]. Эта модель довольно хорошо описывает движение в гелии молекул со сравнительно большой массой и малым значением вращательной постоянной (например, SF_6 , OCS), в то же время она не годится для описания движения молекул с малой массой и большим значением вращательной постоянной (например, HCN , HCCN) (см. [22], [24] и приведенные там ссылки).

Отметим, что в экспериментах установлено, что при колебательном возбуждении молекул внутри капелек гелия вращательные постоянные изменяются намного сильнее, чем при возбуждении в газовой фазе [24, 33]. Например, для молекулы HCCCN полное увеличение вращательного момента инерции при колебательном возбуждении изменяется от $0,35 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2$ в газовой фазе до $9,2 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2$ в гелиевых капелках, а для молекулы CH_3CCN — от $0,32 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2$ до $8,5 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2$ [33] (см. для сравнения данные для этих молекул в табл. 1). Эти результаты показывают, что указанные изменения обусловлены в основном изменением вклада гелия в эффективный момент инерции. Как и ожидалось, возбужденные колебательные состояния имеют большие вклады за счет гелия, чем основное состояние. Отсюда следует, что при возбуждении молекулы около нее увеличивается плотность и (или) анизотропия гелия. В то же время отсутствие ФК в колебательно-вращательных спектрах указывает на то, что эти изменения должны быть незначительными. Для расчета структуры сольвата и изменений моментов инерции в зависимости от колебательного уровня необходимо знание зависимости потенциала взаимодействия от колебательной энергии. Однако такие данные отсутствуют.

3.5. Кластеры молекула-водород внутри капелек гелия

Исследование спектров кластеров молекула-водород внутри капелек гелия представляет особый интерес в связи с сугубо квантовой природой молекулы водорода. Свойства этой молекулы исследовались по ее влиянию на

спектры линейной молекулы OCS [113, 115, 116]. Первые исследования ван-дер-ваальсовых комплексов OCS-H₂ (-HD, -D₂) [115] показали, что молекула водорода находится в кольцеобразном минимуме потенциальной энергии около молекулы OCS и довольно сильно делокализована относительно среднего положения плоскости, проходящей через молекулы OCS и H₂.

В работе [116] обнаружено, что по мере добавления молекул параводорода к ван-дер-ваальсову комплексу OCS-(pH₂)_N внутри капелек ⁴He (0,38 К) или внутри смешанных капелек ³He-⁴He (0,15 К) колебательно-вращательный спектр комплекса довольно быстро становится похожим на спектр симметричного волчка. Однако Q-ветвь исчезает при $N = 5$ и $N = 6$, и спектр делается похожим на спектр линейной молекулы, т.е. становится таким же, как и для одиночной молекулы OCS внутри капельки гелия. Это, вероятно, связано с тем, что бозонные (момент инерции $I = 0$) молекулы параводорода pH₂ образуют полное кольцо симметрии C_{Nv} ($N = 5-6$) вокруг молекулы OCS и в результате в спектре молекулы Q-ветвь не проявляется.

Интересный эффект наблюдался в [113]: установлено, что для кластеров OCS-(pH₂)_N при $N = 14-16$ Q-ветвь снова исчезает при температуре 0,15 К и не исчезает при 0,38 К. Авторы работы [113] предположили, что при низкой температуре (0,15 К) большая делокализация молекул pH₂ приводит к бозонному обмену и, следовательно, к сверхтекучему состоянию водородных колец. Это эффективно индуцирует группу симметрии C_{∞v} и запрещает любые состояния с $K \neq 0$. При высокой температуре (0,38 К) молекулы pH₂ делокализованы меньше и термически заселенные состояния $|K| > 0$ дают Q-ветвь. Таким образом, в работе [113] речь идет о наблюдении сверхтекучего состояния водорода.

Совершенно другое объяснение этого эффекта дается в работе [24], авторы которой предполагают, что при указанных значениях N молекулы pH₂ образуют несколько колец вокруг молекулы OCS с разным числом N_i молекул в кольце. Можно представить ситуацию, когда образуются два кольца с $N_i = 6$ и $N_i = 8$ молекул pH₂ со структурой C_{2v}. Исходя из данных для мономера OCS-H₂, для рассматриваемой структуры можно получить момент инерции $I_a \approx 370$ а.е.м. Å². Из этого следует, что самое низкое состояние с вращательным угловым моментом вдоль оси молекулы OCS ($K = 2$) будет иметь энергию возбуждения 0,26 К. Следовательно, это состояние может быть значительно заселенным при температуре 0,38 К и не заселенным при 0,15 К. Следующие две молекулы pH₂ могут затем присоединиться к двум концам молекулы OCS на оси, сохраняя симметрию C_{2v} и окончательно заполняя оболочку из 16 молекул pH₂ вокруг OCS. Такое объяснение не предполагает наличия сверхтекучего состояния H₂. Вероятно, вопрос, связанный с кластерами pH₂, нуждается в дальнейшем изучении, чтобы обосновать утверждение о сверхтекучести H₂.

3.6. Спектроскопия молекул внутри капелек ³He и ³He-⁴He

ИК-спектры молекул исследовались также внутри капелек ³He и смешанных капелек ³He-⁴He (на примере SF₆ [109, 146] и OCS [30, 139]). В смешанных капелях атомы ⁴He из-за их несколько более низкой энергии нулевых колебаний локализуются преимущественно вокруг молекулы примеси [147]. Таким образом, внутри кластера ³He

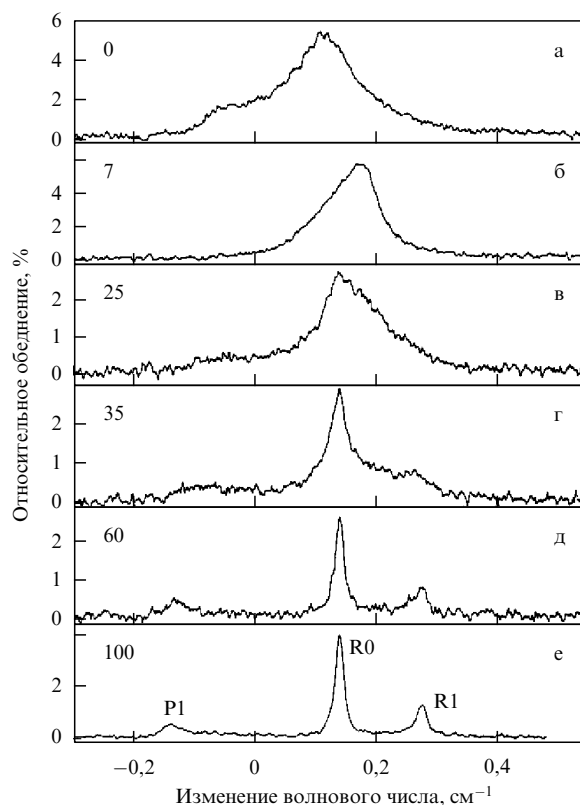


Рис. 6. Эволюция ИК-спектра молекулы OCS внутри капельки ³He_N (рис. 3б) по мере увеличения среднего числа атомов $\langle N \rangle$ в капелке ⁴He_N: $\langle N \rangle = 0$ (а); $\langle N \rangle = 7$ (б); $\langle N \rangle = 25$ (в); $\langle N \rangle = 35$ (г); $\langle N \rangle = 60$ (д); $\langle N \rangle = 100$ (е). На оси абсцисс указано изменение волнового числа по отношению к $\nu_0 = 2061,71$ см⁻¹. (Из работы [26].)

формируется кластер ⁴He. При небольшом числе атомов ⁴He спектры молекул внутри кластера ³He являются неоднородно уширенными (рис. 6). Неоднородное уширение связано с различным числом атомов ⁴He в кластерах ³He в пучке. В других отношениях спектры напоминают таковые в чистых кластерах ⁴He, за исключением того, что температура капельки значительно ниже ($\approx 0,15$ К), что определяется охлаждением ³He за счет испарения. По мере того, как концентрация атомов ⁴He в расширяющейся смеси увеличивается от 0,1 % до 4 %, температура капелек ⁴He возрастает до предельного значения (0,38 К) [24].

Исследования ИК-спектров молекулы OCS в чистых капелях ³He показали [30, 139], что спектр испытывает коллапс в одну широкую полосу (рис. 3б), как и в случае использования классической жидкости. Напротив, в капелке ⁴He наблюдается хорошо разрешенная вращательная структура (рис. 3а). Поскольку потенциалы взаимодействия молекулы OCS с ³He и ⁴He примерно одинаковы, указанное различие может быть связано с разными состояниями капельки — сверхтекучим для ⁴He и нормальной жидкости для ³He.

В работе [30] изучался пороговый характер возникновения сверхтекучего состояния в кластерах ⁴He по ИК-спектру поглощения OCS. В большие кластеры ³He, содержащие молекулы OCS, постепенно добавляли контролируемое число атомов ⁴He (примерно до 100 атомов на кластер). При этом в ИК-спектре постепенно проявлялась вращательная структура (см. рис. 6), что

указывало на плавный переход в сверхтекучее состояние. Сверхтекучесть практически полностью устанавливалась при числе атомов ${}^4\text{He}$ в кластере $N \approx 60$, что составляет примерно два слоя сольвата. Дальнейшее увеличение числа атомов ${}^4\text{He}$ в кластере не приводило к качественному изменению спектра молекулы [30]. Отметим здесь, что переход для возникновения сверхтекучего состояния гелия, возможно, и не является плавным. Плавный характер наблюдаемого порога может быть обусловлен конечной шириной распределения кластеров ${}^3\text{He}$ по размерам и конечной шириной распределения атомов ${}^4\text{He}$ в кластерах ${}^3\text{He}$ по концентрации в условиях эксперимента.

3.7. Выводы

Самой примечательной особенностью колебательно-вращательных спектров молекул внутри нанокapелек гелия является проявление в спектрах свободного вращения молекул. На примере ряда молекул показано, что колебательно-вращательная структура спектров молекул внутри нанокapелек гелия является точно такой же, которая характерна для этих молекул в газовой фазе (сохранение линейности, симметрии, правил отбора), хотя вращательные постоянные претерпевают большие изменения. Именно проявление свободного вращения молекул внутри капелек гелия служит прямым спектроскопическим доказательством сверхтекучей природы нанокapелек гелия.

Симметрия колебательно-вращательных спектров молекул внутри капелек гелия аналогична симметрии молекул в газовой фазе, что представляет собой сильный аргумент в пользу того, что молекулы находятся практически в однородном окружении. Это свидетельствует об отсутствии поверхностных локализованных состояний, поскольку пониженная симметрия таких состояний должна приводить к расщеплению вырожденных магнитных уровней.

Установлено, что в большинстве случаев спектральные линии являются неоднородно уширенными. Источник неоднородного уширения линий — относительно большая плотность состояний центра масс, связанных с вращением молекулы, которая изменяется при колебательно-вращательном возбуждении молекулы. В колебательно-вращательных спектрах молекул внутри капелек гелия не наблюдаются ФК. Это указывает на то, что при колебательном и вращательном возбуждении молекул состояние гелия сохраняется.

Важной характеристикой вращательной структуры внедренных в капельки гелия молекул является то, что в большинстве случаев эффективные вращательные постоянные существенно меньше их значений в газовой фазе. При колебательном возбуждении молекул внутри капелек гелия вращательные постоянные изменяются намного сильнее, чем при возбуждении в газовой фазе. Разработанные теоретические модели довольно хорошо описывают многие из полученных экспериментальных данных. Однако не существует теории, которая могла бы объяснить всю совокупность наблюдаемых результатов.

С помощью метода ИК-спектроскопии молекул ОСС внутри смешанных кластеров ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ установлено пороговое число атомов для возникновения сверхтекучего состояния в кластерах ${}^4\text{He}_N$. Показано, что сверхтекучесть кластера ${}^4\text{He}_N$ практически полностью устанавливается при числе атомов ${}^4\text{He}$ в кластере $N \approx 60$.

Привлекательным свойством колебательно-вращательной спектроскопии в гелиевых капелках является очень малое смещение нулевых колебательных линий, обычно меньше, чем 0,1 %. В отличие от этого спектроскопия в традиционных матрицах Ne или Ar дает, как правило, намного большее смещение полос. Например, в случае HF смещения полосы за счет матрицы составляют 0,067 %, 0,24 % и 1,1 % для He, Ne и Ar соответственно [148]. Небольшие смещения в гелии обусловлены в основном его низкой плотностью и поляризуемостью (даже по сравнению с другими благородными газами). Однако результаты экспериментов показывают также, что часто происходит удачная взаимная компенсация эффектов, которая приводит к сдвигам меньшим, чем следовало бы ожидать [24].

4. Электронная спектроскопия молекул и кластеров внутри капелек гелия

Спектроскопии молекул и кластеров внутри нанокapелек гелия при их электронном возбуждении посвящено довольно много публикаций (см. недавний обзор [25], а также более ранние обзоры [149–151]). Мы рассмотрим лишь наиболее общие черты и характерные признаки электронной спектроскопии молекул внутри капелек гелия и остановимся на нескольких конкретных примерах. Отметим, что электронная спектроскопия во многом схожа с колебательной спектроскопией, однако имеются и сильные различия. Так, например, состояние гелия обычно сохраняется при колебательном и вращательном возбуждении молекул, внедренных в кластер, в то время как при электронном возбуждении степени свободы гелия могут возбуждаться. Это связано с большим изменением потенциала взаимодействия между молекулой и атомами гелия при электронном возбуждении, которое обуславливает большое изменение равновесной конфигурации гелиевой сольватирующей оболочки. Будучи очень мягким, жидкий гелий весьма чувствителен к взаимодействию с частицей примеси. Электронное возбуждение может значительно изменить как силу взаимодействия, так и ее анизотропию, а в некоторых крайних случаях даже изменить притягивающее взаимодействие на отталкивающее, что приводит к выбросу возбужденных частиц из капельки. В более умеренных случаях электронное возбуждение может вызывать большое изменение вращательных постоянных и возникновение ФК в спектрах. Таким образом, электронные спектры молекул и кластеров внутри капелек гелия несут богатую информацию о структуре и динамике гелиевого окружения.

4.1. Эксперимент и метод

В случае электронной спектроскопии внутри капелек гелия возбуждение осуществляется в диапазоне длин волн примерно от 1,5 мкм до вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Для возбуждения обычно применяются коммерческие лазеры и синхротронное излучение. В экспериментах успешно используются непрерывные диодные лазеры [85, 86], Ti-Sa-лазеры [152–155], а также наносекундные [45, 156–161], пикосекундные [162–164] и фемтосекундные [165–169] импульсные лазеры. Как и в случае ИК-спектроскопии, в экспериментах по электронному возбуждению молекул могут применяться методы детектирования, основанные на измерении сигнала с помощью

масс-спектрометра [20, 21, 149, 157, 159, 161]. Однако, как показали эксперименты, при электронном возбуждении преимущественно обладают некоторые другие методы детектирования. Так, в экспериментах по спектроскопии атомов щелочных металлов [155] и эксимеров He_2^* [85, 86] успешно применялись детекторы с поверхностной ионизацией, которые, как известно, обладают высокой квантовой эффективностью. При электронном возбуждении указанные частицы отделяются от капелек, что приводит к уменьшению тока ионов при детектировании в плоскости пучка. Другим широко используемым методом является метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) [61, 101, 137, 152, 154, 158, 159, 170, 171]. Для атомов и молекул, имеющих квантовый выход флуоресценции около 10 %, этот метод обеспечивает на один-два порядка большее отношение сигнала к шуму, по сравнению с методом, в котором уменьшение сигнала в результате обеднения пучка измеряется с помощью масс-спектрометра. Метод ЛИФ является также более чувствительным по сравнению с указанным выше методом в случае больших капелек, содержащих более 10^4 атомов гелия [172]. Следует отметить, что в экспериментах с кластерами гелия успешно применяется также метод многофотонной ионизации [165, 167, 168, 173–175] в сочетании с квадрупольным масс-фильтром или ВП-методом.

4.2. Атомы металлов на поверхности капелек гелия

Ван-дер-ваальсово притяжение между атомами гелия и металла является очень слабым. Энергии связи атомов щелочных металлов с атомами гелия являются наиболее слабыми в природе. Например, глубина потенциальной ямы для следующих пар составляет: $\text{Li-He} — 1,5 \text{ см}^{-1}$; $\text{Na-He} — 1,2 \text{ см}^{-1}$; $\text{K-He} — 0,9 \text{ см}^{-1}$; $\text{Rb-He} — 0,8 \text{ см}^{-1}$; $\text{Cs-He} — 0,7 \text{ см}^{-1}$ (см. [176]). Поэтому размер и форма гелиевой сольватирующей оболочки вокруг атома металла определяются, главным образом, отталкивающей частью взаимодействия, которая обусловлена отталкиванием Паули между параллельными спинами электронов атома гелия и атома металла. Таким образом, область в капельке гелия, занятая сольватированным атомом металла, отчасти похожа на пузырек вокруг свободного электрона в жидком гелии. Однако радиус этого пузырька ($5–10 \text{ \AA}$) меньше, так как электроны в данном случае не являются свободными, а связаны, хотя и не слишком сильно, с ионным ядром [150, 151, 177–180], в результате чего энергия их нулевых колебаний меньше.

Спектры атомов металлов в жидком гелии интенсивно исследовались (см., например, обзоры [150, 151]). Поскольку равновесные радиусы пузырька, окружающего возбужденный атом, больше, чем в случае атома в основном состоянии, в результате электронного возбуждения система приобретает значительную потенциальную энергию за счет сильного отталкивания и происходит возбуждение связанного с атомом сольвата. Поэтому линии поглощения атомов являются уширенными ($\delta\nu \approx 50–300 \text{ см}^{-1}$) и имеют большое голубое смещение ($\Delta\nu \approx 500–1500 \text{ см}^{-1}$) относительно линий свободного атома [150, 151, 179–183]. Испускание излучения вслед за возбуждением обычно происходит после релаксации пузырька, и поэтому соответствующие спектральные линии меньше смещены в голубую область, а иногда имеют даже красное смещение

($\Delta\nu \approx \pm 30 \text{ см}^{-1}$) и являются более узкими ($\delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$) [150, 151, 180, 184, 185]. Отличительная особенность гелиевых капелек состоит в том, что поверхностными эффектами здесь нельзя пренебречь, как в случае объемного гелия. Если притяжение между атомами металла и гелия довольно слабое, как в случае атомов щелочных металлов, то при равновесии металлический атом будет формировать, скорее, поверхностное состояние, чем втянется внутрь объема гелия. В случае капельки гелия с радиусом $10–50 \text{ \AA}$ равновесное положение достигается за $10^{-3}–10^{-4} \text{ с}$ [25].

Находится ли атом металла на поверхности или внутри капельки гелия можно определить по соответствующим спектрам поглощения. Установлено (см. [25] и приведенные там ссылки), что спектры атомов металлов (Ag , Al , Eu , Mg), присоединенных к кластерам гелия, сильно напоминают спектры, полученные в объемной жидкости, отсюда следует, что атомы металлов находятся внутри капелек гелия. Величина голубого смещения и ширина спектров составляют обычно около $300–500 \text{ см}^{-1}$. Это согласуется с предсказаниями модели, учитывающей формирование пузырьков [150]. Как уже отмечалось в начале раздела 4, электронное возбуждение атома может приводить к замене притягивающего взаимодействия с капелькой на отталкивающее взаимодействие, в результате чего возбужденный атом металла может быть вытолкнут из капельки. Например, в спектре многофотонной ионизации атомов серебра в гелиевых капелках проявляется прогрессия уровней Ридберга свободного атома Ag [173, 174]. Это указывает на то, что атомы покидают капельки в течение примерно 10 нс после возбуждения, а затем ионизируются в вакууме. Однако является ли этот процесс доминирующим, пока не вполне ясно. Спектры флуоресценции атомов Mg , полученные с временным разрешением, показывают, что и после электронного возбуждения атомы преимущественно остаются в капельке [186] (рис. 7в).

В экспериментах установлено, что все атомы щелочных металлов (Li , Na , K [152], Rb , Cs [175]) находятся не внутри, а на поверхности капелек гелия. Это с очевидностью следует из того, что спектры являются намного более узкими и характеризуются небольшим сдвигом (см., например, рис. 7а) по сравнению с наблюдавшимися в случае объемного жидкого гелия [180, 184, 185]. Например, максимумы в спектрах атомных переходов ($2^2\text{P} \leftarrow 2^2\text{S}$) лишь немного смещены в голубую сторону (примерно на 10 см^{-1} для Na , K и Cs) или даже смещены в красную сторону (примерно на 4 см^{-1} для Li) относительно частот переходов в газовой фазе. Профили спектральных линий имеют ширину от 10 до 50 см^{-1} и сопровождаются крыльями, простирающимися в сторону высоких частот. Теоретические вычисления показывают, что атомы щелочных металлов расположены примерно на глубине $5–6 \text{ \AA}$ от поверхности капельки [187] (где плотность гелия примерно вдвое меньше объемной плотности) и что поверхность капельки вблизи атома деформирована за счет образования своего рода "ямочки". Вычисления предсказывают, что энергия связи поверхности составляет около 15 см^{-1} [187]. Это хорошо согласуется с результатами измерений пороговой энергии отрыва атомов по излучению свободных атомов Na^* и K^* [162]. Форма спектров поглощения атомов щелочных металлов на поверхности капелек может быть адекватно описана в рамках

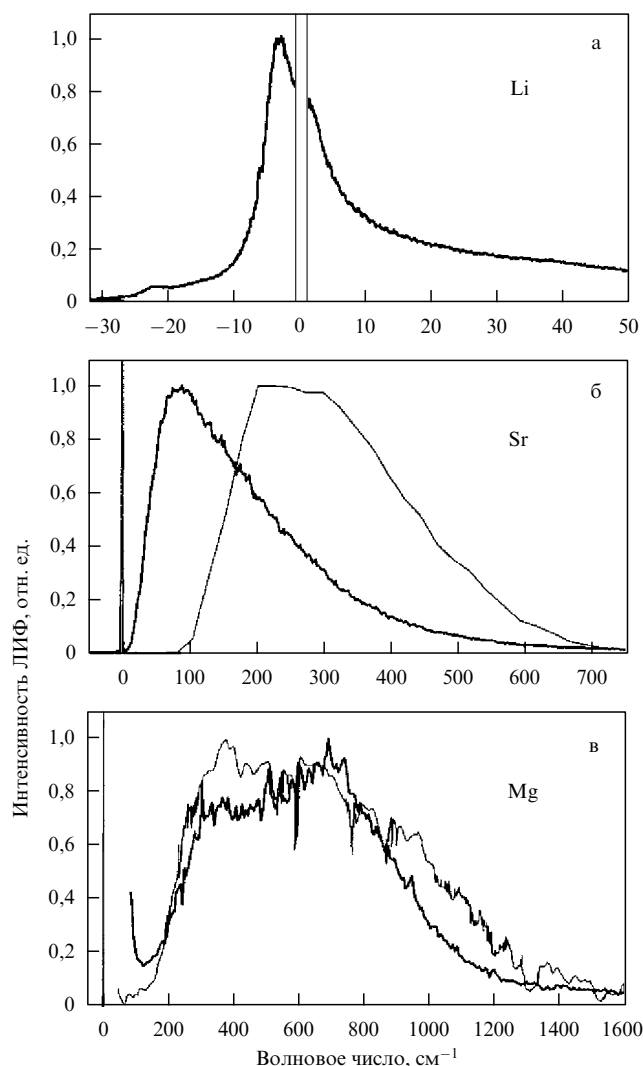


Рис. 7. ЛИФ-спектры Li (а) [152], Sr (б) [153, 154] и Mg (в) [154] в каплях гелия. Вертикальными линиями показаны положения частот переходов в газовой фазе. Для сравнения показаны (тонкие кривые) ЛИФ-спектры Sr [181] и Mg [182] в объемном гелии. Спектры приведены как функции разности частот по отношению к переходам в газовой фазе: $14903,83 \text{ см}^{-1}$ для Li, $21698,43 \text{ см}^{-1}$ для Sr и $35051,36 \text{ см}^{-1}$ для Mg. (Из работы [25].)

пузырьковой модели при использовании вычисленной формы поверхности гелиевой капельки [152].

Иная ситуация складывается в случае атомов щелочно-земельных металлов. На основе потенциала их взаимодействия с гелием нельзя определенно предсказать локализованы ли атомы на поверхности или внутри гелиевой капельки. Лишь в случае Mg показано [186], что атомы находятся внутри капелек. Атомы Ca, Sr и Ba, присоединенные к капелькам гелия, вызывают намного большее голубое смещение спектров, чем щелочные атомы [181] (рис. 7б), отсюда следует, что они погружены в гелий и формируют пузырьковые состояния. Однако величина этого смещения намного меньше аналогичной величины в спектрах, полученных в объемном гелии [153, 154] (рис. 7в), что можно объяснить, очевидно, локализацией атомов вблизи поверхности капельки, где плотность гелия мала. Это подтверждается вычислениями [188], которые показывают, что атомы

Са локализируются в глубокой "пещере" и покрыты тонким слоем гелия, плотность которого составляет лишь 1 % от объемной плотности. Поскольку результаты теоретических предсказаний сильно зависят от деталей взаимодействия атомов с гелием, экспериментально полученные спектры являются важными исходными данными для выбора потенциалов взаимодействия.

4.3. Образование молекул на поверхности капелек гелия

Получение димеров или кластеров атомов щелочных металлов давно является насущной экспериментальной проблемой. Формирование молекул и кластеров щелочных металлов на поверхности капелек гелия — элегантное решение этой проблемы. Кроме того, при этом проявляются некоторые дополнительные и очень интересные черты. Димеры щелочных металлов могут образовываться либо в синглетном, либо в триплетном состояниях. Спаривание спинов электронов в синглетном состоянии соответствует образованию ковалентной связи (5943 см^{-1} для Na_2). С другой стороны, конфигурация параллельных спинов валентных электронов вызывает отталкивание Паули. Например, формирующееся триплетное состояние обладает очень слабым ван-дер-ваальсовым минимумом (174 см^{-1} для Na_2). В экспериментах с газовой фазой в нагретой трубке образование димеров происходит при высоких температурах, и равновесная концентрация триплетных состояний пренебрежимо мала. Лишь применение молекулярных пучков с носителями дает возможность получать молекулы в триплетном состоянии и проводить эксперименты по их возбуждению [189, 190].

Использование капелек гелия позволяет решить эту проблему. Два или более атомов металла могут последовательно сесть на капельку в ячейке захвата. Эти атомы свободно двигаются внутри или на поверхности капельки до тех пор пока не встретятся и не образуют молекулу или большой кластер. Вновь образованные частицы быстро охлаждаются до температуры капелек ($T \approx 380 \text{ мК}$), что подтверждается исследованиями спектров в инфракрасной области с разрешенной вращательной структурой [20, 24, 149] (см. раздел 3). Поскольку димеры и тримеры атомов щелочных металлов очень слабо связаны с поверхностью гелиевой капельки (энергия связи составляет менее 1 см^{-1}), неудивительно, что релаксация энергии, равной почти 6000 см^{-1} , приводит к эффективному отрыву синглетных молекул от капельки [191]. Наоборот, слабосвязанные триплетные молекулы накапливаются на поверхности капелек. На рисунке 8 показан ЛИФ-спектр допированных натрием капелек гелия в области $12900 - 16500 \text{ см}^{-1}$. В спектре в основном проявляются сильные триплетные полосы ($1^3\Sigma_g^+ - 1^3\Sigma_u^+$), в то время как синглетные переходы плохо заметны. Это указывает на увеличение концентрации слабосвязанных триплетных молекул на поверхности капелек [137, 191]. Аналогичные результаты наблюдались также с молекулами Li_2 и K_2 .

Отметим, что как триплетные, так и синглетные молекулы локализируются на поверхности капелек. Это подтверждается очень малым спектральным сдвигом частот электронного перехода (менее чем 5 см^{-1}). Наоборот, большие спектральные сдвиги около 700 см^{-1} наблюдались для синглет-синглетных переходов Na_2 в объемном жидком гелии [185]. Локализация молекул

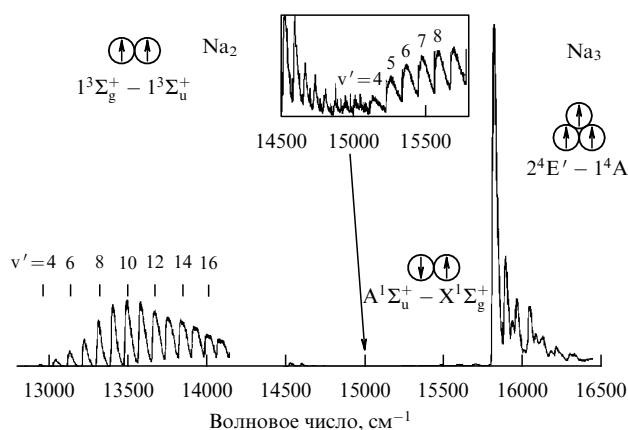


Рис. 8. ЛИФ-спектр допированных натрием капелек гелия в области 12900–16500 см⁻¹ [137, 191]. Идентификация полос указана. Полосы, связанные с квартетными переходами в Na₃, возникают со стороны высоких частот спектра. (Из работы [25].)

щелочных металлов на поверхности капельки подтверждена также вычислениями, основанными на функционале плотности [192], и полуэмпирическими вычислениями [193]. Согласно этим вычислениям молекулы Na₂ и Li₂ по аналогии с атомами занимают ямочки на поверхности капельки.

В спектрах возбуждения димеров атомов щелочных металлов отчетливо проявляются колебательные прогрессии $v' \leftarrow v'' = 0$ в электронных переходах $1^3\Sigma_g^+ - 1^3\Sigma_u^+$ (см. рис. 8). Установлено, что ширина колебательных полос составляет около 30 см⁻¹. Вращательная структура в спектрах не разрешается. В работах [170, 191] с помощью таких спектров определены колебательные постоянные молекул в возбужденных электронных состояниях. Результаты измерений в газовой фазе хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. Кроме того, исследовались также связанно-связанные переходы и переходы в отталкивающие состояния димеров $1^3\Pi_g$ [170]. Колебательно-разрешенные спектры излучения, полученные при лазерном возбуждении состояния $3\Sigma_g^+$, показывают интенсивную колебательную релаксацию, связанную с близостью гелиевой поверхности, а также быстрый процесс триплет-синглетной внутренней конверсии [170].

Каждая из электронно-колебательных полос перехода синглетного Na₂ ($A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) имеет относительно резкую ($\delta\nu \approx 0,5$ см⁻¹) нулевую фононную линию (НФЛ), сопровождаемую ФК с голубой стороны (см. рис. 8). Ширина ФК уменьшается примерно от 110 см⁻¹ до 30 см⁻¹ при уменьшении числа атомов гелия в капелке соответственно от нескольких тысяч до нескольких сотен [170]. Эта зависимость указывает на сильную связь электронного перехода с поверхностными модами капельки гелия. Некоторые спектральные особенности в ФК исследовались при энергиях возбуждения, соответствующих энергиям ротонов в жидком гелии [170]. Эти исследования показали, что несмотря на поверхностную локализацию, молекулы довольно сильно связаны с объемными модами капельки.

4.4. Исследования с временным разрешением

Результаты, рассмотренные в разделах 3.1–3.6, 4.2 и 4.3, показывают, что довольно полное представление о

динамике молекул внутри капелек гелия можно получить из спектров поглощения. В частности, времена колебательной и вращательной релаксации молекул, внедренных в капельки, при их лазерном возбуждении можно оценить по ширине спектральных линий и из измерений по насыщению поглощения [20, 24, 122, 125, 140]. Прямые измерения с временным разрешением представляют собой другой подход к изучению молекулярной динамики. Довольно много исследований проведено в этом направлении (см., например, [25]), в том числе с использованием пикосекундных и фемтосекундных лазеров и метода возбуждение-зондирование. Например, изучено формирование эксиплексов Na⁺-He, K⁺-He [162–164] и KHe_N [175], исследована временная эволюция возбужденного состояния $1^3\Pi_g$ молекулы K₂, связанной с капелкой гелия [163], а также динамика отрыва атомов K от капелек гелия [175].

Недавно метод возбуждение-зондирование с фемтосекундными лазерами был применен для исследования кулоновского взрыва кластеров магния внутри капелек гелия [167]. Установлено, что при высоких интенсивностях лазерного излучения кластеры магния распадаются на атомные ионы. При умеренных интенсивностях (около 5×10^{12} Вт см⁻²) наблюдалось формирование гелиевых сноуболов вокруг ионов магния (MgHe_N⁺) с числом атомов гелия до $N = 150$. При возрастании времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами в течение первых 4 пс наблюдалось увеличение числа сноуболов. При дальнейшем увеличении времени задержки наблюдалось экспоненциальное уменьшение числа атомов гелия, связанных с ионами магния. Таким образом, в довольно большом интервале времени (более чем 50 пс) после лазерного возбуждения изучалась эволюция системы, т.е. динамика взаимодействия между сильно фрагментированным металлическим кластером и капелкой гелия.

4.5. Возбуждение органических молекул внутри капелек гелия

В экспериментах по электронному возбуждению органических молекул исследовались электронные переходы в первые возбужденные синглетные состояния для органических молекул внутри капелек гелия, таких, как глиоксаль [157, 172, 194], полиароматические молекулы [158–160], индолы [101, 171] и порфирины [195, 196]. Чаще спектры измерялись методом ЛИФ, иногда использовался метод обеднения пучка. Обычно спектры имеют резкую линию, соответствующую началу перехода, которая сопровождается хорошо разрешенными колебательными полосами со стороны высоких частот. Нулевой переход и переходы каждой из колебательных полос имеют резкие бесфононные линии, за которыми следуют ФК. Интенсивности ФК резко возрастают вблизи НФЛ. Фононные крылья простираются на ≈ 20 –50 см⁻¹ в сторону высоких частот [25].

Нулевые электронные переходы для некоторых молекул в гелиевых капелках и соответствующие частоты в газовой фазе приведены в табл. 4. Для всех указанных молекул частотные сдвиги довольно маленькие. Для некоторых молекул имеются сдвиги в красную сторону относительно соответствующих частот в газовой фазе, что указывает на увеличение связи молекулы с капелкой при электронном возбуждении. Такое обычно наблюдается в других матрицах, где связь обусловлена в основ-

Таблица 4. Частоты нулевых фононных линий переходов $S_1 \leftarrow S_0$ некоторых молекул внутри капелек гелия. (Данные работы [25].)

Молекула	Частота *, см ⁻¹	Частотный сдвиг, см ⁻¹	Число НФЛ	Литература
Глиоксаль	21942,8	-30,6	1	[157]
Индол	35282	+43	3	[101]
3-метилиндол	34943	+61	3	[101]
NATA **	35014	+59	4	[101]
Триптофан	34960,8	+55	1	[171]
Триптамиин	34959,6	+44,1	3	[101]
Тирозин	35538,0	+47,8	1	[171]
Тетрацен	22293,4	-103	2	[158]
Пентацен	18545,0	-104	1	[158, 159]
Порфин	16310	-10	1	[195]
Фталоцианин	15088,9	-46	1	[195]
C ₆₀	15666	-14 ± 4	1	[161]
BaO (A ¹ Σ ⁺ - X ¹ Σ ⁺)	16722,3	+40,3	1	[220]

* Типичные ошибки, обусловленные в основном неопределенностями в калибровке лазеров, составляют ≈ 1 см⁻¹.
 ** NATA — N-ацетил-L-триптофанамида C₁₃H₁₅N₃O₂.

ном ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Указанные выше небольшие смещения линий сильно отличаются от больших смещений линий поглощения атомов металлов в жидком гелии (рис. 7в), для которых в рамках пузырьковой модели определяющее значение имеет отталкивающая часть потенциала. Величины сдвигов нулевых спектральных линий, обусловленных взаимодействием с гелиевой матрицей, составляют от 10 до 100 см⁻¹, что примерно в 100 раз больше, чем в случае колебательных переходов [24] (см. раздел 4.8), из-за более сильной связи гелиевой матрицы с возбужденными электронными состояниями. Однако следует заметить, что энергии электронного возбуждения примерно на порядок больше энергий колебательных переходов.

4.6. Нулевые фононные линии

Нулевые фононные линии представляют собой резкие полосы с шириной около 0,2–1 см⁻¹, которые часто ограничены шириной лазерных линий, когда для возбуждения используются импульсные лазеры. Таким образом, в гелиевых каплях, в отличие от других матриц, неоднородное уширение линий очень мало. В других матрицах для тех же переходов линии обычно шире (до трех порядков величины) [16, 17]. Большое неоднородное уширение линий в твердых матрицах, как правило, обусловлено тем, что молекулы хромофора могут занимать множество метастабильных мест, каждое из которых характеризуется несколько различным взаимодействием с матрицей. Измеренные спектры показывают, что такие места в каплях гелия либо вовсе не образуются, либо их число ничтожно мало.

Из-за того что взаимодействие между молекулой хромофора и атомами гелия намного сильнее, чем между самими атомами гелия, окружение принимает форму молекулы даже в случае очень асимметричных частиц, таких, как аминокислоты [171]. Это дает возможность использовать резкие НФЛ для изучения небольших изменений в структуре молекулы, которые обычно связаны с небольшими спектральными сдвигами. Особенно интересной демонстрацией больших потенциальных возможностей капелек гелия как перспективных криогенных матриц являются спектры переходов ($S_1 \leftarrow S_0$) аминокислот, триптофана и тирозина [171].

Эти спектры, которые впервые изучались в охлажденных до $T \approx 10$ К молекулярных пучках с носителями [197, 198], являются важными пробами в случае протеинов и пептидов.

Как и ИК-спектры, электронно-колебательные спектры молекул позволяют получить информацию о колебательных частотах молекул, но только в возбужденном состоянии S_1 . Заметим, что этими двумя методами можно изучать разные группы колебаний. В инфракрасной области обычно возбуждаются неполносимметричные моды, в то время как при электронных переходах в состояние S_1 возбуждаются полносимметричные фундаментальные или комбинационные колебания [199]. Можно полагать, что в гелиевых каплях при $T \approx 380$ мК все молекулы находятся в основном колебательном состоянии. Это исключает возможность появления "горячих" полос, которые значительно усложняют интерпретацию спектров. В экспериментах установлено, что частоты колебаний, полученные из электронно-колебательных спектров молекул внутри капелек гелия, находятся в хорошем согласии (± 5 см⁻¹) с соответствующими частотами, полученными в газовой фазе. Этот результат хорошо согласуется с тем, что смещения в колебательных спектрах в ИК-области являются небольшими [24, 149] (см. раздел 3).

Следует отметить, что в электронных спектрах молекул внутри капелек гелия также может проявляться вращательная структура. Действительно, она наблюдалась, например, в 0–0 полосе (≈ 21930 см⁻¹) молекулы глиоксаля (C₂O₂H₂) [172]. Установлено, что в соответствии с результатами по ИК-спектроскопии для других молекул [20, 21, 30, 33, 109, 118, 127, 131, 139, 145, 146] вращательные постоянные основного состояния ($A = 0,643$ см⁻¹, $B = 0,0728$ см⁻¹) в гелиевых каплях соответственно в 2,75 и 2,35 раза меньше, чем в газовой фазе. Это указывает на большой вклад гелия ΔI_{He} в эффективный момент инерции I_{eff} :

$$I_{\text{eff}} = I_{\text{mol}} + \Delta I_{\text{He}}. \quad (4.1)$$

Новым фактом является большое изменение ΔI_{He} при электронном возбуждении. При колебательном возбуждении ΔI_{He} примерно на порядок меньше. Это большое различие указывает на то, что при электронном возбуждении за счет изменения электронной плотности происходит существенная реконструкция гелиевого окружения. Таким образом, вращательные постоянные возбужденных электронных состояний являются своего рода чувствительной пробой электронной плотности молекул.

4.7. Ширина линий

Несмотря на то, что в измерениях спектров молекулы глиоксаля в гелиевых каплях применялись узкополосные ($\delta\nu \approx 1$ МГц) непрерывные лазеры, в экспериментах установлено, что вращательные линии имеют ширину (на полувысоте) больше, чем 1 ГГц [172]. Оказалось, что линии уширяются по мере увеличения числа атомов гелия в капле N примерно от 1 ГГц при $N = 2600$ до 3 ГГц при $N = 20000$. Такая зависимость от N также подтверждена в исследованиях высокоразрешенных спектров молекулы тетрацена в каплях гелия методом ЛИФ [172]. Вместе с тем при колебательном возбуждении некоторых молекул наблюдалось незначи-

тельное уменьшение ширины линии с увеличением размера капельки [33, 131, 139]. Причины такого поведения уширения молекулярных переходов в гелии остаются пока не вполне понятными.

В случае колебательного возбуждения очевидна зависимость уширения линий от времени жизни уровня, связанного с колебательной релаксацией. Действительно, в экспериментах наблюдались более широкие линии для ненулевых колебательных полос по сравнению с нулевой полосой [157, 159]. Неоднородное уширение может быть обусловлено также конечными размерами капельки и распределением капелек по размерам (см. [25] и приведенные там ссылки). Еще одна причина уширения линий может быть связана с возбуждением плотного спектра ($\Delta\nu \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$) поступательных степеней свободы гелия, которые аналогичны степеням свободы частицы, находящейся в трехмерной потенциальной яме [172, 200, 201]. Электронное возбуждение может значительно изменить эффективную массу молекулы в гелии, а также силовую постоянную для молекулы в эффективном потенциале капельки, увеличив тем самым франк-кондоновскую активность. Так как уширение линий препятствует получению высокоразрешенных спектров (ставит принципиальный предел), несомненно, в будущем необходимо более детально изучить природу этого эффекта.

4.8. Фононные крылья

Каждая из нулевых фононных линий для молекул сопровождается ФК с голубой стороны [101, 157–160, 195]. Фононные крылья являются признаком колебаний сжатого объема гелиевого окружения, которые возникают при электронном возбуждении молекулы. В работе [157] установлено, что ФК молекулы глиоксала в капельке ^4He (рис. 9а) отделено от НФЛ отчетливо заметным провалом (щелью) шириной около 5 см^{-1} . Теория, развитая для описания ФК примесей в твердых телах [202], предсказывает, что интенсивность ФК пропорциональна плотности фононных состояний [157, 202]. С помощью этой теории ФК в глиоксале может быть хорошо описано на основе дисперсионной кривой элементарных возбуждений в объемном сверхтекучем гелии [203–207] (тонкая кривая на рис. 9а). Эта теория предсказывает, что ширина щели между НФЛ и максимумом в спектре ФК соответствует энергии ротона. Расхождение между наблюдаемой энергией $7,8 \text{ К}$ и энергией ротона $8,65 \text{ К}$ в объемной жидкости можно объяснить значительным уплотнением гелия вблизи молекулы. Поскольку резкая фононно-ротонная кривая является характеристикой сверхтекучего состояния гелия, этот результат представляет собой еще одно экспериментальное доказательство сверхтекучести капелек ^4He .

Измеренный спектр глиоксала в беспримесных несверхтекучих капельках ^3He [156, 194, 208] (рис. 9б) не имеет никакой щели между НФЛ и фононным крылом, что согласуется с приведенным выше утверждением, а также подтверждает различие характеров элементарных возбуждений в ^4He и ^3He . В работе [147] изучалась эволюция ротонного провала при добавлении известного числа атомов ^4He к беспримесной капельке ^3He , внутри которой находилась молекула глиоксала. Из-за малой энергии нулевых колебаний атомы ^4He , образуя оболочку, окружают молекулу глиоксала [204]. Результаты показывают, что резко выраженный провал (щель)

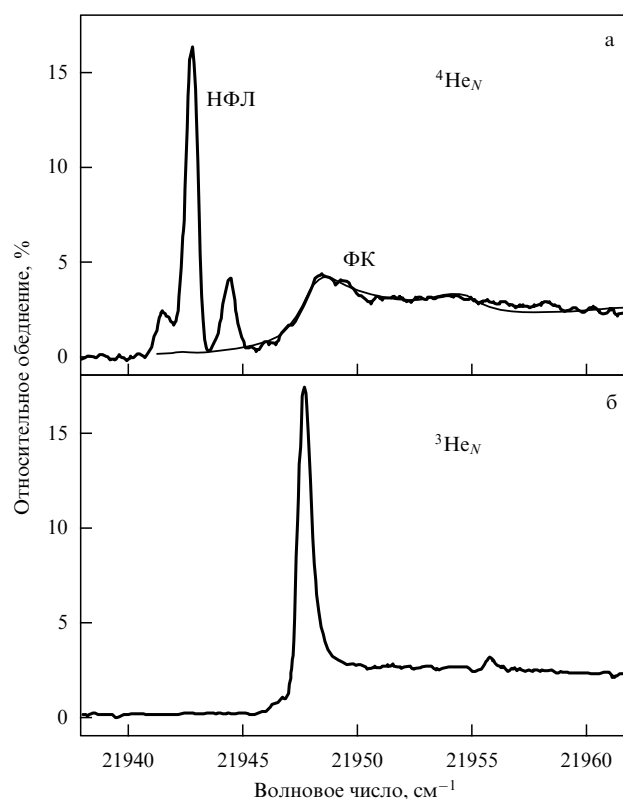


Рис. 9. Спектр начала полосы перехода $S_1 \leftarrow S_0$ молекулы глиоксала ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) внутри капелек $^4\text{He}_N$ (а) и $^3\text{He}_N$ (б) с числом атомов гелия $N \approx 5000$ [194]. Тонкая линия на рис. а — результат вычислений, проведенных в [157]. (Из работы [25].)

между нулевой фононной линией и ФК появляется снова при числе атомов ^4He $N \geq 120$ [156, 208]. Теоретические расчеты для беспримесного кластера $^4\text{He}_N$ [108, 209, 210] показали постепенное появление ротонного минимума для кластеров с $N \geq 100$, что интерпретировалось как возникновение сверхтекучести, в полном соответствии с экспериментальными наблюдениями. Однако детали перехода в сверхтекучее состояние, а также роль притягивающего взаимодействия атомов гелия с молекулой хромофора требуют дальнейшего изучения.

4.9. Локализация атомов гелия вблизи молекулы и расщепление нулевых фононных линий

Большие ароматические молекулы, сильно взаимодействующие с атомами гелия (энергия связи $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ на 1 атом гелия) вызывают явно выраженную локализацию атомов гелия в первой сольватирующей оболочке. Это приводит к следующим изменениям в спектрах:

- 1) плотная гелиевая оболочка может явиться основой для формирования структурных изомеров, что в результате приведет к расщеплению НФЛ;
- 2) форма фононного спектра модифицируется, отражая более локализованные возбуждения сжатой оболочки;
- 3) плотная гелиевая оболочка вокруг молекулы может изменить вероятность формирования различных ван-дер-ваальсовых комплексов с атомами.

Некоторые молекулы, такие, как индол [101] (рис. 10) и тетрацен [159], показывают в гелии мультиплеты НФЛ, разделенных примерно на $1-2 \text{ см}^{-1}$. Поскольку указанные молекулы не имеют изомеров, расщепление может

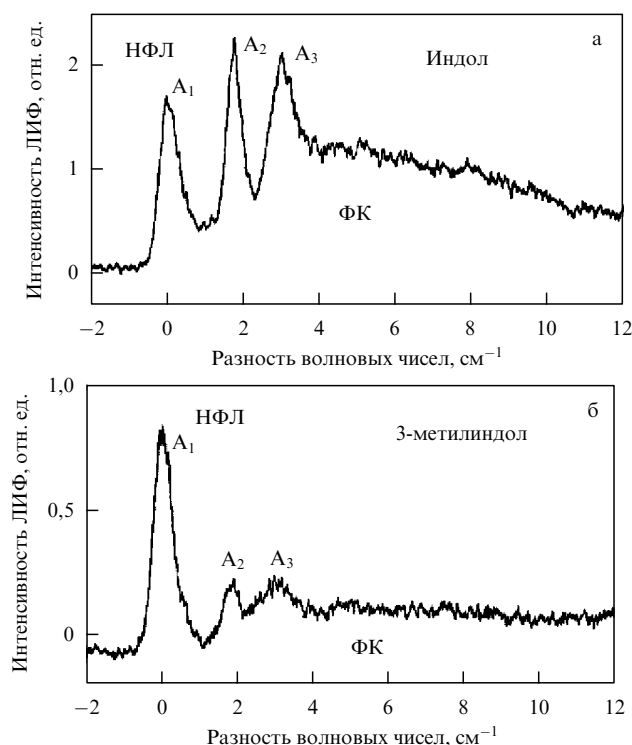


Рис. 10. Спектры начал полос индола ($\nu_0 = 35282 \text{ см}^{-1}$) (а) и 3-метилиндол ($\nu_0 = 34943 \text{ см}^{-1}$) (б) в капельке гелия ($N = 8 \times 10^5$) [101]. Абсолютные частоты переходов указаны в табл. 4. (Из работы [25].)

быть связано только с некоторыми неэквивалентными конфигурациями гелиевого окружения. Эти результаты показывают, что первоначально принятая картина жидкого гелия как полностью однородной матрицы должна быть пересмотрена. Природа расщепления линий изучена наиболее детально на примере тетрацена. Эксперименты по выжиганию провалов в спектре и измерению радиационного времени жизни, проведенные в [159, 160] подтвердили, что внутри капелек гелия и основное, и возбужденное состояния тетрацена являются расщепленными на две компоненты. Это исключает возможность рассмотрения каких-либо низкоэнергетических колебаний в качестве причины расщепления. Установлено, что выжженный в спектрах провал существует в течение более чем 1 мкс. Это устанавливает нижний предел для времени жизни возбуждаемых состояний гелия в капельке [159]. Наиболее правдоподобно расщепление можно объяснить локализацией нескольких атомов гелия на поверхности плоской молекулы, за счет чего топология соответствующего потенциала взаимодействия определяет число и структуру изомеров. Заметим, что расстояние между атомами гелия в жидкости составляет $\approx 3,6 \text{ \AA}$, что много больше, чем характерное расстояние между потенциальными минимумами полиароматических молекул, т.е. между центрами смежных ароматических колец, которое составляет $\approx 2,5 \text{ \AA}$. Таким образом, атомы гелия, возможно, не в состоянии заполнить все минимумы одновременно. Результирующие комбинации занятых положений создают изомеры гелиевой сольватирующей оболочки, что приводит к расщеплению в спектре хромофорной молекулы. Из-за того что притягивающий потенциал быстро падает с

увеличением расстояния, можно полагать, что в формировании изомеров важную роль играют только атомы первой сольватирующей оболочки, поэтому и образуется небольшое число изомеров. Более удаленные атомы гелия, вероятно, являются уже частью квантовой жидкости и не участвуют в формировании изомеров. В твердых же матрицах, наоборот, дефекты, индуцированные примесной молекулой, могут распространяться через большее число внешних оболочек, что приводит к образованию большого числа изомеров. Спектры изомеров обычно накладываются друг на друга, что и обуславливает их неоднородное уширение. В экспериментах установлено, что структура расщепления сильно зависит от окружения хромофора. Например, добавление атома Ag к молекуле тетрацена внутри кластера гелия полностью устраняет расщепление НФЛ [158, 159]. Это связано с тем, что при добавлении атома увеличивается внутренняя температура кластера, в результате чего изменяется структура гелиевого окружения.

Следует отметить, что формы ФК больших молекул значительно отличаются от формы ФК глиоксала (см. рис. 9). Обычно наблюдаются дополнительные низкочастотные моды с энергией, которая меньше ротонной энергии, а ФК являются менее интенсивными. Эти особенности пока не вполне объяснены (см. [25] и приведенные там ссылки).

4.10. Выводы

Проведенные исследования позволили установить и понять многие свойства молекул и атомов, находящихся на поверхности и внутри жидких сверхтекучих капелек гелия, а также характер их взаимодействия с атомами гелия. Более того, спектроскопические методы позволили многое узнать о свойствах самих жидких капелек гелия небольшого размера. Прямое экспериментальное подтверждение сверхтекучести нанокapелек гелия дало наблюдение щели между нулевой фононной линией и ФК в электронных спектрах. Это свойство, которое впервые наблюдалось с глиоксалем, непосредственно связано с хорошо известной фононно-ротонной дисперсионной кривой, характерной для сверхтекучей жидкости.

В спектрах больших молекул внутри гелиевых кластеров (индол, порфирины) обнаружены дополнительные черты, такие, как расщепление НФЛ и похожие на молекулярные спектры полосы на ФК. Они связаны с локализацией атомов гелия вблизи молекулы. Изучение зависимости этих характеристик от размера кластера, вероятно, позволит понять свойства самой квантовой жидкости в системах ограниченного размера.

Значения ширины линий электронных переходов составляют около $0,1 \text{ см}^{-1}$, что примерно на три порядка меньше таковых, наблюдаемых для тех же переходов в обычных твердых матрицах. Влияние гелиевых капелек на частоту переходов весьма незначительно. Смещения, обусловленные взаимодействием с матрицей, для электронных спектров составляют, например, от $\approx 30 - 50 \text{ см}^{-1}$ в случае органических молекул внутри гелиевых капелек до $\approx 5 - 6 \text{ см}^{-1}$ в случае димеров и тримеров атомов щелочных металлов на поверхности капелек. Для сравнения, в обычных твердых матрицах величина смещения колеблется от $\approx 200 - 300 \text{ см}^{-1}$ до $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$. Электронная спектроскопия молекул в гелиевых капельках представляет собой дополнительный подход к изучению колебательных частот в возбуж-

денных электронных состояниях. Можно ожидать, что такие исследования вскоре распространятся на молекулы, важные в биологическом отношении (протеины и нуклеотиды).

Измерения с временным разрешением представляют собой уникальный метод исследования динамики в гелиевых каплях в реальном времени. Это ярко продемонстрировано исследованиями с пико- и фемтосекундными лазерами по отщеплению атомов металлов и их комплексов с атомами гелия от капелек, а также исследованиями с наносекундным разрешением реконструкции гелиевой оболочки вокруг молекулы тетрацена при ее электронном возбуждении.

5. Другие применения нанокапелек гелия

5.1. Синтез неравновесных структур

Многообещающее применение гелиевых капелек было недавно продемонстрировано в работах Науты и Миллера [31, 112, 211]. Показана возможность использования очень холодных капелек гелия для синтеза сильнонеравновесных структур, которые невозможно приготовить каким-либо другим способом.

Мы рассмотрим пример приготовления линейной цепочки молекул HCN [31]. Сначала, однако, отметим что формирование комплексов этой молекулы интенсивно исследовалось также при расширении газа в свободной струе. В этих экспериментах было показано, что в указанных условиях имеется тенденция к образованию наиболее стабильного изомера комплекса. Поэтому геометрия комплекса, обнаруживаемая в эксперименте, обычно соответствовала структуре, предсказываемой расчетами, основанными на учете глобального минимума. Только когда комплекс имеет несколько изомеров с примерно одинаковой энергией, можно ожидать образования более чем одного из них [212, 213]. Это можно понять, если учесть, что кластеры формируются в очень плотной и относительно горячей области расширения, где они еще имеют достаточную энергию для преодоления существующих барьеров на поверхности потенциальной энергии и попадания в глобальный минимум. Последующие парные столкновения с газом-носителем приводят к охлаждению до очень низкой температуры, типичной для расширяющегося газа в свободной струе (~ 1 K), поэтому комплекс оказывается в глобальном минимуме. Тример HCN образует как линейные, так и циклические изомеры при расширении в свободной струе [214, 215], отсюда следует, что указанные изомеры имеют сопоставимые энергии, как и предсказывалось предварительными расчетами [216]. В экспериментах было показано, что все кластеры HCN большего размера, образующиеся при расширении в свободной струе, являются неполярными. Это дает основание полагать, что образуются неупорядоченные (циклические или антипараллельные) структуры, что согласуется с расчетами [216–218].

В экспериментах с молекулой HCN внутри капелек гелия в качестве детектора кластерного пучка использовался болометр. Молекулы возбуждались с помощью перестраиваемого ИК-лазера на центрах окраски. Исследовались спектры колебания C–H. На рисунке 11 показан спектр в области колебания C–H линейной цепочки молекул HCN внутри капелек гелия. Начало колебатель-

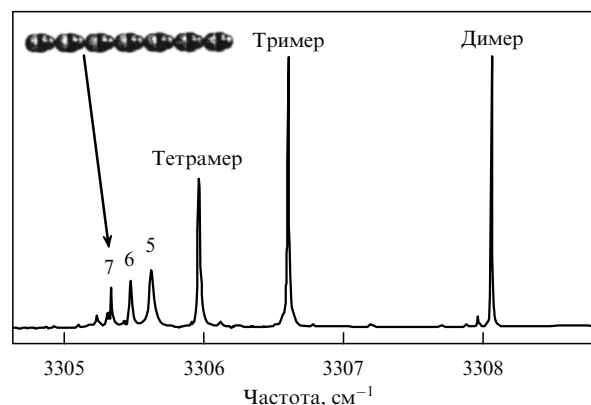


Рис. 11. Спектр в области C–H-связи цепочки молекул HCN. Наблюдаются линии поглощения кластеров вплоть до гептомера. Линейная цепочка гептомера показана сверху. Спектр получен в присутствии сильного электрического поля, используемого для ориентации полярных цепочек внутри капелек гелия. Сильное поле индуцировало коллапс вращательных полос в одну линию для кластеров всех размеров [31].

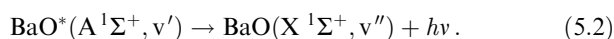
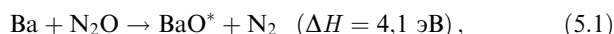
ного перехода этого колебания в гелии составляет $3311,20 \text{ см}^{-1}$. Чтобы устранить вращательную структуру в спектрах переходов, авторы работы [31] использовали штарковскую ячейку и сильное постоянное электрическое поле (30 кВ см^{-1}). Как уже отмечалось в разделе 3.1.4, сильное электрическое поле эффективно индуцирует коллапс вращательной полосы за счет ориентации диполей [219], тем самым обеспечивается спектральное разрешение, необходимое для наблюдения отдельных линий, принадлежащих большим кластерам (см. рис. 11). Установлено, что все наблюдаемые полосы имеют сильную зависимость от приложенного электрического поля, что указывает на их связь с полярными комплексами. Никаких неполярных комплексов, включая циклические тримеры, которые наблюдались в расширяющейся струе, внутри капелек гелия не обнаружилось.

Такие цепочки с числом мономеров более трех не образуются даже в холодном окружении при сверхзвуковом расширении газа, где обычно могут образовываться циклические или другие неполярные структуры. Когда молекула HCN сталкивается с кластером, внутри которого уже содержится другая молекула, дальнедействующие диполь-дипольные силы ориентируют (выстраивают в линию) два диполя на расстояниях, на которых другие силы между двумя молекулами не действуют. Быстрая вращательная релаксация, необходимая для такого выстраивания, вероятно, обеспечивается за счет многократных столкновений с поверхностью капельки, где довольно сильна связь с рипплонами. После того как два диполя выстраиваются, молекулы сближаются за счет силы взаимного притяжения. Примечательно, что этот процесс, как показали результаты Науты и Миллера, повторяется до тех пор, пока линейная цепочка не растянется вдоль всего диаметра кластера. В связи с этим необходимо отметить, что величина диаметра кластера является принципиальным пределом при синтезе длинных цепочек молекул внутри капелек гелия. Например, длина цепочки из 10 молекул HCN ($\sim 4 \text{ нм}$) почти равна диаметру сверхтекучих капелек гелия, получаемых в сопловых пучках.

5.2. Химические реакции в капельках гелия

Интенсивные исследования с капельками гелия показали, что гелиевые капельки являются изотермическими реакторами малого размера. Представляет интерес распространение таких экспериментов на химические реакции, которые вызывают большие изменения в электронной структуре исходных частиц. В отличие от химических реакций, происходящих при высокой температуре, которые часто активируются за счет термической энергии окружающих частиц, доминирующую роль при низких температурах (≤ 1 К) могут играть квантовые эффекты, такие, как туннелирование. Таким образом, использование гелиевых капелек дает возможность изучать реакции, которые происходят за счет туннелирования с минимальными возмущениями растворителя. При очень низких температурах жидкого гелия ориентация слабыми ван-дер-ваальсовыми силами может определять сближение реагентов и таким образом увеличивать выход продуктов через особый канал. Он может отличаться от того канала, который диктуется координатами реакции в области более сильных химических связей [31, 211]. Отметим для сравнения, что при обычных температурах влияние ван-дер-ваальсовых сил ничтожно мало из-за интенсивного термического усреднения. Таким образом, реакции при низкой температуре могут представлять собой новый подход в селективной химии и, возможно, приводить к образованию неожиданных продуктов.

В разделе 4.3 уже отмечалось, что реакции рекомбинации атомов щелочных металлов на поверхности капелек гелия приводят к селективному образованию высоких спиновых состояний димеров и тримеров, поскольку синглеты из-за их большой энергии выбрасываются из капелек. Это подтверждает приведенные выше предположения. Пример бимолекулярной реакции в капельке, сопровождающейся сильной хемилюминесценцией продуктов, недавно наблюдался при исследовании реакции атомов Ba с молекулами N_2O [220]:



На рисунке 12 показаны спектры хемилюминесценции, полученные в гелиевых капельках и в кластере Ar_N [221]. Спектр, полученный в кластере аргона (рис. 12а), имеет две составляющие. Одна составляющая в области 400–600 нм является бесструктурной и соответствует излучению колебательно- и вращательно-высоковозбужденных молекул BaO в возбужденном электронном состоянии A, которые покидают кластер сразу же после окончания реакции на поверхности кластера. Другая составляющая в области 600–700 нм состоит из резких пиков, которые соответствуют излучению молекул BaO, релаксировавших в основное состояние (A, $v' = 0$) и находящихся уже в равновесии с температурой кластера. В случае кластера гелия (рис. 12б) эти пики намного уже, чем в кластере аргона, из-за более низкой температуры и малой величины неоднородного уширения.

В работе [220] обнаружен следующий интересный эффект. Если в капельку, в которой протекает реакция (5.1, 5.2), добавить ≈ 15 атомов ксенона, то первая составляющая спектра, которая связана с излучением колебательно- и вращательно-высоковозбужденных молекул BaO в верхнем электронном состоянии, пода-

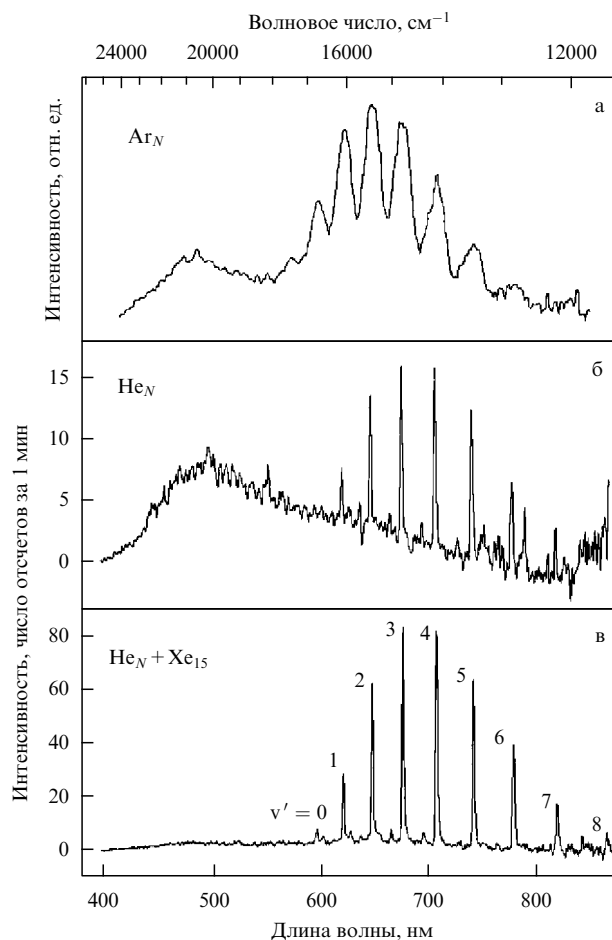


Рис. 12. Спектры излучения BaO на переходе $A^1\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^1\Sigma^+, v''$. Спектры получены для атомов Ba: (а) первоначально адсорбированных на кластерах Ar [221]; (б) адсорбированных на беспримесных кластерах гелия ($N = 2 \times 10^5$) [189]; (в) адсорбированных на кластерах гелия, которые допированы примерно 15 атомами Xe [220]. (Из работы [25].)

вляется. Все излучение испускается в виде колебательной прогрессии резких линий (рис. 12в), откуда следует, что продукты находятся в равновесии с капелькой, т.е. все продукты образовались внутри капельки, а не на ее поверхности. Таким образом, в работе [220] продемонстрировано, как можно "катализировать" реакции внутри капелек гелия. Следовательно, можно использовать ультрахолодные капельки гелия как реакторы малого размера, характеризующиеся каталитической активностью, для исследования многостадийных реакций. Можно ожидать, что эксперименты такого типа будут распространены на многие реакции, включающие атомы и молекулярные радикалы, а также на фотохимические реакции.

5.3. Ориентационные эффекты

Электронные спектры поглощения молекул тетрацена внутри капелек гелия в условиях, когда для возбуждения использовалось лазерное излучение двух различных направлений поляризации, а именно, параллельном и перпендикулярном кластерному пучку, изучались в недавней работе [222]. Как метод ЛИФ, так и метод обеднения пучка показали увеличение сигнала примерно на 15 % в случае параллельной поляризации. Это указывает на то, что молекулы являются поляризованными в

лабораторной системе координат. Переход $S_0 \rightarrow S_1$ в тетрацене является переходом b-типа, поэтому дипольный момент перехода ориентирован вдоль короткой оси в плоскости молекулы. Таким образом, длинная ось молекулы ориентирована преимущественно перпендикулярно оси пучка капелек гелия. Авторы работы [222] предполагают, что этот эффект связан с процессом захвата: ориентация капелек происходит из-за преимущественной ориентации столкновительного углового момента перпендикулярно оси пучка. Эти эксперименты ставят вопрос о необходимости изучения возможного влияния процессов захвата и испарения капельки на ее форму и влияния формы капелек на спектры молекул. Тщательное исследование процесса захвата в работе [60] показало, что в случае беспримесных кластеров ^4He отклонение от сферической формы не наблюдается.

5.4. Небольшие допированные капельки ^4He

Чтобы выяснить природу происхождения различных спектральных явлений в гелиевых капельках, таких, как расщепление НФЛ или модификация структуры ФК в случае больших молекул, желательнее распространить исследования на кластеры, содержащие молекулу с числом атомов гелия N в области 1–100. Получены и исследованы спектроскопическими методами в импульсных молекулярных пучках комплексы нескольких молекул с $N \leq 3$ [223–226]. Колебательно-вращательная структура, появляющаяся на переходе $B \leftarrow X$ кластера He_2Cl_2 детально изучена в [224–226]. Кластер He_2Cl_2 — это наименьший кластер, содержащий гелий, для которого существуют данные по разрешенным вращательным состояниям и для которого имеет значение бозе-статистика. Атомы гелия в кластере локализованы в плоскости, перпендикулярной оси молекулы Cl_2 , и проявляют очень большую амплитуду колебания связи $\text{He}-\text{He}$, имеющей энергию около $0,5 \text{ см}^{-1}$. Однако число атомов гелия, вероятно, слишком мало, чтобы наблюдать начало проявления коллективных явлений, для которых, по-видимому, необходимо, чтобы хотя бы одна оболочка вокруг молекулы (≈ 20 атомов) была бы заполнена.

Генерация кластеров указанного выше размера затруднена из-за слабого взаимодействия атомов гелия и недостаточного охлаждения в обычных условиях расширения газа. Эти ограничения успешно преодолены в работе [227], в которой использовалась новая конструкция источника импульсного пучка, работающего при высоком давлении газа над соплом. В экспериментах получены кластеры ароматических молекул (нафталин, антрацен, тетрацен) с числом атомов гелия до 20. С помощью метода двухфотонной ионизации получены спектры возбуждения кластеров и изучена их эволюция по мере увеличения атомов гелия в кластере.

5.5. Выводы

В рассмотренных исследованиях показана возможность применения нанокапелек гелия для синтеза сильнонеравновесных структур, которые невозможно приготовить каким-либо другим способом. При синтезе линейных цепочек молекул внутри нанокапелек гелия величина диаметра кластера является принципиальным пределом для длины цепочки.

Нанокapelьки гелия являются изотермическими реакторами малого размера. Доминирующую роль при низких температурах играют квантовые эффекты, такие,

как туннелирование. Использование капелек гелия открывает возможности для изучения химических реакций, которые происходят за счет туннелирования с минимальными возмущениями растворителя. Реакции при низкой температуре могут представлять собой новый путь развития селективной химии, который, возможно, приведет к получению новых продуктов.

Показана возможность использования ультраохлажденных капелек гелия как реакторов малого размера, характеризующихся каталитической активностью, для исследования многостадийных реакций. Можно ожидать, что в будущем эксперименты такого типа распространятся на многие реакции с атомами и молекулярными радикалами [24], а также на фотохимические реакции. Очевидна также потенциальная возможность применения этого метода для синтеза экзотических и энергетически высокоплотных материалов.

В связи с рассмотренными в разделах 5.2–5.4 вопросами следует отметить другой полезный неравновесный синтез, который недавно продемонстрировали Наута с соавторами [121]. Кластер реакционных атомов металла (Mg) прикреплялся к активной в ИК-области спектра молекуле (HCN), и с хорошим разрешением был получен вращательный спектр этого комплекса. Металлические кластеры обычно трудно исследовать, поскольку их УФ-спектры представляют собой широкие линии, а ИК-спектры, если они существуют, лежат в области низких частот — лазеры с таким излучением отсутствуют. Колебательно-вращательная структура комплекса (вращательные постоянные, смещения линий) позволяет получить информацию для изучения свойств металлического кластера.

6. Нанокapelьки гелия и бозе-эйнштейновский конденсат в ловушках

В контексте рассмотренных в разделе 2 вопросов, связанных с нанокapelьками гелия, сравнение свойств нанокапелек гелия и бозе-эйнштейновских конденсатов в ловушках представляется нам весьма полезным. Как уже отмечалось в разделе 2, гелиевые кластеры стали объектом интенсивного исследования в последние 10–15 лет. В 1995 г. впервые наблюдалась бозе-эйнштейновская конденсация (БЭК) в ультраохлажденных парах атомов щелочных металлов [228–230]. Это наблюдение открыло новую активную область исследований, за которые в 2001 г. Э. Корнеллу, В. Кеттерли и К. Виману была присуждена Нобелевская премия по физике [231, 232]. Область, в которой первоначально исследовалась БЭК, является смежной областью атомной физики и квантовой оптики. На первый взгляд кажется, что эти исследования не имеют отношения к гелиевым кластерам, так как кластеры гелия являются типичным предметом физики конденсированных сред и химической физики. Однако между гелиевыми кластерами и бозе-эйнштейновскими конденсатами в ловушках существует довольно глубокая аналогия [27, 28]. Физика, которая лежит в основе этих двух систем, тесно связана с физикой сверхтекучих веществ. Можно даже сказать, что гелиевые капельки и атомные газы в ловушках соответствуют предельным случаям одной и той же системы, поскольку они являются примерами соответственно очень плотной и разреженной квантовой жидкости в области ограниченного размера [27].

Квантовая жидкость является системой многих взаимодействующих частиц, в которой проявляются такие квантовые эффекты, как нулевое движение и движение с недиссипативной и невращающейся скоростью, что означает, что система является сверхтекучей. Эти и другие черты квантовой жидкости можно связать с существованием *параметра порядка*. Как только частицы охлаждаются до достаточно низкой температуры, длина их волны де Бройля становится больше среднего расстояния между ними, и частицы теряют свои индивидуальные свойства. В случае бозонов они могут трактоваться как компоненты одной "макроскопической волновой функции". Концепция параметра порядка является подходящим инструментом для описания этой идеи [27, 28].

Температура, при которой проявляются эти квантовые эффекты, в общем случае является довольно низкой, так что жидкость обычно замерзает до того как достигается такая температура. В случае ^4He система становится квантовой жидкостью при температуре ниже, чем $\approx 2,2$ К, и остается жидкостью вплоть до нулевой температуры. В случае конденсатов в ловушках пары атомов щелочных металлов удерживаются в метастабильном газообразном состоянии вплоть до температуры 30–50 нК, при которой квантовые эффекты становятся доминирующими. Существование метастабильного состояния совместимо с существованием кинетического равновесия, которое обеспечивается двухчастичными упругими столкновениями. Переход к термодинамическому равновесию, при котором реализуется кристаллическая фаза, наоборот, происходит за счет трехчастичных столкновений, которые довольно редки в сильно разреженных холодных газах и происходят в относительно длинной шкале времени.

Отметим, что имеются довольно хорошо развитые теоретические модели для описания бозе-эйнштейновских конденсатов (см., например, [27, 28] и приведенные там ссылки). Чтобы описать такую систему, требуется решить точное многочастичное уравнение Шрёдингера, или, что то же самое, найти собственные значения оператора взаимодействия системы многих частиц [27, 28]. В общем случае это довольно трудная задача. Многие свойства бозе-эйнштейновского конденсата могут быть описаны с помощью подхода, использующего матрицу плотности и уравнения Гросса–Питаевского [233, 234] для параметра порядка. Для описания же плотных квантовых жидкостей, каковыми являются капельки гелия, развиты микроскопические подходы, основанные на использовании матрицы плотности, а также феноменологические теории [27] (например, жидко-капельная модель).

6.1. Бозе-эйнштейновская конденсация

В случае невзаимодействующих частиц БЭК имеет хорошо установленные черты. Система может быть представлена набором одночастичных состояний с энергией ε_i , каждое из которых заселено определенным числом частиц n_i . При данной температуре T среднее число частиц, заселяющих уровень, определяется бозе-статистикой с хорошо известным законом:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1},$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, μ — химический потенциал, причем полное число частиц $N = \sum_i \langle n_i \rangle$. При относительно высокой температуре термически заселены многие состояния, и каждое из них имеет $\langle n_i \rangle$ порядка единицы. Поскольку для бозонов не существует принципа запрета, при низких температурах большое число бозонов может занимать одно и то же состояние. При понижении температуры, когда химический потенциал становится сравнимым с энергией ε_0 самого нижнего одночастичного состояния, заселенность этого состояния определяется макроскопическим числом $N_0 = \langle n_0 \rangle \sim N$. Это явление называется бозе-эйнштейновской конденсацией. Критическая температура, при которой происходит БЭК, может быть вычислена исходя из одночастичного гамильтониана при сохранении соответствующего термодинамического предела $N \rightarrow \infty$ [27, 28].

В простейшем случае однородной системы свободных бозонов с массой m , в пределе увеличения объема V и постоянной плотности частиц $n = N/V$, критическая температура T_c определяется [235] из соотношения

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left[\frac{n}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3}, \quad (6.1)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка; ζ — риманова дзета-функция, $\zeta(3/2) \approx 2,61$, что можно записать как $n\lambda_T^3 \approx 2,61$, где λ_T — термическая длина волны де Бройля, $\lambda_T = [2\pi\hbar^2/(mk_B T)]^{1/2}$.

Квантовые эффекты становятся доминирующими при температурах, при которых длина волны де Бройля становится больше, чем среднее расстояние между частицами. Доля конденсата тогда определяется [27] соотношением: $N_0/N = 1 - (T/T_c)^{2/3}$. Все частицы находятся в состоянии $\varepsilon_0 = 0$ при $T = 0$, т.е. система является полностью конденсированной. Это состояние имеет однородную плотность и характеризуется нулевым импульсом, поэтому часто говорят о конденсации в пространстве импульсов. Важно подчеркнуть, что в случае ^4He соотношение (6.1) дает температуру перехода довольно близкую к T_λ , т.е. температуру, при которой гелий становится сверхтекучим [236].

Критическая температура для N бозонов, находящихся в ловушке сферического гармонического потенциала $V_{\text{ext}} = (1/2)m\omega_{\text{ho}}^2 r^2$, где ω_{ho} — частота удерживающего поля, r — радиальная координата, определяется [237] из соотношения:

$$k_B T_c = \hbar\omega_{\text{ho}} \left[\frac{N}{\zeta(3)} \right]^{1/3} \approx 0,94\hbar\omega_{\text{ho}} N^{1/3}, \quad (6.2)$$

а доля конденсата составляет [27] $N_0/N = 1 - (T/T_c)^{1/3}$. Другая, не такая, как в однородном случае, температурная зависимость доли конденсата является следствием более высокой плотности состояний, характеризующих гамильтониан гармонического потенциала [27, 28]. Все частицы при $T = 0$ находятся в самом нижнем собственном состоянии гармонического осциллятора, а именно: $\mu \rightarrow \varepsilon_0 = (3/2)\hbar\omega_{\text{ho}}$. Таким образом, распределение плотности частиц имеет форму гауссиана, и то же самое справедливо для распределения импульса. В отличие от случая однородного газа, конденсация происходит как в реальном, так и в импульсном пространстве. Именно возникновение резкого пика в распределении по скоростям в облаке атомов ^{87}Rb , освобожденных из магнитной

ловушки, явилось первым экспериментальным доказательством БЭК в холодных газах [228]. Температура перехода оказалась очень близкой к величине, предсказываемой соотношением (6.2).

6.2. Разреженные охлажденные газы и плотные жидкости

В разреженном охлажденном газе слабозаимодействующих частиц доля неконденсированных частиц мала. В случае однородного газа волновая функция конденсата является постоянной величиной [27, 28], а в случае неоднородного газа изменяется в пространстве. Поэтому теория конденсата в ловушках должна учитывать пространственную изменчивость конденсата. Для описания системы используется теория среднего поля [27, 28], и многие свойства системы удовлетворительно описываются уравнением Гросса – Питаевского для параметра порядка [233, 234]. Это уравнение получено для больших N в предположении, что доля неконденсированных атомов мала. Во-первых, это означает [27, 28], что квантовые флуктуации операторов поля должны быть малы, следовательно, $na^3 \ll 1$, где n — плотность частиц, a — длина рассеяния. В работе [235] показано, что при $T = 0$ обеднение конденсата пропорционально величине $(na^3)^{1/2}$. Во-вторых, термические флуктуации также должны быть пренебрежимо малы, отсюда следует ограничение на температуру $T \ll T_c$. Только при таких условиях можно полагать, что полная плотность n приблизительно равна плотности конденсата n_0 .

Когда система не является слабозаимодействующей и разбавленной, как, например, капелька гелия, теория среднего поля уже неприменима. Квантовые флуктуации вне среднего поля являются существенными. Они могут дать, например, большое уменьшение доли конденсата даже при $T = 0$, так что методы теории возмущений перестают работать. В этом случае для описания системы используют либо микроскопические подходы с целью более точного решения многочастичной задачи, либо феноменологические теории, в которых жидкость рассматривается с макроскопической точки зрения (см. [27] и приведенные там ссылки).

Важный вопрос состоит в том, можно ли установить связь между разбавленными газами и плотными жидкостями в рамках одного и того же теоретического подхода. Недавно с помощью вариационного метода Монте-Карло удалось получить интересные результаты [238]. Авторы работы [238] вычислили долю конденсата и показали, что она уменьшается примерно от единицы до 10%, когда величина na^3 растет от нуля до своего значения в жидком гелии, которое составляет примерно 0,2–0,3 (размер области взаимодействия $a \approx 2\text{--}3 \text{ \AA}$, $n \approx 0,022 \text{ \AA}^{-3}$). Авторы [238] подчеркивают также интересную особенность, связанную с пространственной зависимостью конденсата, а именно: плотные жидкости, как правило, имеют большую долю конденсата на поверхности, где плотность меньше. Такой характер увеличения доли конденсата в капельках гелия был впервые обнаружен с помощью вариационных вычислений методом Монте-Карло [239].

Для жидкостей в ограниченной области наиболее простым из феноменологических подходов является жидко-капельная модель. Рассматривается капелька радиуса R с постоянной плотностью и с резко выраженной поверхностью. Многие свойства капелек кванто-

вой жидкости довольно хорошо описываются этой моделью [240]. Однако с ее помощью не удастся точно предсказать структуру и возбуждения в микроскопической шкале, т.е. на уровне атомных расстояний. Дальнейшим шагом в этом направлении является подход, основанный на использовании функционала плотности (см. [27] и приведенные там ссылки).

Прямым следствием очень большого различия значений na^3 для конденсатов в ловушках и капелек гелия является то, что только в первом случае полную плотность можно полагать примерно равной плотности конденсата, поскольку неконденсированная часть составляет менее 1%. В гелиевых капельках плотность конденсата составляет около 10% от полной плотности и достигает максимального значения на поверхности, где система является более разреженной [239, 241].

Отметим также, что важным параметром сверхтекучих систем является [27, 28] длина залечивания (healing length) — $\xi = [8\pi na]^{-1/2}$. Смысл ее состоит в следующем. Если, например, параметр порядка в результате некоторого фактора исчезает в какой-то точке (например, вблизи примеси, у стенки), то длина залечивания определяется расстоянием, на котором параметр порядка восстанавливает свою величину до значения, равного объемному значению. Порядок величины длины залечивания для капелек гелия и конденсатов в ловушках приведен в табл. 5.

Таблица 5. Приблизительные шкалы длин (в метрах) для типичной капельки гелия и бозе-эйнштейновского конденсата в сферической ловушке: a — размер области взаимодействия (в случае гелия) и длина рассеяния (в случае БЭК), d — среднее межатомное расстояние, ξ — длина залечивания, R — радиус системы, a_{ho} — размер конденсата (см. раздел 6.3.2). Соответствующие профили плотности показаны на рис. 13. Энергия на частицу составляет около 6 К в случае капелек гелия и около 60 нК в случае конденсата. (Данные работы [27].)

	a	d	ξ	R
Капельки $^4\text{He}_N$ $N = 10^4$	$\sim 3 \times 10^{-10}$	$\sim 3 \times 10^{-10}$	$\sim 10^{-10}$	$\sim 5 \times 10^{-9}$
БЭК ^{87}Rb $N = 10^5$ $\omega_{ho} = 2\pi (100 \text{ Гц})$ $a_{ho} = 10^{-6} \text{ м}$	$\sim 5 \times 10^{-9}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 5 \times 10^{-6}$

6.3. Сходные и различительные черты нанокапелек гелия и конденсатов в ловушках

6.3.1. Температура. Капельки ^4He имеют температуру около 0,38 К [20], которая определяется процессом испарения наиболее горячих атомов из капельки после ее формирования при расширении гелия. Эта температура намного ниже температуры перехода в сверхтекучее состояние в объемном гелии $T_\lambda = 2,17 \text{ К}$. Вычисления, проведенные с использованием метода Монте-Карло для интегралов по траекториям [242], показали, что даже небольшие капельки с числом атомов несколько десятков являются сверхтекучими при такой температуре (см. разделы 3, 4 и [243]). Более того, капельки являются достаточно холодными, так что можно пренебречь термической активацией возбужденных состояний. Самые нижние возбужденные состояния являются дискретизированными модами (объемными и поверхностными осцилляциями), несущественно заселенными при $T \approx 0,4 \text{ К}$. Таким образом, во многих случаях

гелиевые капельки можно рассматривать как системы с $T = 0$ [27, 28].

Конденсаты в ловушках могут быть охлаждены до $\approx 30\text{--}50$ нК. Как и в первом случае, это является результатом испарения. Но здесь процесс охлаждения за счет испарения индуцируется и контролируется внешним высокочастотным полем, которое действует на форму удерживающего потенциала, изменяя форму и глубину потенциала, за счет чего наиболее горячие атомы освобождаются из ловушки. Процесс охлаждения можно продолжать до тех пор, пока большинство термически возбужденных атомов не будет удалено из конденсата. Поэтому система может рассматриваться как конденсат при $T = 0$. В отличие от капелек гелия, свойства газов в ловушках можно исследовать как функции температуры T , останавливая процесс охлаждения при любой желаемой температуре. В этом случае газ имеет два компонента — конденсат и термически нагретое облако.

6.3.2. Основное состояние. Типичный кластер гелия, состоящий из $10^3\text{--}10^4$ атомов, в основном состоянии представляет собой жидкую самосвязанную капельку с довольно плоским распределением плотности. Плотность в центре капельки близка к плотности однородной жидкости в пределе нулевого давления, т.е. $n = 0,022 \text{ \AA}^{-3}$ (рис. 13). Если считать, что капелька имеет постоянную плотность и резко выраженную поверхность, то ее радиус R , $R = r_0 N^{1/3}$, где $r_0 = 2,2 \text{ \AA}$, должен составлять примерно от 20 до 50 $\text{\AA}$, т.е. значительно превосходить среднее межатомное расстояние. В действительности реальный профиль плотности изменяется плавно из-за большого нулевого движения атомов. Плотность уменьшается от величины объемной плотности до нуля на расстоянии примерно в два раза большем, чем среднее межатомное расстояние, т.е. на расстоянии примерно от 6 до 9 $\text{\AA}$, в зависимости от точности определения толщины поверхности (см. [60] и приведенные там ссылки). Толщина поверхностной области становится сравнимой с радиусом капельки примерно при числе атомов гелия $N \leq 100$. Но даже для больших капелек диффузионный характер поверхности может играть

существенную роль. В частности, именно из-за диффузионной поверхности средняя плотность капельки ниже плотности объемного жидкого гелия. Следовательно, атомы в капельке являются менее связанными, чем в однородной жидкости.

С помощью жидко-капельной модели можно выразить энергию связи на одну частицу в капельке как функцию N [27]:

$$\frac{E}{N} = a_V + a_s N^{-1/3} + a_c N^{-2/3} + \dots, \quad (6.3)$$

где a_V — объемный коэффициент, т.е. энергия на частицу в объемной жидкости (в пределе нулевой температуры и нулевого давления), $a_V \cong 7,2 \text{ К}$; второй и третий члены в правой части представляют собой соответственно поверхностную и изгибную энергии. Отметим, что в работе [108] приведено следующее соотношение для энергии связи на атом в кластере гелия (в градусах Кельвина): $E/N = -7,21 + 17,71 N^{-1/3} - 5,95 N^{-2/3}$.

Распределение плотности беспримесной капельки гелия определяется балансом кинетической энергии, связанной с нулевыми колебаниями атомов, и потенциальной энергии межатомного взаимодействия. Можно также индуцировать в капельках модуляции плотности за счет процесса захвата атома или молекулы примеси (см. раздел 3.4), действуя тем самым как внешним потенциалом, к которому адаптируются атомы гелия. Однако это имеет локальный эффект в том смысле, что основные изменения в распределении плотности ограничиваются лишь несколькими первыми слоями атомов вокруг захваченной частицы.

В отличие от капелек гелия конденсаты в ловушках не являются самосвязанными. Они формируются и поддерживаются внешним удерживающим гармоническим потенциалом вида $V_{\text{ext}} = (1/2) m \omega_{\text{ho}}^2 r^2$ (в случае изотропного потенциала). Если этот потенциал выключить, конденсат свободно расширяется. Распределение плотности определяется балансом трех энергий — внешней, внутренней и квантовой кинетической энергии, возникающей из принципа неопределенности, которая обычно называется *квантовым давлением* и исчезает в случае однородных систем [27, 28].

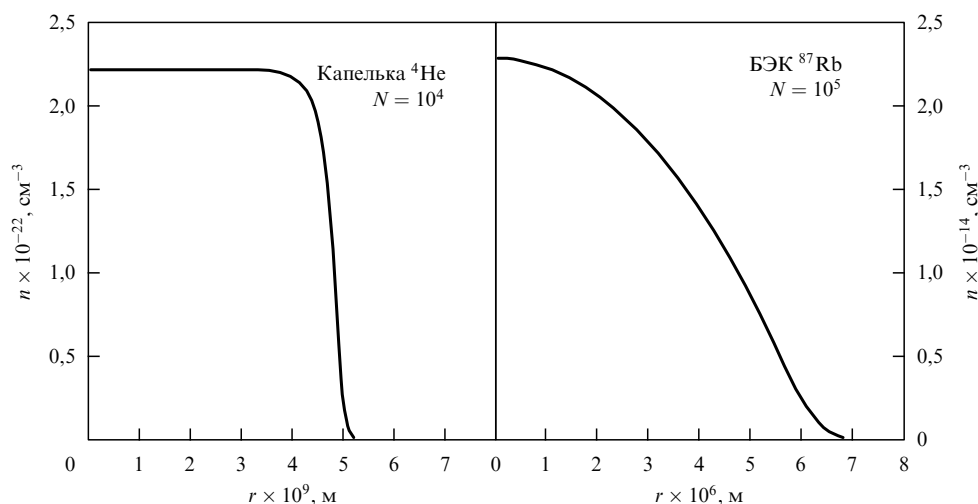


Рис. 13. Профиль плотности при $T = 0$ капельки ^4He (слева) и профиль плотности при $T = 0$ конденсата ^{87}Rb в сферической ловушке при $a_{\text{ho}} = 1,08 \times 10^{-6} \text{ м}$ [27].

Если бы атомы не взаимодействовали ($a = 0$), то конденсат имел бы форму самого нижнего одночастичного состояния в гармоническом потенциале, т.е. форму гауссиана с шириной $a_{ho} = [\hbar/(m\omega_{ho})]^{1/2}$. В реальных конденсатах ($a > 0$) отталкивание между атомами приводит к понижению плотности в центре и за счет этого к увеличению размеров конденсата. При условии $Na/a_{ho} \gg 1$, которое выполняется в реальном эксперименте (см. ниже), уравнение Гросса – Питаевского позволяет получить [27, 28] выражение для плотности конденсата: $n(r) = g^{-1}[\mu - V_{ext}(r)]$, где g — константа связи, $g = 4\pi\hbar^2 a/m$. Плотность имеет форму перевернутой параболы. В том же пределе энергия связи на частицу, которая имеет вид [27, 28]

$$\frac{E}{N} = \frac{5\hbar\omega_{ho}}{14} \left(\frac{15Na}{a_{ho}} \right)^{2/5}, \quad (6.4)$$

зависит как от параметра гармонического потенциала, так и от длины рассеяния. Только в узкой области вблизи поверхности, где плотность и взаимодействие между атомами малы и профиль поверхности определяется балансом квантового давления и внешнего потенциала, вид плотности отличается от перевернутой параболы, и плотность плавно стремится к нулю [27] (см. рис. 13).

К настоящему времени получены конденсаты разной геометрии и различных частиц. Рассмотрим наиболее общую ситуацию, когда конденсат состоит из $10^5 - 10^6$ атомов натрия или рубидия в ловушке с частотой удерживающего поля $\omega_{ho}/(2\pi) \sim 10 - 100$ Гц. Характерный размер конденсата a_{ho} обычно составляет не более 10 мкм, хотя в анизотропных ловушках наблюдались конденсаты с размерами до 300 мкм. Так как длина рассеяния $a < 10$ нм, то отношение $a/a_{ho} \approx 10^{-3}$, следовательно, $Na/a_{ho} \gg 1$. Таким образом, профиль плотности хорошо описывается перевернутой параболой, а поверхностная область является тонкой.

В таблице 5 приведены [27] характерные параметры для капелек $^4\text{He}_N$ с числом атомов 10^4 и конденсата в ловушке, состоящего из 10^5 атомов рубидия. Заметим, что отношения величин d , ξ и R (см. табл. 5) для этих двух систем примерно одинаковы. Сами величины измеряются нанометрами в гелиевых капелках и микрометрами в конденсатах в ловушках. Иная ситуация имеет место с величиной a : она имеет тот же порядок, что и d , в плотной жидкости и много меньше, чем d , в разреженном газе.

6.3.3. Элементарные возбуждения. Отличительной особенностью сверхтекучих бозе-жидкостей является то, что их возбуждения при низкой энергии соответствуют коллективным модам, которые могут быть описаны как флуктуации параметра порядка [27, 28]. Такое описание допустимо, когда длина волны возбуждения больше, чем длина залечивания. Гелиевые капельки и БЭК в ловушках имеют ограниченный радиус R . Как следствие, их спектры являются дискретными [27, 28], и возбужденные состояния должны быть классифицированы согласно числу радиальных узлов n_r и квантовых значений угловых моментов (l и m , если система является сферической). Дискретизация особенно важна в случае самых низкоэнергетических возбуждений, длина волны которых сравнима с R , и которые соответствуют колебаниям всей системы в целом.

Другой класс возбуждений — это возбуждения с $n_r = 0$ и $l \geq 2$. Эти моды соответствуют колебаниям формы, или поверхностным возбуждениям. В этом случае движение сконцентрировано, главным образом, вблизи поверхности. Указанные выше коллективные состояния можно наблюдать в эксперименте, либо используя модуляцию внешнего потенциала в случае БЭК в ловушках [244–246], либо с помощью спектроскопических методов, описанных в разделах 3, 4, в случае капелек гелия.

Особенно интересный класс возбуждений в сверхтекучих системах представляют собой вращения и квантовые вихри [247–249]. Описание их проявлений в гелиевых капелках и конденсатах в ловушке, а также возможности их экспериментального наблюдения, в том числе спектроскопическими методами, можно найти, например, в работах [27, 28] (см. также приведенные там ссылки).

Итак, приведенные результаты указывают на то, что несмотря на большое различие свойств нанокапелек гелия и конденсатов в ловушках между двумя этими системами имеется довольно глубокая аналогия. Их связывает также существование общей теоретической основы для описания БЭК и нанокапелек гелия. Отметим, что теория слабовзаимодействующих бозе-газов возникла задолго до появления первых наблюдений БЭК в ловушках. Она была разработана для объяснения поведения сверхтекучего гелия. Однако в капелках гелия величина na^3 составляет порядка единицы, что существенно ограничивает применение этой теории.

7. Заключение

Исследования с нанокапелками гелия являются одним из наиболее интересных и быстро развивающихся направлений на стыке физики и химии. Масштабность и глубина экспериментальных и теоретических исследований и полученные результаты представляют собой большой прорыв в физике и химии, в частности, в спектроскопии и в области конденсированных сред. За сравнительно короткое время обнаружено довольно много интересных эффектов, объяснена их природа, установлено много закономерностей, связанных как с самими нанокапелками гелия, так и со спектроскопией молекул и кластеров внутри капелек гелия при предельно низкой температуре. Изучены параметры и свойства нанокапелек (кластеров) гелия, в том числе заряженных, установлена сверхтекучая природа капелек. Экспериментальные и теоретические исследования с наноклапями гелия позволили понять сходные и различительные свойства капелек гелия и бозе-эйнштейновских конденсатов в ловушках. Гелиевые капельки и конденсаты в ловушках можно рассматривать как предельные случаи одной и той же системы, так как они являются примерами соответственно очень плотной и разреженной квантовых систем ограниченного размера.

Экспериментальные результаты четко показывают, что жидкий гелий представляет собой очень мягкую практически невозмущающую ультрахолодную матрицу. Преимуществом этой матрицы является то, что при температуре жидкой капельки практически все "горячие" колебательные состояния и большинство вращательных состояний частиц становятся "замороженными". Благодаря мягкости гелиевая матрица адап-

тирует свою структуру вблизи молекулы к структуре молекулы. Эти свойства квантовой жидкости гелиевых капелек делают их уникальной средой для спектроскопии высокого разрешения.

Спектроскопические методы позволили установить и понять многие свойства молекул и атомов, находящихся на поверхности и внутри жидких сверхтекучих капелек гелия, а также характер их взаимодействия с атомами гелия. Более того, эти методы позволили многое узнать о свойствах самих жидких капелек гелия небольшого размера. С помощью спектроскопических измерений исследованы элементарные возбуждения в гелиевых капелках, установлена температура капелек.

Спектроскопический подход в исследовании металлических кластеров внутри или на поверхности капелек гелия может стать основой для изучения давно стоящей перед исследователями проблемы: каким образом металлические свойства изменяются с ростом размера кластера? Вполне вероятно, что этот подход позволит также установить пороговые для сверхпроводимости размеры кластеров. Метод гелиевых капелек позволяет получать разнообразные атомные и атомно-молекулярные комплексы. Например, в капелках гелия можно синтезировать смешанные металлические кластеры или кластеры, содержащие атомы металлов и органические молекулы, что создает возможности для получения новых наноматериалов.

Можно полагать, что дальнейшие исследования с нанокapелками гелия позволят обнаружить еще много интересных эффектов и откроют большие потенциальные возможности для изучения физико-химических процессов на атомно-молекулярном уровне при предельно низких температурах.

Автор выражает благодарность Б.С. Думешу и Ю.Е. Лозовику за ценные замечания и обсуждения и В.В. Нестерову за помощь при подготовке рукописи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, гранты № 00-03-33003 и № 03-02-17067.

Список литературы

1. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
2. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
3. Anderson J B, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 1
4. Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
5. Levy D H, Wharton L, Smalley R E, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 11 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 1
6. Levy D H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** 197 (1980)
7. Kuritsyn Yu A et al. *Chem. Phys.* **122** 97 (1988)
8. Bagratashvili V N, Ionov S I, Makarov G N, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989)
9. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
10. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
11. Huiskens F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
12. Bacic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
13. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
14. Смолин Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
15. Hepburn J W, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
16. Personov R I, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems* (Modern Problems in Condensed Matter Sci., Vol. 4, Eds V M Agranovich, R M Hochstrasser) (Amsterdam: North-Holland, 1983) p. 555
17. Almond M J, Downs A J *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* (Adv. in Spectroscopy, Vol. 17, Eds R J H Clark, R E Hester) (Chichester: Wiley, 1989)
18. Gough T E, Knight D G, Scoles G *Chem. Phys. Lett.* **97** 155 (1983)
19. Goyal S, Schutt D L, Scoles G *Phys. Rev. Lett.* **69** 933 (1992)
20. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1566 (1995)
21. Hartmann M et al. *Science* **272** 1631 (1996)
22. Kwon Y et al. *J. Chem. Phys.* **113** 6469 (2000)
23. Northby J A *J. Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
24. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
25. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
26. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
27. Dalfovo F, Stringari S *J. Chem. Phys.* **115** 10078 (2001)
28. Dalfovo F et al. *Rev. Mod. Phys.* **71** 463 (1999)
29. Lehmann K K, Scoles G *Science* **279** 2065 (1998)
30. Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
31. Nauta K, Miller R E *Science* **283** 1895 (1999)
32. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 10254 (2001)
33. Callegari A et al. *J. Chem. Phys.* **113** 10535 (2000)
34. Gspann J *Z. Phys. B* **98** 405 (1995)
35. Капица П Л *ЖЭТФ* **11** 1, 581 (1941)
36. Kamerlingh Onnes H *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **105** 3 (1908)
37. Becker E W, Klingelhofer R, Lohse P *Z. Naturforsch. A* **16** 1259 (1961)
38. Becker E W *Z. Phys. D* **3** 101 (1986)
39. Buchenau H et al. *J. Chem. Phys.* **92** 6875 (1990)
40. Buchenau H et al. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1* **26** 11 (1987)
41. Buchenau H, Toennies J P, Northby J A *J. Chem. Phys.* **95** 8134 (1991)
42. Harms J, Toennies J P, Knuth E L *J. Chem. Phys.* **106** 3348 (1997)
43. Schöllkopf W, Toennies J P *Science* **266** 1345 (1994)
44. Schöllkopf W, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **104** 1155 (1996)
45. Luo F, Giese C F, Gentry W R *J. Chem. Phys.* **104** 1151 (1996)
46. Hegerfeldt G C, Köhler T *Phys. Rev. A* **61** 023606 (2000)
47. Hegerfeldt G C, Köhler T *Phys. Rev. A* **57** 2021 (1998)
48. Grisenti R E et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2284 (2000)
49. Grisenti R E et al. *Phys. Blätter* **56** 53 (2000)
50. Schöllkopf W et al. *J. Chem. Phys.* **109** 9252 (1998)
51. Gspann J, Krieg G, Vollmar H J *Phys. Colloq. (Paris)* **38** 172 (1977)
52. Gspann J, Vollmar H J *Phys. Colloq. (Paris)* **39** 330 (1978)
53. Gspann J, Ries R *Surf. Sci.* **156** 195 (1985)
54. Gspann J, in *Rarefied Gas Dynamics: 13th Intern. Symp., Nonosibirsk, USSR, July 1982* (Eds O M Belotserkovskii et al.) Vol. II (New York: Plenum Press, 1985) p. 1187
55. Gspann J, Ries R, KfK-Bericht 4156 (Karlsruhe: KfK, 1986)
56. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *Chem. Phys. Lett.* **206** 381 (1993)
57. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
58. Scheidemann A et al. *Physica B* **165** 135 (1990)
59. Scheidemann A, Toennies J P, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **64** 1899 (1990)
60. Harms J, Toennies J P, Dalfovo F *Phys. Rev. B* **58** 3341 (1998)
61. Harms J, Toennies J P *J. Low Temp. Phys.* **113** 501 (1998)
62. Harms J, Toennies J P *Phys. Rev. Lett.* **83** 344 (1999)
63. Harms J et al. *Phys. Rev. B* **63** 184513 (2001)
64. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **106** 5787 (1997)
65. Landau L D *J. Phys. USSR* **5** 71 (1941)
66. Gspann J, Krieg G *J. Chem. Phys.* **61** 4037 (1974)
67. Gspann J, Vollmar H J *J. Chem. Phys.* **73** 1657 (1980)
68. Gspann J *Surf. Sci.* **106** 219 (1981)
69. Gspann J, Vollmar H J *Low Temp. Phys.* **45** 343 (1981)
70. Stephens P W, King J G *Phys. Rev. Lett.* **51** 1538 (1983)
71. Jiang T, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **68** 2620 (1992)
72. Henne U, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **108** 9327 (1998)
73. Knuth E L, Henne U *J. Chem. Phys.* **110** 2664 (1999)

74. Gspann J *Physica B* **169** 519 (1991)
75. Rama M V, Whaley K B *Phys. Rev. B* **38** 11839 (1988)
76. Jiang T, Kim C, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **71** 700 (1993)
77. Northby J A, Kim C, Jiang T *Physica B* **197** 426 (1994)
78. Kim C, Northby J A *Czech. J. Phys.* **46-S1** 376 (1996)
79. Kim C, Yurgenson S, Northby J A *Z. Phys. D* **40** 119 (1997)
80. Northby J A, Kim C *Physica B* **194** 1229 (1994)
81. Martini K, Toennies J P, Winkler C *Chem. Phys. Lett.* **178** 429 (1991)
82. Broomall J R, Johnson W D, Onn D G *Phys. Rev. B* **14** 2819 (1976)
83. Johnson W D, Broomall J, Onn D G *J. Low Temp. Phys.* **35** 535 (1979)
84. Jiang T, Kim C, Northby J A *Surf. Rev. Lett.* **3** 377 (1996)
85. Kim C et al. *J. Low Temp. Phys.* **113** 1097 (1998)
86. Yurgenson S et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 153 (1999)
87. Scheidemann A, Toennies J P, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **64** 1899 (1990)
88. Scheidemann A, Schilling B, Toennies J P *J. Phys. Chem.* **97** 2128 (1993)
89. Atkins K R, in *Liquid Helium* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 21, Ed. G Careri) (New York: Academic Press, 1963) p. 403
90. Callicoatt B E et al. *J. Chem. Phys.* **108** 9371 (1998)
91. Ruchti T et al. *J. Chem. Phys.* **109** 10679 (1998)
92. Ruchti T, Callicoatt B E, Janda K C *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 4075 (2000)
93. Fröchtenicht R et al. *J. Chem. Phys.* **104** 2548 (1996)
94. Joppien M, Karnbach R, Möller T *Phys. Rev. Lett.* **71** 2654 (1993)
95. von Haeften K et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4371 (1997)
96. Möller T et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 5 (1999)
97. Reho J et al. *J. Chem. Phys.* **113** 9686 (2000)
98. Knuth E L *J. Chem. Phys.* **107** 9125 (1997)
99. Schwarz K W, in *Advances Chemical Physics* Vol. 33 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: Wiley, 1975) p. 1
100. Nakayama A, Yamashita K *J. Chem. Phys.* **112** 10966 (2000)
101. Lindinger A et al. *Z. Phys. Chem.* **215** 401 (2001)
102. Close J D et al. *Chem. Phys. Lett.* **276** 393 (1997)
103. Gough T E, Miller R E, Scoles G *Appl. Phys. Lett.* **30** 338 (1977)
104. Bassi D et al. *J. Chem. Phys.* **74** 2221 (1981)
105. Apatin V M et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
106. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983)
107. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003)
108. Chin S A, Krotscheck E *Phys. Rev. B* **52** 10405 (1995)
109. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1996)
110. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions: Invited Papers of the XII Intern. Conf., Gatlinburg, Tenn., 15–21 July 1981* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1982) p. 79
111. Brink D M, Stringari S *Z. Phys. D* **15** 257 (1990)
112. Nauta K, Moore D T, Miller R E *Faraday Discuss.* **113** 261 (1999)
113. Grebenev S et al. *Science* **289** 1532 (2000)
114. Goyal S, Schutt D L, Scoles G *J. Phys. Chem.* **97** 2236 (1993)
115. Grebenev S et al. *J. Chem. Phys.* **114** 617 (2001)
116. Grebenev S et al. *Faraday Discuss.* **118** 19 (2001)
117. Blume D et al. *J. Chem. Phys.* **105** 8666 (1996)
118. Fröchtenicht R et al. *J. Chem. Phys.* **105** 6128 (1996)
119. Huiskens F et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2978 (1999)
120. Behrens M et al. *J. Chem. Phys.* **109** 5914 (1998)
121. Nauta K et al. *Science* **292** 481 (2001)
122. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **113** 4636 (2000)
123. Fröchtenicht R, Toennies J P, Vilesov A *Chem. Phys. Lett.* **229** 1 (1994)
124. Reinhard I et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 5036 (1999)
125. Conjusteau A et al. *J. Chem. Phys.* **113** 4840 (2000)
126. Friedrich B, Pullman D P, Herschbach D R *J. Phys. Chem.* **95** 8118 (1991)
127. Nauta K, Miller R E *Phys. Rev. Lett.* **82** 4480 (1999)
128. Townes C H, Schawlow A L *Microwave Spectroscopy* (New York: Dover Publ., 1975)
129. Loesch H J, Remscheid A *J. Chem. Phys.* **93** 4779 (1990)
130. Nauta K, Miller R E, in *Atomic and Molecular Beams: the State of the Art 2000* (Ed. R Campargue) (Berlin: Springer, 2001) Pt. VI.3, p. 775
131. Hartmann M et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5109 (1999)
132. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 8384 (2001)
133. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **113** 10158 (2000)
134. Madeja F et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2870 (2002)
135. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 4508 (2001)
136. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **117** 4846 (2002)
137. Stienkemeier F et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 3592 (1995)
138. Hu C-C, Petluri R, Northby J A *Physica B* **284** 107 (2000)
139. Grebenev S et al. *J. Chem. Phys.* **112** 4485 (2000)
140. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **113** 9466 (2000)
141. Manousakis E, Pandharipande V R *Phys. Rev. B* **33** 150 (1986)
142. Andronikashvili E L *J. Phys. USSR* **10** 201 (1946)
143. Lamb H *Hydrodynamics* 4th ed. (Cambridge: Univ. Press, 1916)
144. Lehmann K K *Mol. Phys.* **98** 1991 (2000)
145. Callegari C et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 5058 (1999)
146. Harms J et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5124 (1999)
147. Pi M, Mayol R, Barranco M *Phys. Rev. Lett.* **82** 3093 (1999)
148. Huiskens F, Kaloudis M, Vidasin A A *Chem. Phys. Lett.* **269** 235 (1997)
149. Toennies J P, Vilesov A F *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** 1 (1998)
150. Tabbert B, Gunther H, zu Putlitz G *J. Low Temp. Phys.* **109** 653 (1997)
151. Kanorsky S I, Weis A *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **38** 88 (1998)
152. Stienkemeier F et al. *Z. Phys. D* **38** 253 (1996)
153. Stienkemeier F, Meier F, Lutz H O *J. Chem. Phys.* **107** 10816 (1997)
154. Stienkemeier F, Meier F, Lutz H O *Eur. Phys. J. D* **9** 313 (1999)
155. Callegari C et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 95 (1998)
156. Lugovoj E et al., in *Atomic and Molecular Beams: the State of the Art 2000* (Ed. R Campargue) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
157. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 4560 (1996)
158. Hartmann M et al. *Chem. Phys.* **239** 139 (1998)
159. Hartmann M et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 6369 (2001)
160. Lindinger A, Toennies J P, Vilesov A F *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2581 (2001)
161. Close J D et al. *Chem. Phys. Lett.* **276** 393 (1997)
162. Reho J et al. *Faraday Discuss.* **108** 161 (1997)
163. Reho J H, Higgins J P, Lehmann K K *Faraday Discuss.* **118** 33 (2001)
164. Reho J H et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10265 (2001)
165. Stienkemeier F et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2320 (1999)
166. Stienkemeier F, Lutz H O, Schulz C P *Phys. Rev. Lett.* **84** 4510 (2000)
167. Diederich T et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 4807 (2001)
168. Döppner T et al. *Eur. Phys. J. D* **16** 13 (2001)
169. Diederich T, Tiggesbäumker J, Meiwes-Broer K-H *J. Chem. Phys.* **116** 3263 (2002)
170. Higgins J et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4952 (1998)
171. Lindinger A, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **110** 1429 (1999)
172. Pörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
173. Federmann F et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 11 (1999)
174. Federmann F et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2548 (1999)
175. Schulz C P, Claas P, Stienkemeier F *Phys. Rev. Lett.* **87** 153401 (2001)
176. Kleinekathöfer U, Lewerenz M, Mladenovic M *Phys. Rev. Lett.* **83** 4717 (1999)
177. Hansen J P, Pollock E L *Phys. Rev. A* **5** 2214 (1972)
178. Wisdom J, Hartquist T W, Lane N F *Phys. Rev. B* **14** 4205 (1976)
179. Kanorsky S I et al. *Phys. Rev. B* **50** 6296 (1994)
180. Kinoshita T, Fukuda K, Yabuzaki T *Phys. Rev. B* **54** 6600 (1996)
181. Bauer H et al. *Phys. Lett. A* **146** 134 (1990)
182. Moriwaki Y, Morita N *Eur. Phys. J. D* **5** 53 (1999)
183. Kanorsky S et al. *Z. Phys. B* **98** 371 (1995)
184. Beijersbergen J H M, Hui Q, Takami M *Phys. Lett. A* **181** 393 (1993)
185. Takahashi Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1035 (1993)
186. Reho J et al. *J. Chem. Phys.* **112** 8409 (2000)
187. Ancilotto F et al. *Z. Phys. B* **98** 323 (1995)
188. Lewerenz M (unpublished)
189. Li L, Rice S F, Field R W *J. Chem. Phys.* **82** 1178 (1985)
190. Diemer U, Gress J, Demtröder W *Chem. Phys. Lett.* **178** 330 (1991)
191. Stienkemeier F et al. *J. Chem. Phys.* **102** 615 (1995)
192. Dalfvo F Z. *Phys. D* **29** 61 (1994)
193. Lerner P B, Cole M W, Cheng E J *Low Temp. Phys.* **100** 501 (1995)
194. Grebenev S et al. *Physica B* **280** 65 (2000)

195. Hartmann M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4839 (2002)
196. Slenczka A et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10199 (2001)
197. Martinez III S J, Alfano J C, Levy D H J. *Mol. Spectrosc.* **156** 421 (1992)
198. Philips L A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 1352 (1988)
199. Herzberg H *Molecular Spectra and Molecular Structure* Vol. 3 *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Toronto: Academic Press, 1966)
200. Toennies J P, Vilesov A F *Chem. Phys. Lett.* **235** 596 (1995)
201. Lehmann K K *Mol. Phys.* **97** 645 (1999)
202. Pryce M H L, in *Phonons in Perfect Lattice and in Lattices with Point Imperfections* (Ed. R W H Stevenson) (Edinburgh: Oliver & Boyd, 1966)
203. Wilks J, Betts D S *An Introduction to Liquid Helium* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1987)
204. Benneman K H, Ketterson J B, in *The Physics of Liquid and Solid Helium* (Interscience Monographs and Texts in Physics and Astronomy, Vol. 29, Eds K H Bennemann, J B Ketterson) (New York: Wiley, 1976)
205. Keller W E *Helium-3 and Helium-4* (New York: Plenum Press, 1969)
206. Landau L J. *Phys. USSR* **11** 91 (1947)
207. Landau L J. *Phys. USSR* **5** 71 (1941)
208. Pörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
209. Casas M et al. *Z. Phys. D* **35** 67 (1995)
210. Rama Krishna M V, Whaley K B J. *Chem. Phys.* **93** 746 (1990)
211. Nauta K, Miller R E *Science* **287** 293 (2000)
212. Block P A et al. *Chem. Phys.* **139** 15 (1989)
213. Lovejoy C M, Nesbitt D J J. *Chem. Phys.* **87** 1450 (1987)
214. Anex D S et al. *J. Phys. Chem.* **92** 2913 (1988)
215. Jucks K W, Miller R E J. *Chem. Phys.* **88** 2196 (1988)
216. Kurnig I J, Lischka H, Karpfen A J. *Chem. Phys.* **92** 2469 (1990)
217. Kofranek M, Karpfen A, Lischka H *Chem. Phys.* **113** 53 (1987)
218. Karpfen A *J. Phys. Chem.* **100** 13474 (1996)
219. Block P A, Bohac E J, Miller R E *Phys. Rev. Lett.* **68** 1303 (1992)
220. Lugovoj E, Toennies J P, Vilesov A J. *Chem. Phys.* **112** 8217 (2000)
221. Lallement A et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 182 (1992)
222. Pörtner N, Vilesov A F, Havenith M *Chem. Phys. Lett.* **368** 458 (2003)
223. Bernstein E R, Law K, Schauer M J. *Chem. Phys.* **80** 634 (1984)
224. Sands W D, Bieler C R, Janda K C J. *Chem. Phys.* **95** 729 (1991)
225. Hernández M I, Halberstadt N J. *Chem. Phys.* **100** 7828 (1994)
226. Hernández M I et al. *J. Chem. Phys.* **113** 7252 (2000)
227. Even U et al. *J. Chem. Phys.* **112** 8068 (2000)
228. Anderson M H et al. *Science* **269** 198 (1995)
229. Davis K B et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3969 (1995)
230. Bradley C C et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1687 (1995)
231. Cornell E A, Wieman C E *Rev. Mod. Phys.* **74** 875 (2002)
232. Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002)
233. Gross E P *Nuovo Cimento* **20** 454 (1961); *J. Math. Phys.* **4** 195 (1963)
234. Пятаевский Л П *ЖЭТФ* **40** 646 (1961)
235. Huang K *Statistical Mechanics* 2nd ed. (New York: Wiley, 1987)
236. London F *Nature* **141** 643 (1938)
237. Bagnato V, Pritchard D E, Kleppner D *Phys. Rev. A* **35** 4354 (1987)
238. DuBois J L, Glyde H R *Phys. Rev. A* **63** 023602 (2001)
239. Lewart D S, Pandharipande V R, Pieper S C *Phys. Rev. B* **37** 4950 (1988)
240. Bohr A, Mottelson B R *Nuclear Structure* (Singapore: World Scientific, 1998)
241. Galli D E, Reatto L J. *Phys.: Condens. Matter* **12** 6009 (2000)
242. Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601 (1989)
243. Lozovik Yu E, Verzhakov S A, Willander M *Phys. Lett. A* **260** 400 (1999)
244. Cornell E A, Enscher J R, Wieman C E, in *Bose-Einstein Condensation in Atomic Gases* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 140, Eds M Inguscio, S Stringari, C E Wieman) (Amsterdam: IOS Press, 1999) p. 15
245. Ketterle W, Darfee D S, Stamper-Kurn D M, see Ref. [244] p. 6
246. Onofrio R et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 810 (2000)
247. Donnelly R J *Quantized Vortices in Helium II* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1991)
248. Гинзбург В Л, Собянин А А *ЖЭТФ* **82** 769 (1982)
249. Anderson B P et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2857 (2000)

Spectroscopy of single molecules and clusters in helium nanodroplets. Microscopic manifestation of ^4He superfluidity

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 34-0232. Fax (7-095) 334-0886
E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru*

Using recently developed techniques for producing beams of superfluid helium nanodroplets and for embedding single molecules or unstable particles (clusters and radicals) in such droplets, the spectra of molecules and clusters in a new type of a soft quantum matrix — liquid superfluid helium — can be studied. In this paper, research into the spectroscopy of single molecules and clusters in helium nanodroplets is reviewed. Methods for producing and studying helium nanodroplets in molecular beams due to gas outflow from a cooled nozzle are described, as are methods for embedding single molecules and clusters into droplets and spectroscopy techniques for single molecules and clusters inside helium nanodroplets. It is shown that based on spectroscopic measurements, the properties of helium nanodroplets themselves can be studied. Experiments on the synthesis of aligned molecular chains and those on the observation of chemical reactions inside helium nanodroplets are considered. Some properties of helium nanodroplets and trapped Bose-Einstein condensates are compared. The potential of the method and some unsolved problems are discussed.

PACS numbers: **33.80. – b**, **42.62.Fi**, **67.40. – w**

Bibliography — 249 references

Received 5 June 2003, revised 3 December 2003