

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

О возможности селекции молекул, внедренных в нанокapelьки (кластеры) сверхтекучего гелия

Г.Н. Макаров

Методы получения пучков сверхтекучих капелек гелия нанометрового размера и внедрения в эти капельки одиночных молекул и кластеров открывают большие возможности для спектроскопии, а также для исследования многих физико-химических процессов, происходящих на атомарно-молекулярном уровне при предельно низких температурах ($T \leq 0,4$ К). В обзоре представлены результаты исследований возможности селекции молекул, внедренных в нанокapelьки (кластеры) сверхтекучего гелия. Предлагаемый метод основан на селективном колебательном возбуждении молекул, внедренных в кластеры, интенсивным ИК лазерным излучением, что приводит к значительному уменьшению размеров возбуждаемых кластеров, и последующем разделении кластеров по размерам за счет рассеяния кластерного пучка на пересекающем его молекулярном (атомном) пучке. Показано, что с помощью предложенного метода можно проводить селекцию молекул по изотопному (компонентному) составу. Обсуждаются преимущества и недостатки метода. Кратко рассмотрены также методы получения и допирования нанокapelек гелия и некоторые другие примеры их применения.

PACS numbers: 28.60.+s, 33.80.-b, 36.40.-c, 42.62.Fi

Содержание

1. Введение (1155).
 2. Получение нанокapelек (кластеров) гелия и методы их допирования (1156).
 - 2.1. Общие замечания.
 - 2.2. Образование капелек гелия при расширении газа из сопла.
 - 2.3. Допирование нанокapelек.
 - 2.4. Некоторые результаты с нанокapelьками гелия.
 3. Применение нанокapelек гелия (1158).
 - 3.1. Спектроскопия молекул и кластеров внутри нанокapelек гелия.
 - 3.2. Другие применения нанокapelек гелия.
 4. Селекция молекул, внедренных в нанокapelьки гелия (1166).
 - 4.1. Общие замечания.
 - 4.2. Основы метода.
 - 4.3. Распределение кластеров по размерам и процедура вычислений.
 - 4.4. Применение к молекулам SF₆.
 - 4.5. Факторы, влияющие на селективность и эффективность процесса.
 - 4.6. Оценки выхода обогащенных продуктов.
 - 4.7. Сопоставление с методом ИК многофотонной диссоциации молекул.
 5. Заключение (1173).
- Список литературы (1174).

1. Введение

В настоящее время большое число экспериментальных и теоретических исследований проводится со сверхтекучими капелками (кластерами) гелия нанометрового размера, которые получают при истечении газа из охлаждаемых сопловых источников (см., например, обзорные статьи [1–12] и недавние работы [13–20]). Размер кластеров, определяемый числом N атомов гелия в капелке, составляет от нескольких десятков до $N \sim 10^7$. Методы получения пучков сверхтекучих нанокapelек гелия и внедрения в эти капельки одиночных молекул позволяют изучать спектры молекул и кластеров в мягкой квантовой матрице нового типа — в жидком сверхтекучем гелии [1–9, 12]. Указанные методы дают возможность не только исследовать спектры одиночных молекул и кластеров при очень низкой температуре ($T \sim 0,38$ К), но и на основе спектроскопических измерений изучать свойства самих сверхтекучих капелек гелия [5, 6, 9]. Кроме того, эксперименты с капелками гелия открывают большие возможности для исследования многих физико-химических процессов, происходящих на атомарно-молекулярном уровне при предельно низких температурах. Так, например, метод внедрения молекул в нанокapelьки гелия позволяет получать длинные цепочки определенным образом ориентированных полярных молекул внутри капелек сверхтекучего гелия [21], что представляет особый интерес в случае биологически важных молекул. С помощью нанокapelек гелия можно реализовать высокие спиновые состояния димеров и тримеров атомов щелочных металлов [22, 23]. Уникальные условия, которые реализуются

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (495) 334-02-32
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 11 октября 2005 г.,
после доработки 20 марта 2006 г.

для роста кластеров внутри нанокაпелек сверхтекучего гелия, позволяют получать высокоэнергетические изомеры, такие, например, как циклические гексамеры воды — мельчайшие кусочки льда [24, 25]. Наблюдались также химические реакции, протекающие внутри капелек гелия при очень низкой температуре [26], и ориентационные эффекты, имеющие место при взаимодействии нанокაпелек гелия с молекулами [27]. Недавно нами была предложена [28, 29] и исследована [29–31] возможность селекции молекул, внедренных в нанокაпельки гелия, по изотопному (компонентному) составу. В данном обзоре представлены основные результаты этих исследований, подробно описан предлагаемый метод и на примере молекул SF_6 , внедренных в нанокაпельки гелия, проведен детальный анализ его возможностей для разделения изотопов внутри нанокაпелек сверхтекучего гелия. Показано, что с помощью предложенного метода можно осуществлять селекцию молекул по изотопному (компонентному) составу. Рассмотрены преимущества и недостатки метода в сравнении с хорошо известным методом изотопно-селективной инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках. Кратко обсуждаются также методы получения и допирования нанокაпелек гелия и указанные выше примеры их применения.

Материал изложен в следующем порядке. В разделе 2 кратко представлены методы получения нанокაпелек (кластеров) гелия при истечении газа из охлаждаемых сопловых источников, а также методы их допирования одиночными молекулами и кластерами. Рассмотрены процессы формирования как конденсационных, так и фрагментированных кластеров гелия, а также взаимодействие беспримесных кластеров гелия с частицами, в том числе захват кластерами частиц примеси. Приведены результаты исследований с капельками гелия, которые показывают характерные свойства этих удивительных нанообъектов.

В разделе 3 рассмотрены некоторые применения нанокაпелек сверхтекучего гелия, прежде всего для спектроскопии и синтеза неравновесных структур. Кратко изложены методы и результаты по колебательно-вращательной (раздел 3.1.1) и электронной (раздел 3.1.2) спектроскопии молекул (а также атомов) внутри или на поверхности капелек гелия. Показано проявление в спектрах свободного вращения молекул, т.е. прямо спектроскопически подтверждена сверхтекучесть нанокაпелек гелия. Обсуждаются результаты экспериментов по наблюдению провала (щели) в фонном крыле электронного спектра поглощения молекулы глиоксала ($C_2H_2O_2$), что стало еще одним спектроскопическим подтверждением сверхтекучести капелек гелия. Описаны эксперименты по исследованию спектров молекул внутри капелек 3He , а также смешанных капелек 3He и 4He , которые позволили установить порог на число атомов гелия в капельке, необходимое для проявления сверхтекучести. Рассмотрены процесс образования димеров атомов щелочных металлов на поверхности нанокაпелек гелия и результаты экспериментов по синтезу циклических гексамеров воды внутри капелек гелия.

В разделе 4, центральном в данном обзоре, представлены результаты исследований возможности селекции молекул, внедренных в нанокაпельки (кластеры) сверхтекучего гелия. Подробно описан метод и проведен

анализ возможности селекции молекул (на примере SF_6), внедренных в кластеры гелия, путем их возбуждения интенсивным излучением CO_2 -лазера и разложения кластерного пучка по углу на пучке атомов ксенона. Показано, что с помощью предложенного метода можно осуществлять селекцию молекул по изотопному (компонентному) составу. Проведено сравнение рассматриваемого метода селекции молекул с методом ИК многофотонной диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках. Наконец, в заключительном разделе 5 представлены основные результаты обсуждаемых исследований и отмечаются преимущества и недостатки рассматриваемого метода селекции молекул.

2. Получение нанокაпелек (кластеров) гелия и методы их допирования

2.1. Общие замечания

Нанокაпельки гелия и их свойства довольно интенсивно исследуются как экспериментально [1, 5–7, 11, 32–36], так и теоретически [10, 37, 38]. Наиболее подробно методы их получения и детектирования рассмотрены в обзорной статье [11] (см. также работу [9]). Отметим, что название "капелька" для гелия очень подходит, поскольку гелий — единственное вещество, не имеющее тройной точки. Жидкость сосуществует с паром при понижении температуры вплоть до абсолютного нуля. Поэтому его охлаждение методом испарения приводит к жидкой фазе, а не твердой.

Интересную особенность гелия представляет существование его двух стабильных изотопов. Один из них (4He) является бозоном, а второй (3He) — фермионом. Эти две системы имеют совершенно разные характеристики при низкой температуре. В области температур, при которых возможно охлаждение за счет испарения, 3He ведет себя в основном как обычная жидкость, а 4He — как упорядоченная жидкость, которая характеризуется свойством сверхтекучести [39]. При рассмотрении нанокაпелек гелия возникают интересные вопросы о том, что означают понятия "жидкость" и "сверхтекучесть" в столь малых системах, когда число атомов в ней становится небольшим. Частично ответы на эти вопросы даны в разделах 3 и 4 обзора. Более полная информация об этом приведена в работах [1, 5, 6, 9] (см. также недавние работы [13–20]).

Отметим, что впервые капельки гелия наблюдал Камерлинг-Оннес в экспериментах по сжижению гелия [40]. В настоящее время интенсивно исследуются гелиевые капельки разных размеров. Мы будем рассматривать лишь эксперименты, в которых капельки генерируются за счет однородного образования активных центров в процессе расширения гелия при истечении из сопловых источников. По размеру они простираются от небольших кластеров до кластеров микронного размера. Интерес в настоящее время сосредоточен на исследовании именно таких кластеров. Число атомов в кластере в данном случае колеблется от $N \sim 10$ до $N \sim 10^7$ (микронный диаметр). Отметим, что чаще они называются именно кластерами. Поэтому в дальнейшем не будем делать различия между нанокაпельками и кластерами гелия, подразумевая в обоих случаях капельки гелия небольшого размера.

2.2. Образование капелек гелия при расширении газа из сопла

Наиболее распространенный метод получения капелек гелия — однородная конденсация газа при расширении в процессе истечения из сопла [41–47]. Газ, первоначально находящийся над соплом в покое при температуре T_0 и давлении p_0 , при истечении через отверстие в сопле в вакуумную камеру расширяется. При расширении он ускоряется и охлаждается адиабатически. Если локальное термодинамическое состояние газа проходит через область сосуществования газа и жидкости до того, как внутренние столкновения перестают играть эффективную роль, то происходит фазовое разделение, которое приводит к тому, что в струе образуется смесь капелек и пара.

Для получения нанокapелек гелия часто используют охлаждаемые до низкой температуры ($T \leq 4$ К) сопла. Если энтропия газа над соплом равна или меньше энтропии газа в λ -точке, то возможен новый механизм образования кластеров, а именно за счет фрагментации жидкой фазы. В этом случае в кластерном пучке с большой вероятностью содержатся также кластеры "другого" типа, которые формируются за счет конденсации газовой фазы, образующейся при фрагментации жидких кластеров. Вопрос об идентичности свойств этих двух типов кластеров остается открытым. Повидимому, существует различие между конденсированными и фрагментированными кластерами. Вероятно, они различаются не только распределением по размерам и по скоростям, но также и по внутреннему состоянию (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 [11].

Из-за слабой энергии связи атомов в небольших гелиевых кластерах (см. раздел 4.2) для образования кластеров обычно требуются высокие плотности и низкие температуры газа в зоне расширения [5]. Оба эти параметра приводят к большому потоку 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, а p_0 и T_0 — соответственно давление и температура газа над соплом. 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 иногда сопло охлаждается до 3–4 К. В приближении идеального газа сопло с диаметром отверстия 10 мкм при $T_0 \sim 20$ К и $p_0 \sim 15$ атм обеспечивает такой же поток газа, как и сопло с диаметром отверстия 50 мкм, работающее при комнатной температуре и давлении газа 2 атм [5]. Этот поток составляет примерно 4 атм см³ с⁻¹ ($\sim 0,16$ ммоль с⁻¹).

Чтобы реализовать откачку такого потока газа, требуются диффузионные насосы, обеспечивающие скорость откачки около 10000 л с⁻¹ для He ($\cong 4000$ л с⁻¹ для азота) при предельном рабочем давлении около 3×10^{-4} торр [5]. Обычно в таких установках получают нанокapельки гелия с числом атомов несколько тысяч. Отметим, что в случае источников, работающих при температуре ниже 10 К, которые используются для получения больших кластеров гелия ($N \geq 10^5$), либо

требуются 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.

2.3. Допирование нанокapелек

После того, как кластерный пучок гелия сформирован с помощью скиммера, кластеры допируются выбранными молекулами или атомами. Существует 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 до 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 капельке, что приводит к испарению из нее атомов гелия. Как показывают оценки [48], в случае захвата небольшой молекулы, такой как HCN, испаряется около 200–250 атомов, на испарение каждого из которых уходит 5,5–7 К энергии. В результате микроканоническая система в случае кластера ⁴Ne охлаждается до температуры 0,38 К, а в случае кластера ³Ne — до 0,15 К [49]. Эти значения находятся в довольно хорошем согласии с предсказаниями теории [50, 51]. В процессе испарения атомов изменяется также угловой момент гелиевой капельки.

При захвате частиц капельками гелия реализуется пуассоновское распределение для многократного захвата [52]. Таким образом, вероятность образования, например, кластера $(SF_6)_k$ внутри капельки гелия дается вероятностью независимого захвата k молекул SF₆, которая определяется [52] распределением

$$I_k = k_{k0} \frac{(n\sigma L)^k}{k!} \exp(-n\sigma L), \quad (2.1)$$

где k_{k0} — амплитудный фактор, n — плотность газа, σ — поперечное сечение захвата и L — длина ячейки. Чтобы оптимизировать процесс на захват только одной частицы на капельку, необходимо, чтобы плотность столбика газа составляла около $330N^{2/3}$ торр см [5]. В типичных условиях для эффективного допирования капелек гелия давление пара составляет около 10^{-4} – 10^{-5} торр. Это примерно на четыре порядка ниже давления, которое обычно используется для получения допированных кластеров в расширяющихся струях с газами-носителями. Следовательно, указанный метод позволяет изучать многие вещества, которые невозможно исследовать в расширяющихся струях. Молекулы, захваченные одной и той же капелькой, находят друг друга в капельке и образуют ван-дер-ваальсовы комплексы.

2.4. Некоторые результаты с нанокapельками гелия

Результаты исследований с капельками гелия показывают (см. [9, 11]), что формирование кластеров ⁴Ne_N при расширении газа из сопловых источников происходит за

счет роста небольших кластеров, включая He_2 , играющих роль центров конденсации. Кластеры характеризуются распределениями по размерам и по скоростям. Распределение по скоростям обычно очень узкое. Скорость кластеров определяется первоначальной энтальпией газа в источнике и внутренней энтальпией системы в точке конденсации. Поскольку точка конденсации зависит от нескольких параметров, включая геометрические характеристики сопла, существует большая разница в распределениях по размерам и по скоростям для разных установок даже при одинаковых условиях нахождения газа над соплом [11]. Параметры пересчета для формирования соответствующего размера кластеров в соплах разного размера приведены в [53]. Наилучшая информация о распределении кластеров по размерам получена в экспериментах по рассеянию частиц [54], а по скоростям — из времяпролетных измерений [55].

Имеется существенное различие между кластерами ${}^4\text{He}_N$ и ${}^3\text{He}_N$. Первый представляет собой связанный комплекс для любого значения N , а небольшие капельки ${}^3\text{He}$, состоящие из менее чем 30 атомов, являются нестабильными [56, 57]. Нестабильность небольших капелек ${}^3\text{He}_N$ обусловлена большой энергией нулевых колебаний и малой массой изотопа ${}^3\text{He}$. Поэтому в экспериментах наблюдается существенная разница в характере зависимости среднего размера капельки \bar{N} от температуры газа над соплом для этих двух изотопов. В то время как в случае ${}^4\text{He}$ средний размер \bar{N} увеличивается постепенно с уменьшением температуры, процесс образования капелек ${}^3\text{He}$ имеет пороговый характер.

В результате проведенных исследований установлено, что имеют место захват (в том числе многократный) частиц кластерами гелия и образование кластеров примеси внутри или на поверхности капелек гелия. Распределение частиц примеси внутри капелек гелия согласуется с предсказанным пуассоновским распределением для многократного захвата [52]. Именно возможность захвата капельками гелия частиц примеси открывает большие перспективы для их применения в спектроскопии и исследования с их помощью элементарных физико-химических процессов внутри или на поверхности капелек гелия. Результаты таких исследований приведены в разделах 3 и 4.

3. Применение нанокапелек гелия

3.1. Спектроскопия молекул и кластеров внутри нанокапелек гелия

3.1.1. Колебательно-вращательная спектроскопия. Основное применение нанокапелек (кластеров) сверхтекучего гелия, несомненно, связано со спектроскопией молекул, атомов и кластеров внутри или на поверхности капелек. В этом разделе кратко рассмотрены результаты по колебательно-вращательной спектроскопии молекул и кластеров внутри нанокапелек гелия. Данные по электронной спектроскопии мы приведем в следующем разделе. Отметим, что спектроскопия молекул и кластеров внутри нанокапелек гелия довольно подробно обсуждается в обзорах [5, 6, 9]. Здесь мы представим лишь наиболее характерные результаты исследований, заметив при этом, что именно результаты по спектроскопии молекул внутри капелек гелия лежат в основе описываемого в данном обзоре метода селекции молекул.

Поэтому представленные результаты по спектроскопии позволят лучше понять суть рассматриваемого метода и процессов, лежащих в его основе.

Самая примечательная черта колебательно-вращательной спектроскопии молекул внутри капелек ${}^4\text{He}$ — проявление в спектрах свободного вращения молекул. Именно проявление свободного вращения молекул является прямым и несомненным доказательством сверхтекучей природы нанокапелек гелия. При установленной температуре капельки 0,38 К ширина колебательно-вращательного спектра молекулы составляет $\leq 0,26 \text{ см}^{-1}$. Это меньше величины изотопного сдвига в спектрах ИК-поглощения практически всех молекул, представляющих интерес для лазерного разделения изотопов, что позволяет высокоселективно возбуждать лазерным излучением выбранные молекулы внутри капелек гелия (см. раздел 4).

Ширина колебательно-вращательного спектра молекулы в капельке гелия меньше также величины смещения, индуцированного образованием комплексов. Поэтому спектры разных небольших олигомеров в гелиевых капельках не перекрываются, и захват капелькой более чем одной молекулы будет приводить только к уменьшению интенсивности спектра отдельной молекулы без изменения его формы. Иная ситуация реализуется в случае больших олигомеров, поскольку величина смещения спектра по мере увеличения числа молекул в кластере стремится к асимптотическому пределу [21, 58], и поэтому спектры имеют тенденцию перекрываться. Тем не менее в благоприятном случае были получены комплексы $\text{OCS}-(\text{H}_2)_N$ с числом молекул водорода вплоть до 17 и успешно разрешены их спектры [4].

3.1.1.1. Экспериментальные методы. В основе метода спектроскопии молекул внутри нанокапелек гелия лежат [5, 9] 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 путем измерения ослабления возбуждающего излучения. В этом случае лишь лазерно-болометрический метод [59, 60] либо пирозлектрический метод [61–63] детектирования поглощенной энергии позволяют получать спектры поглощения молекул в пучке. Болометрический метод является довольно распространенным методом исследования с молекулярными пучками [41, 42]. Он успешно применяется также для исследования ван-дер-ваальсовых комплексов [45, 64–66]. Отметим, что если в случае возбуждения молекул в пучке болометром (или пироприемником) детектируется увеличение энергии молекулярного пучка, связанное с поглощением энергии из лазерного излучения [59–63], то в случае кластерных пучков этими приемниками чаще всего детектируется уменьшение энергии пучка. Это связано с тем, что поглощение лазерного излучения чаще всего приводит к диссоциации кластеров и к последующему разлету образующихся фрагментов из пучка [45, 64–66]. Происходит обеднение (истощение) пучка. В результате полная энергия, доставляемая на болометр, уменьшается.

Схема типичной экспериментальной установки для исследования спектров молекул и кластеров внутри

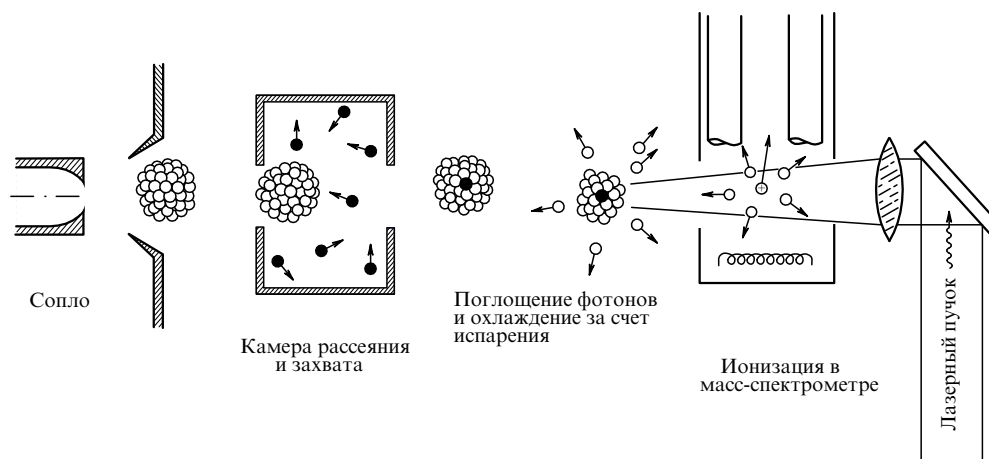


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования спектров молекул внутри нанокластеров гелия [32].

нанокластеров гелия показана на рис. 1. 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. Спектроскопия молекул внутри кластеров гелия — сравнительно новая область исследования. Поэтому чаще всего именно наличие подходящего источника излучения диктует выбор молекул. Первые эксперименты [67, 68] проводились с молекулой SF_6 . Возбуждалось колебание ν_3 молекулы. 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 в несколько ватт. С целью разрешить вращательную структуру этот переход в SF_6 позже был исследован с помощью перестраиваемого диодного лазера [69]. Диодные лазеры использовались также в экспериментах по изучению спектров молекулы OCS [4, 7, 70, 71].

В ранних экспериментах с гелиевыми кластерами, допированными молекулами HF , H_2O и NH_3 [72–74], 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.

В таких экспериментах используются также мощные перестраиваемые по линиям газовые лазеры (непрерывные или импульсные) (см., например, [75]). Из-за редкого набора генерируемых частот указанные лазеры лучше других подходят для исследования небольших молекул с малым моментом инерции и хорошо разделенными линиями. Благодаря их большой мощности они широко применялись в экспериментах по насыщению переходов [35]. Большинство экспериментальных спектров было получено с помощью лазеров на центрах окраски в области 3 мкм [21, 58, 75–77] и 1,5 мкм [35]. Эти лазеры

характеризуются широкой областью перестройки, сравнительно высокой мощностью (30 и 250 мВт соответственно) и высоким спектральным разрешением.

3.1.1.2. Инфракрасное и микроволновое возбуждение.

Инфракрасная спектроскопия молекул внутри капелек гелия представляет наибольший интерес в связи с тем, что она позволяет получить разрешенную вращательную структуру в спектрах даже в случае относительно больших молекул и кластеров. В данном разделе мы рассмотрим один из таких примеров (ряд примеров приведен в работе [9]). На рисунке 2 показан спектр поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 внутри капелек ^4He . Видна хорошо разрешенная вращательная структура. Отметим, что в "классических" растворителях наблюдение вращательной структуры возможно в лучшем случае только для молекул с малым моментом инерции. Важно подчеркнуть, что наличие разрешенной вращательной структуры в спектре позволяет измерять температуру кластера. Это очень важный факт, поскольку до этих экспериментов не существовало прямого способа измерения температуры кластеров. Более того, считалось, что даже не существует предложений,

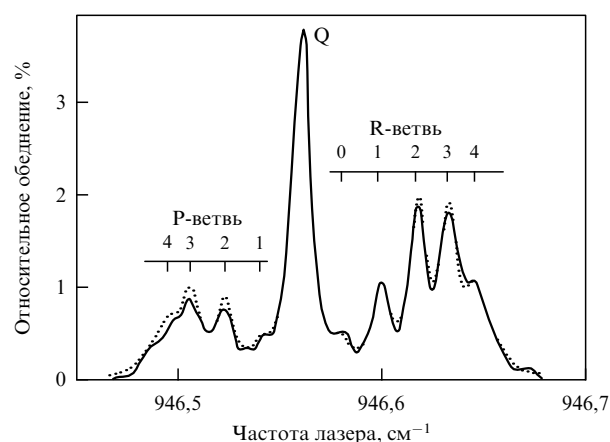


Рис. 2. ИК-спектр поглощения колебания ν_3 молекулы SF_6 внутри капелек ^4He ($N = 2700$) (сплошная кривая). Для сравнения приведен результат расчета спектра для свободно вращающейся молекулы (пунктирная кривая) [1].

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 [49, 69, 78].

Со временем схемы возбуждения и детектирования кластерных пучков гелия были усовершенствованы. Вместо болометров, которые использовались в первых экспериментах, стали применяться "прозрачные" для кластерного пучка масс-спектрометрические детекторы. В этих экспериментах кластерный и лазерный пучки распространялись параллельно навстречу друг другу. Это позволило увеличить длину взаимодействия лазерного излучения с кластерным пучком до нескольких десятков сантиметров. В такой геометрии стало возможным применять диодные лазеры низкой мощности. Методом обеднения пучка спектры молекул внутри наноклапелек гелия исследовались как с помощью болометров, так и масс-спектрометров. Следует отметить, что даже при температуре капельки 0,38 К средний угол, на который рассеиваются атомы гелия при испарении, составляет в лабораторной системе координат около 10° [5]. Таким образом, испаряющиеся атомы гелия не попадают на детектор, что и приводит к уменьшению потока на оси пучка, т.е. к обеднению пучка.

В случае возбуждения молекул в микроволновой области излучение обычно локализуется внутри волновода, часть которого коллинеарна кластерному пучку [5]. При этом можно получить более высокую мощность излучения, а также исключить попадание 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), недостаточны для испарения даже одного атома гелия. Микроволновая спектроскопия молекул внутри капелек гелия основана на том, что имеет место вращательная релаксация в изолированной капельке, позволяющая молекуле время от времени поглощать фотоны, энергия которых переходит в энергию капельки. В экспериментах установлено, что в случае возбуждения молекул микроволновым излучением можно получить сигналы примерно такой же величины, как и в случае колебательного возбуждения. Этот факт использовался для оценки числа циклов вращательной релаксации, которое должна испытать каждая молекула за то время (примерно 100 мкс), пока она находится в микроволновом поле. Так получена, например, оценка времени релаксации молекулы HCCCN [79].

Наличие мощных источников микроволнового излучения (десятки ватт) и большие значения дипольных моментов переходов молекул в этой области спектра делают возможным проведение экспериментов по спектроскопии насыщения [77, 79, 80]. Результаты таких экспериментов позволяют установить природу неоднородного уширения спектров и определить его величину.

3.1.1.3. Метод двойного резонанса и штарковская спектроскопия. Для исследования спектров молекул внутри кластеров гелия применялись также методы двойного МВ–МВ- и МВ–ИК-резонанса, а также метод штарков-

ской спектроскопии. Известно, что метод двойного резонанса позволяет выделять однородную ширину линий на фоне неоднородного уширения. Первые эксперименты по двойному МВ–МВ-резонансу были проведены с молекулой HCCCN [79]. Возбуждались вращательные переходы R(3) и R(4) молекулы. Измерения в условиях насыщения этих переходов показали, что типичная форма линий является преимущественно неоднородно уширенной. Уширение линий было интерпретировано как признак спектральной диффузии.

Эксперименты по двойному МВ–ИК-резонансу были выполнены с молекулой HCCCN [77], а также с молекулой OCS [81]. Следует отметить, что в случае МВ–ИК-резонанса можно исследовать всю совокупность вращательных уровней, а именно, зондировать также вращательные состояния, которые не связаны с излучением накачки. В экспериментах [77, 81] было установлено, что все вращательные уровни до некоторой степени заселяются излучением накачки. Это, вероятно, указывает на быструю вращательную диффузию. Действительно, времена вращательной релаксации молекул в гелиевых капельках лежат в наносекундном диапазоне [79].

Эксперименты по штарковской спектроскопии молекул внутри кластеров гелия показали, что этот метод потенциально очень полезен для изучения взаимодействия молекул примеси с гелиевым окружением, а также деформации молекул (в частности, комплексов) мягким гелиевым растворителем [21, 82]. Отметим, что одним из проявлений эффекта Штарка является перемешивание вращательных состояний [83]. В случае же 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 капельках гелия содержат только линии R(0). Методом штарковской спектроскопии можно непосредственно измерить начало полосы (нулевую линию), а также вращательную постоянную молекулы [82]. В таких экспериментах обычно применяют сравнительно слабое поле, чтобы не индуцировать большие смещения линий. Смещение 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 нежелательна и ее стараются подавить (см. [5, 9]). В случае полярных молекул в газовой фазе для этой цели можно использовать метод спектроскопии маятниковых состояний [81, 84]. В этом методе применяется достаточно сильное статическое поле, которое конвертирует 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 3 раза больше таковой в нулевом поле. Этот метод применялся в экспериментах с капельками гелия в работах [21, 85]. С его помощью получены разрешенные спектры линейных цепочек, содержащих до восьми молекул HCN [21] и до 12 молекул HCCCN [58]. Подавить вращение молекул

внутри капелек гелия можно также путем замены ^4He на ^3He [7, 70]. Метод спектроскопии маятниковых состояний использовался в работах [4, 71], где был индуцирован коллапс полосы поглощения комплексов $\text{OCS}-(\text{H}_2)_N$, 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 .

3.1.1.4. Спектроскопия молекул внутри капелек ^3He и $^3\text{He}-^4\text{He}$. Интересные результаты получены при исследовании ИК-спектров молекул (на примере SF_6 [49, 86] и OCS [7, 87]) внутри капелек ^3He и смешанных капелек $^3\text{He}-^4\text{He}$. В смешанных капельках из-за несколько более низкой энергии нулевых колебаний атомов ^4He они преимущественно локализируются вокруг молекулы примеси [88]. Таким образом, внутри кластера ^3He формируется кластер ^4He . При небольшом количестве атомов ^4He спектры молекул внутри кластера ^3He являются неоднородно уширенными. Это связано с различным содержанием 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 ($\sim 0,15$ К) вследствие охлаждения ^3He за счет испарения. По мере того, как концентрация атомов ^4He в расширяющейся смеси увеличивается от 0,1 до 4%, температура растет до предельного значения (0,38 К) для капелек ^4He [5].

Исследования ИК-спектров молекулы OCS в чистых капельках ^3He показали [7, 87] (см. также [1, 9]), что спектр испытывает коллапс в одну широкую полосу, как и в случае использования классической жидкости. В то же время в капельке ^4He наблюдается хорошо разрешенная вращательная структура. Поскольку потенциалы взаимодействия молекулы OCS с ^3He и ^4He примерно одинаковы, указанное отличие может быть связано с разными состояниями капельки — сверхтекучим для ^4He и нормальной жидкости для ^3He .

В работе [7] по ИК-спектру поглощения OCS был изучен порог возникновения сверхтекучего состояния в кластерах ^4He . В большие кластеры ^3He , содержащие молекулы OCS , постепенно добавляли контролируемое количество атомов ^4He (примерно до 100 атомов на кластер). При этом в ИК-спектре постепенно появлялась вращательная структура, что указывало на плавный переход в сверхтекучее состояние. Сверхтекучесть практически полностью устанавливалась при числе атомов ^4He в кластере около 60, что составляет примерно два слоя сольвата. Дальнейшее увеличение числа атомов ^4He в кластере не приводило к качественному изменению спектра молекулы [7] (см. также [5, 9]).

Отметим здесь, что недавно на примере небольших нанокапелек гелия ($N \leq 17$), допированных молекулами CO_2 , экспериментально [17] и теоретически [13] исследовался порог возникновения сверхтекучести. В работе [17] измерялись величины вращательных постоянных в зависимости от числа атомов гелия в капельке. В указанных работах установлено, что микроскопическая сверхтекучесть начинает проявляться уже при числе атомов гелия в капельке $N \geq 5-13$, когда полностью еще не заполнена даже первая оболочка вокруг молекулы, в то время как при $N = 30-50$ постоянная вращения B молекулы принимает значение, равное таковой в больших нанокапельках гелия [17].

3.1.2. Электронная спектроскопия. Электронная спектроскопия в гелиевых капельках довольно подробно рассмотрена в обзоре [6] (см. также более ранние обзоры [8, 89, 90] и недавний обзор [9]). Здесь мы лишь кратко рассмотрим методы электронной спектроскопии и некоторые наиболее характерные результаты, на наш взгляд, также представляющие интерес в связи с предложенным методом селекции молекул. Отметим, что при электронном возбуждении молекул, внедренных в кластер, 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 оно может даже изменить притягивающее взаимодействие на отталкивающее, что приводит к выбросу возбужденных частиц из капельки. В более умеренных случаях электронное возбуждение может вызывать существенное изменение вращательных постоянных и возникновение фононных крыльев в спектрах. Таким образом, электронные спектры молекул и кластеров внутри капелек гелия содержат богатую информацию о структуре и динамике гелиевого окружения.

3.1.2.1. Методы. В экспериментах по электронному возбуждению молекул, как и в случае ИК-спектроскопии, могут применяться методы детектирования, основанные на измерении сигнала с помощью масс-спектрометра [8, 32, 69, 91–93]. Однако, как показали результаты исследований, при электронном возбуждении преимущество имеют некоторые другие методы детектирования. Так, в экспериментах по спектроскопии атомов щелочных металлов [94] и эксимеров He_2^* [95, 96] 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) [22, 92, 97–102]. Для атомов и молекул, имеющих квантовый выход флуоресценции около 10%, он 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. Кроме того, метод ЛИФ отличается большей чувствительностью по сравнению с указанным выше методом в случае крупных капелек, содержащих более 10^4 атомов гелия [103]. Следует отметить, что в экспериментах с кластерами гелия успешно применялся также метод многофотонной ионизации [104–109] в сочетании с квадрупольным масс-фильтром или время-пролетным методом.

3.1.2.2. Спектроскопия атомов металлов на поверхности и внутри капелек гелия. Энергии связи атомов щелочных металлов с атомами гелия являются очень слабыми (глубина потенциальной ямы $\varepsilon \leq 1,5 \text{ см}^{-1}$ [6, 110]).

Поэтому размер и форма гелиевой сольватирующей оболочки вокруг атома металла определяются главным образом 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 [89, 90, 111–114], в результате чего энергия их нулевых колебаний меньше.

По электронным спектрам поглощения (излучения) можно определить положение атома металла на поверхности или внутри капельки гелия. Установлено (см. [6, 9] и приведенные в них ссылки), что спектры атомов металлов (Ag, Al, Eu, Mg), присоединенных к кластерам гелия, близки к спектрам, полученным в объемной жидкости. Это указывает на то, что атомы металлов находятся внутри капелек гелия. Величина голубого смещения и ширина этих спектров составляют обычно $300-500 \text{ см}^{-1}$. Это находится в согласии с предсказаниями модели, учитывающей формирование пузырьков [89]. Как отмечено выше, электронное возбуждение атома может приводить к изменению притягивающего взаимодействия с капелькой на отталкивающее взаимодействие, в результате чего возбужденный атом металла может быть вытолкнут из капельки [107, 108]. Вместе с тем спектры флуоресценции атомов Mg, полученные с временным разрешением, показывают, что и после электронного возбуждения атомы преимущественно остаются в капельке [115].

В соответствии с данными экспериментов все атомы щелочных металлов (Li, Na, K [98], Rb, Cs [109]) находятся не внутри, а на поверхности капелек гелия. Это следует из того, что спектры являются намного более узкими и характеризуются небольшим сдвигом ($\approx 5-10 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами, наблюдавшимися в случае объемного жидкого гелия [114, 116, 117]. Согласно теоретическим вычислениям атомы щелочных металлов расположены примерно на глубине $5-6 \text{ \AA}$ от поверхности капельки [118] (где плотность гелия составляет примерно $1/2$ от объемной плотности), а поверхность гелия вблизи атома деформирована за счет образования своего рода "ямочки".

Другая ситуация реализуется в случае атомов щелочноземельных металлов. На основе потенциала их взаимодействия с гелием нельзя определенно предсказать, локализируются атомы на поверхности или внутри гелия. Лишь в случае Mg было показано [115], что атомы находятся внутри капелек. Атомы Ca, Sr и Ba, присоединенные к капелькам гелия, вызывают намного большее голубое смещение спектров, чем щелочные атомы [119]. Следовательно, они погружены в гелий и формируют пузырьковые состояния. Однако величина этого смещения намного меньше аналогичной величины в спектрах, полученных в объемном гелии [99]. Очевидно, это можно объяснить локализацией атомов вблизи поверхности капельки, где плотность гелия мала. Вычисления [120] подтверждают, что атомы Ca действительно локализируются в глубокой "пещере" и покрыты тонким слоем гелия, плотность которого составляет лишь 1% от объемной плотности.

3.1.2.3. Спектроскопия органических молекул внутри капелек гелия. Много важной информации получено в исследованиях по электронному возбуждению органических молекул (см., например, [6, 9]). В экспериментах исследовались электронные переходы в первые возбужденные синглетные состояния для ряда органических молекул внутри капелек гелия, таких как глиоксаль [3, 91, 103], полиароматические [92, 100, 121], индолы [56, 102] и порфирины [122, 123]. В большинстве случаев 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 каждая из колебательных полос имеют резкие бесфонные линии, за которыми следуют фонные крылья (ФК). Интенсивности ФК резко возрастают вблизи нулевых фонных линий. Фонные крылья простираются примерно на $20-50 \text{ см}^{-1}$ в сторону высоких частот [6].

Спектры характеризуются небольшим смещением линий, что сильно отличается, например, от больших смещений линий поглощения атомов металлов в жидком гелии, 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} . Они примерно в 100 раз больше, чем в случае колебательных переходов [5] (см. раздел 3.3.1), 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.

3.1.2.4. Нулевые фонные линии и фонные крылья. Нулевые фонные линии (НФЛ) представляют собой резкие полосы шириной около $0,2-1 \text{ см}^{-1}$, которые часто ограничены шириной лазерных линий, когда для возбуждения используются импульсные лазеры. Таким образом, в гелиевых капельках, в отличие от других матриц, неоднородное уширение линий очень мало. В других матрицах для тех же переходов линии обычно шире (до трех порядков величины) [124, 125].

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 [102]. Это дает возможность использовать резкие НФЛ для того, чтобы изучать небольшие изменения в структуре молекулы, которые обычно связаны с небольшими спектральными сдвигами.

Каждая из нулевых фонных линий для молекул сопровождается ФК с голубой стороны [56, 91, 92, 100, 121, 122]. Фонные крылья являются признаком колебаний сжатого объема гелиевого окружения, которые возникают при электронном возбуждении молекулы. В работе [91] установлено, что ФК молекулы глиоксаля в капельке ^4He отделено от нулевой фонной линии отчетливо заметным провалом (щелью) шириной около 5 см^{-1} . Теория, развитая для рассмотрения фонных крыльев примесей в твердых телах [126], предсказывает, что интенсивность фонного крыла пропорциональна

плотности фононных состояний [91, 126]. С помощью этой теории фононное крыло в глиоксале может быть хорошо описано на основе дисперсионной кривой элементарных возбуждений в объемном сверхтекучем гелии [127–131]. Поскольку резкая фононно-ротонная кривая является характеристикой сверхтекучего состояния гелия [130, 131], этот результат представляет собой еще одно экспериментальное доказательство того, что капельки ^4He находятся в сверхтекучем состоянии.

В беспримесных несверхтекучих капельках ^3He спектр глиоксала не имеет никакой щели между НФЛ и ФК [2, 3, 132], что подтверждает приведенное выше утверждение. Это согласуется с различным характером элементарных возбуждений в ^4He и ^3He . В [88] была изучена 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 [128]. Согласно полученным результатам резко выраженный провал (щель) между НФЛ и ФК появляется снова при числе атомов ^4He $N \geq 120$ [2, 132]. Теоретические расчеты для беспримесного кластера ^4He [48, 133, 134] показали постепенное появление ротонного минимума для кластеров с $N \geq 100$ атомов, что интерпретировалось как возникновение сверхтекучести, в полном соответствии с экспериментальными наблюдениями.

3.1.2.5. Изменения в спектрах, связанные с локализацией атомов гелия вблизи молекулы. Большие ароматические молекулы, сильно взаимодействующие с атомами гелия (энергия связи $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ на один атом гелия), вызывают явно выраженную локализацию атомов гелия в первой сольватирующей оболочке. Это приводит к ряду изменений в спектрах [6, 9], поскольку плотная гелиевая оболочка является основой для формирования структурных изомеров. В результате может иметь место расщепление НФЛ, а форма фононного спектра модифицируется, отражая более локализованные возбуждения сжатой оболочки.

Некоторые молекулы, такие как индол [56] и тетрацен [92], показывают в гелии мультиплеты НФЛ. Линии в мультиплетах отстоят друг от друга примерно на $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$. Поскольку указанные молекулы не имеют изомеров, расщепление может быть связано только с некоторыми неэквивалентными конфигурациями гелиевого окружения. Природа расщепления линий была изучена наиболее детально на примере тетрацена. Эксперименты по выжиганию провалов в спектре и измерению радиационного времени жизни, проведенные в [92, 121], подтвердили, что внутри капелек гелия и основное, и возбужденное состояния тетрацена являются расщепленными на две компоненты. Расщепление можно объяснить локализацией нескольких атомов гелия на поверхности плоской молекулы, за счет чего топология соответствующего потенциала взаимодействия определяет число и структуру изомеров. 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 [92]. Это связано с тем, что при добавлении атома увеличивается внутренняя температура кластера, в результате чего изменяется структура гелиевого окружения.

3.1.3. Выводы. Наиболее примечательная особенность колебательно-вращательных спектров молекул внутри нанокапелек гелия — проявление в спектрах свободного вращения молекул. Колебательно-вращательная структура спектров молекул внутри нанокапелек гелия совпадает со структурой, характерной для этих молекул в газовой фазе (сохранение линейности, симметрии, правил отбора), хотя вращательные постоянные претерпевают большие изменения (см., например, [5, 9]). Именно проявление свободного вращения молекул внутри капелек гелия можно считать прямым спектроскопическим доказательством сверхтекучести нанокапелек гелия.

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

Привлекательным свойством колебательно-вращательной спектроскопии в гелиевых капельках 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 для Ne, Ne и Ar соответственно $0,067$, $0,24$ и $1,1\%$ [135]. Небольшие смещения в гелии обусловлены в основном его низкой плотностью и поляризуемостью. Однако результаты экспериментов показывают также, что часто происходит удачная взаимная компенсация эффектов, которая приводит к меньшим сдвигам, чем следовало бы ожидать [5].

Ширины линий электронных переходов молекул внутри сверхтекучих капелек гелия составляют всего около $0,1 \text{ см}^{-1}$. Это примерно на три порядка уже таковых, наблюдаемых для тех же переходов в обычных твердых матрицах. Следовательно, за счет электронных переходов, как и за счет колебательных переходов, можно высокоселективно возбуждать лазерным излучением молекулы внутри капелек гелия. Влияние гелиевых капелек на частоту переходов весьма незначительно. Смещения, обусловленные взаимодействием с матрицей, составляют, например, для электронных спектров от $\sim 30\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ в случае органических молекул внутри гелиевых капелек до $\sim 5\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ в случае димеров и тримеров атомов щелочных металлов на поверхности капелек. Для сравнения, в обычных твердых матрицах величина смещения колеблется от $\sim 200\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$.

3.2. Другие применения нанокапелек гелия

Кратко рассмотрим другие применения нанокапелек гелия. Нанокпельки гелия использовались для получения димеров и тримеров атомов щелочных металлов на поверхности капелек [22, 23], синтеза линейных цепочек определенным образом ориентированных полярных молекул внутри нанокапелек гелия [21], проведения химических реакций внутри капелек [26], а также наблюдения ориентационных эффектов [27]. Эти применения нанокапелек гелия довольно подробно обсуждаются в недавнем обзоре [9]. Здесь мы лишь упомянем метод получения димеров и тримеров на поверхности капелек гелия. Более же подробно мы рассмотрим другое их

применение, а именно — для синтеза гексамеров воды [24, 25].

3.2.1. Получение димеров атомов щелочных металлов на поверхности капелек гелия. Отметим, что получение димеров или кластеров атомов щелочных металлов представляет собой довольно большую экспериментальную проблему. Димеры щелочных металлов могут образоваться либо в синглетном, либо в триплетном состоянии. 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 [136, 137].

Использование капелек гелия позволяет решить эту проблему. Два или больше атомов металла могут последовательно сесть на капельку в ячейке захвата. Эти атомы двигаются свободно внутри или на поверхности капельки до тех пор, пока они не встретятся и не образуют молекулу или большой кластер. Вновь образованные частицы быстро охлаждаются до температуры капельки ($T \sim 380 \text{ мК}$). Поскольку димеры и тримеры атомов щелочных металлов очень слабо связаны с поверхностью гелиевой капельки (энергия связи составляет менее 1 см^{-1}), релаксация энергии, равной почти 6000 см^{-1} , приводит к эффективному отрыву синглетных молекул от капельки [23]. Наоборот, слабосвязанные триплетные молекулы накапливаются на поверхности капельки. Установлено [23, 101], что спектры флуоресценции допированных натрием капелек гелия в области $12900\text{--}16500 \text{ см}^{-1}$ содержат, в основном, сильные триплетные полосы ($1^3\Sigma_g^+ - 1^3\Sigma_u^+$), в то время как синглетные переходы в спектрах практически не проявляются. Это указывает на увеличение концентрации слабосвязанных триплетных молекул на поверхности капельки [22, 23]. Аналогичные результаты наблюдались также с молекулами Li_2 и K_2 .

Отметим, что как триплетные, так и синглетные молекулы локализуются на поверхности капельки. 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 [117]. Локализация молекул щелочных металлов на поверхности капельки подтверждена также вычислениями, основанными на функционале плотности [138], и полуэмпирическими вычислениями [139]. Согласно этим вычислениям молекулы Na_2 и Li_2 занимают ямки на поверхности капельки по аналогии с атомами. Электронная спектроскопия димеров и тримеров щелочных металлов на поверхности капелек гелия исследовалась в работах [23, 101] (см. также обзоры [6, 9]).

3.2.2. Синтез циклических гексамеров воды. Интересное применение гелиевых капелек продемонстрировано в

работах [21, 24, 25, 58]. Авторы показали возможность использования очень холодных капелек гелия для синтеза сильнонеравновесных структур, которые невозможно приготовить каким-либо другим способом. Они синтезировали линейные цепочки молекул HCN [21] (см. также [5, 9]) и циклические гексамеры воды [24, 25] внутри капелек гелия. В данном разделе мы рассмотрим пример приготовления высокоэнергетических изомеров внутри капелек гелия на примере синтеза циклических гексамеров воды.

Циклический гексамер воды — более высокоэнергетический изомер, чем гексамер, имеющий клеточную (cage) структуру, который ранее наблюдался в газовой фазе [140, 141]. Полученные в работах [24, 25] экспериментальные результаты указывают на то, что циклические гексамеры формируются в результате внедрения молекул воды в уже ранее образованные циклические комплексы меньшего размера и быстрого охлаждения образованного комплекса в капельке гелия. Быстрое охлаждение предотвращает перегруппировку комплекса в более стабильную клеточную структуру.

Отметим, что изучение кластеров воды представляет значительный интерес в связи с тем, что результаты таких исследований необходимы для описания свойств объемной жидкости и льда на молекулярном уровне. Структурный ландшафт, связанный с большими кластерами воды, очень многообразен. Теоретические вычисления предсказывают существование большого числа локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии, которые соответствуют различным изомерам. Многие из этих изомеров напоминают преходящие (короткоживущие) структуры, возникающие в жидкой воде и в тетраэдрическом льду [24]. Поэтому изучение структуры кластеров воды может пролить свет на свойства объемной жидкой воды.

Несмотря на возможность образования, в принципе, разных структурных изомеров, экспериментальные результаты по исследованию небольших кластеров воды показывают, что формируется лишь один наиболее стабильный изомер для каждого размера кластера. Это существенно ограничивает конфигурационное пространство для исследования структурных изомеров. Использование сверхтекучих капелек гелия как среды для роста кластеров воды позволяет расширить это пространство. В результате в работах [24, 25] наблюдалось формирование циклических гексамеров воды. Это наблюдение представляет особый интерес в связи с тем, что, как показывают компьютерные вычисления, именно циклический гексамер воды является наиболее распространенным изомером в объемной жидкой воде, а также во льду [142, 143]. Структура циклического гексамера воды показана на рис. За вместе с клеточным изомером [144–146], который ранее исследовался в работах [140, 141].

Используемая в этих исследованиях экспериментальная установка подробно описана в работе [148]. Капельки гелия формировались при расширении ультрачистого газа гелия на выходе из охлаждаемого до $19\text{--}22 \text{ К}$ сопла с диаметром выходного отверстия 5 мкм . Капельки проходили через камеру захвата, которая содержала пары воды. Давление в камере захвата могло изменяться, что позволяло оптимизировать процесс захвата на одну молекулу. При захвате капелькой нескольких молекул происходит образование кластеров воды внутри капельки гелия. Это обусловлено тем, что

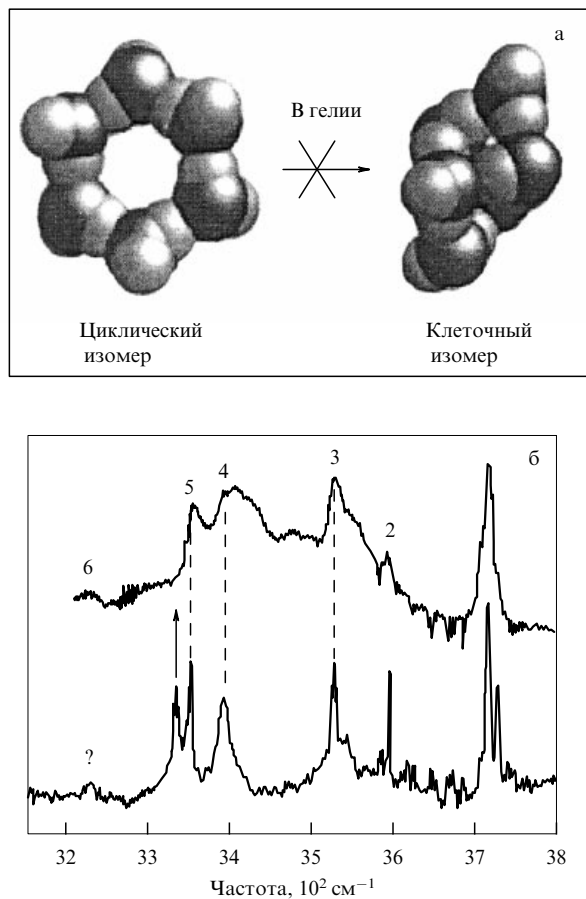


Рис. 3. (а) Циклический и клеточный изомеры гексамера воды, полученные на основе вычислений в работе [147]. (б) Инфракрасные спектры O–H-колебаний кластеров воды, образующихся в газовой фазе (верхняя кривая) и в капельках жидкого гелия (нижняя кривая). Числа соответствуют размерам кластеров. Знак вопроса относится к слабой полосе, частота которой совпадает с частотой гексамера воды клеточной структуры [24].

взаимодействие между молекулами воды сильнее, чем между молекулами воды и атомами гелия. Колебательное возбуждение молекул производилось лазером на центрах окраски. В качестве детектора молекулярного пучка использовался болометр.

Прежде чем представить результаты экспериментов, рассмотрим, почему процессы роста кластеров в результате однородной конденсации при расширении газа из сопла и в капельках гелия сильно различаются и приводят к образованию кластеров различной структуры. В свободной струе конденсация происходит на ранней стадии расширения газа, и образующиеся кластеры затем охлаждаются за счет двойных столкновений. Этот процесс относительно медленного охлаждения, по сравнению с охлаждением в капельке гелия, способствует переходу кластеров в наиболее низкоэнергетическую конфигурацию. В отличие от этого капелька гелия захватывает молекулы воды с интервалом примерно несколько десятков микросекунд. Этот интервал довольно большой даже по сравнению со временем относительно медленной релаксации внутримолекулярных колебаний комплексов в газовой фазе [149]. Поэтому можно полагать, что между событиями последовательного захвата кластерами гелия молекулы воды пол-

ностью охлаждаются. Таким образом, например, тример воды образуется в результате присоединения холодной молекулы (0,38 К [69]) к такому же холодному димеру. То же самое имеет место при образовании кластеров большего размера. На примере кластеров HCN показано [21], что такой механизм роста кластеров приводит к образованию исключительно линейных цепочек, когда каждая молекула захватывается капелькой, охлаждается внутри нее и ориентируется за счет взаимодействия на больших расстояниях. В результате охлаждения в жидкой капельке гелия энергия конденсации, которая выделяется при образовании кластеров, быстро отводится от кластера. Поэтому, если существуют барьеры в потенциале межмолекулярного взаимодействия между геометрией, возникающей при сближении частиц, и геометрией в глобальном минимуме, система остается в локальном минимуме. Следовательно, как только первоначальная перестройка структуры завершилась, дальнейшая ее перестройка будет затруднена из-за дефицита тепловой энергии в капельке гелия.

Димеры и тримеры воды, наблюдавшиеся в жидком гелии и ранее [73], имели структуры такие же, как и в газовой фазе. В частности, установлено, что тример имеет наиболее стабильную циклическую структуру. Спектры для этих двух кластеров хорошо согласуются с ранними результатами исследований (рис. 3б). Известно [150], что тример с открытой, похожей на цепочку структурой имеет минимальную энергию. Тем не менее интенсивности O–H-связей этого изомера слабее, чем интенсивности мод водородной связи циклического тримера. Это существенно затрудняет его детектирование по спектрам поглощения.

Рассмотрим теперь, что произойдет в случае, когда четвертая молекула воды приблизится к циклическому тримеру. Результаты по формированию кластеров метанола в гелии показывают [151], что, как только циклический тример метанола образовался и охладился, внедрение четвертой молекулы в кольцо сдерживается отсутствием энергии, необходимой для разрыва кольца. В результате образуется структура тетрамера в виде циклического тримера, к которому снаружи водородной связью прикреплена четвертая молекула. Иная ситуация реализуется с кластерами воды. На рисунке 3б показаны спектры O–H-связей кластеров воды, образующихся в жидком гелии, вместе со спектрами соответствующих комплексов, образующихся при расширении в свободной струе. Как отмечено выше, полосы димеров и тримеров совершенно идентичны в этих двух случаях, за исключением того, что в случае жидкого гелия полосы уже из-за более низкой температуры. Авторы работ [24, 25] наблюдали также полосы поглощения, аналогичные тем, которые соответствуют переходам тетрамера и пентамера в газовой фазе при 3416 и 3360 cm^{-1} соответственно [152]. Следовательно, в отличие от результатов с метанолом [151], молекулы воды разрывают кольцо и внедряются в циклический тример в низкоэнергетическом окружении гелиевой капельки. Очевидно, что существуют каналы с низкоэнергетическим барьером для внедрения молекул воды в циклические тримеры и тетрамеры. Указанное различие для кластеров воды и метанола, возможно, заключается в том, что в случае кластеров воды раскрытие кольца происходит в результате туннелирования атомов водорода через существующие потенциальные барьеры. Наоборот, в случае мета-

нола раскрытие кольца затруднено, поскольку при этом включаются в движение более тяжелые атомы.

Наиболее интересная деталь в спектре, полученном в гелиевых каплячках, — это дополнительный пик с красной стороны от пентамера (на рис. 3б этот пик показан стрелкой). Он отсутствует в спектре, полученном в газовой фазе. Как показали авторы работы [24], этот пик соответствует циклическому изомеру гексамера воды. Поскольку установлено [24], что молекулы воды внедряются в циклические структуры меньшего размера, то очевидно, что дальнейший рост кластера приведет к формированию циклического гексамера. Трансформация циклической структуры гексамера воды в гексамер клеточной структуры включает много перестроек водородных связей, которые затруднены в жидком гелии (рис. 3а). Это связано с отсутствием энергии, необходимой для формирования трехмерной клетки. В то же время несколько других локальных минимумов лежит ниже энергии циклического гексамера. Следовательно, в работах [24, 25] не просто наблюдалось формирование высокоэнергетического изомера гексамера воды, а использован процесс роста кластеров воды в капельке гелия для управления кинетикой системы таким образом, чтобы получить желаемый структурный изомер.

3.2.3. Выводы. Исследования, проведенные в рассмотренных в обзоре работах, показывают, что нанокapельки гелия можно применять для получения высоких спиновых состояний молекул атомов щелочных металлов, а также синтеза сильнонеравновесных структур, которые невозможно приготовить каким-либо другим способом. При синтезе линейных цепочек молекул внутри нанокapелек гелия размер диаметра кластера является принципиальным пределом для длины цепочки [21]. Показана также возможность использования ультрахолодных капелек гелия как реакторов малого размера, характеризующихся каталитической активностью, для исследования многостадийных реакций [26] (см. также [5, 9]). Доминирующую роль при низких температурах играют квантовые эффекты, такие как туннелирование. Реакции при низкой температуре могут представлять собой новый путь селективной химии и, возможно, приводить к образованию новых продуктов.

4. Селекция молекул, внедренных в нанокapельки гелия

4.1. Общие замечания

Рассмотрим результаты исследований [28–31] возможности селекции молекул, внедренных в нанокapельки (кластеры) сверхтекучего гелия. Речь идет, прежде всего, о применении этого процесса для лазерного разделения изотопов. В этой связи следует отметить, что среди индуцированных мощным инфракрасным (ИК) лазерным излучением процессов наибольшее развитие получила изотопно-селективная ИК многофотонная диссоциация (МФД) молекул. На основе селективной диссоциации молекул CF_2HCl (фреона-22) в России открыто производство по разделению изотопов углерода (см., например, недавний обзор [153] и приведенные там ссылки). В связи с потенциальной возможностью применения этого метода для разделения изотопов более тяжелых элементов (например, Si, U, W, Os) проведены

многочисленные исследования ИК многофотонного возбуждения (МФВ) и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках [43, 154]. Дело в том, что изотоп-сдвиги в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих указанные элементы, сравнительно малы ($\Delta\nu_{\text{is}} \leq 5-10 \text{ см}^{-1}$ в случае кремнийсодержащих молекул и $\Delta\nu_{\text{is}} \leq 1 \text{ см}^{-1}$ в случае UF_6 , WF_6 , OsO_4). В результате спектры линейного, а также многофотонного поглощения (МФП) молекул, содержащих разные изотопы, сильно или практически полностью перекрываются. В этом случае увеличение селективности диссоциации может быть достигнуто только за счет охлаждения молекул в газодинамических струях или потоках. Охлаждение газа приводит к значительному сужению полос линейного [155, 156], а также многофотонного ИК-поглощения [62, 157, 158], формированию структуры в спектрах МФП [159–164] и, как следствие, к увеличению селективности диссоциации. Селективные процессы ИК-возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках подробно рассмотрены в работе [153]. Разработка альтернативных способов лазерного разделения изотопов также представляется, на наш взгляд, довольно актуальной и важной задачей. Резкое сужение спектров ИК-поглощения молекул, внедренных в нанокapельки гелия, очень привлекательно и заманчиво с точки зрения их селективного возбуждения и лазерного разделения изотопов. Процессы же, лежащие в основе метода селекции молекул внутри нанокapелек гелия, несомненно, представляют, на наш взгляд, также и самостоятельный интерес.

4.2. Основы метода

В результате экспериментальных [1, 2, 88, 103] и теоретических исследований [48, 133, 134, 165] установлено (см. также разделы 3.1.1 и 3.1.2), что нанокapельки (кластеры) ^4He с числом частиц $N \geq 100$ являются сверхтекучими [39]. Молекулы, внедренные в них, свободно вращаются внутри капельки и имеют очень узкие спектры ИК-поглощения благодаря довольно низкой температуре капельки ($T \sim 0,37 \text{ К}$ [1–3, 6–9]). Так, например, полная ширина полосы поглощения колебания ν_3 молекул $^{32}\text{SF}_6$ в капельке сверхтекучего гелия составляет всего $\approx 0,25 \text{ см}^{-1}$ [49, 69, 166] (см. рис. 2). Следовательно, при этом практически полностью "разделяются" спектры ИК-поглощения не только в случае молекул, имеющих сравнительно большие ($\geq 5-10 \text{ см}^{-1}$) изотопные сдвиги, как, например, SF_6 , SiF_4 , но также и в случае молекул, содержащих тяжелые элементы, изотопные сдвиги в спектрах ИК-поглощения которых составляют $\leq 1 \text{ см}^{-1}$ (OsO_4 , WF_6 , UF_6 и др.). Таким образом, резкое сужение спектров линейного поглощения молекул, внедренных в нанокapельки сверхтекучего гелия, дает возможность высокоселективно возбуждать ИК лазерным излучением молекулы внутри капелек. По существу, это позволяет возбуждать только те кластеры гелия в пучке, внутри которых находятся молекулы выбранного изотопного состава.

Поглощение молекулой, внедренной в нанокapельку гелия, излучения приводит к нагреву капельки и испарению из нее определенного числа атомов [1–9, 166]. Например, после поглощения одного кванта излучения CO_2 -лазера ($\lambda \sim 10 \text{ мкм}$, $\hbar\omega \sim 0,12 \text{ эВ}$) из капельки гелия испаряется около 200 атомов [1, 5, 9, 166]. За счет испарения атомов капелька охлаждается, и ее темпера-

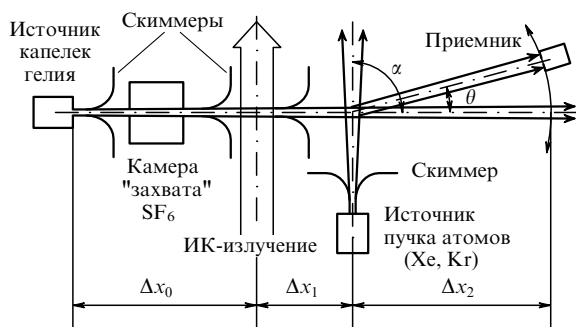


Рис. 4. Схема эксперимента по селекции молекул [28, 30].

тура снова стабилизируется при $T \sim 0,37$ К [1, 7, 9, 51]. Причем нагрев и испарение атомов происходят довольно быстро после поглощения фотона (за времена $\leq 10^{-8} - 10^{-9}$ с [51, 166–168]). Указанные выше факторы могут быть положены в основу метода селекции молекул внутри наноклапелек сверхтекучего гелия по изотопному, а также компонентному составу.

Суть метода состоит в следующем (рис. 4). Пучок наноклапелек (кластеров) сверхтекучего гелия, с внедренными в них молекулами, на некотором расстоянии Δx_0 от сопла облучается интенсивным ИК лазерным излучением, резонансным с колебаниями молекул выбранного изотопного состава. При этом возбуждаются только те кластеры гелия в пучке, внутри которых находятся резонансно возбуждаемые молекулы, в то время как остальные кластеры, внутри которых находятся молекулы, не поглощающие излучение лазера, не возбуждаются. Поглощенная энергия приводит к нагреву капелек и испарению из нее атомов гелия. Испаряющиеся атомы изотропно отлетают от кластера. Энергия связи на атом (в кельвинах) в кластере гелия как функция N определяется [37, 48] соотношением

$$\frac{E}{N} = -7,21 + 17,71N^{-1/3} - 5,95N^{-2/3}. \quad (4.1)$$

В больших кластерах ($N \geq 10^6 - 10^7$ атомов) энергия связи атомов примерно равна энергии связи в объемном жидком гелии ($\sim 7,2$ К [48]), и она уменьшается по мере уменьшения размера кластера (рис. 5). Так, в кластерах размерами $N \leq 10^3$ атомов энергия связи составляет $E/N \leq 5,5$ К, а в кластерах размерами $N \leq 200$ атомов — $E/N \leq 4$ К [48]. В допированных кластерах энергия связи атомов больше, чем в беспримесных кластерах [48]. Взаимодействие между частицей примеси и атомами гелия сильнее, чем между атомами гелия в кластере. Поэтому разница в энергиях связи сильно зависит от типа частицы примеси, и она особенно велика в кластерах малого размера ($N \leq 100$) [48]. Например, энергия связи атомов в кластере гелия размером $N \sim 100$ с внедренной в него молекулой SF_6 составляет $E/N \sim 10$ К [48] и возрастает до величины $E/N \sim 20$ К в кластерах с $N \sim 40$.

В условиях, когда возбуждаемый кластер поглощает из поля лазерного излучения с длиной волны около 10 мкм 5–10 квантов, его размер уменьшается на 1000–2000 атомов. Если размеры допированных молекулами кластеров гелия в пучке составляют около $(2 - 3) \times 10^3$ атомов, то поглощение ИК-фотонов приведет к существенному уменьшению их размеров. Если же размеры кластеров меньше 10^3 атомов, то после возбуждения возможны полная их фрагментация и образование свободных (полностью "раздетых") молекул SF_6 . Следовательно, ИК-возбуждение приведет к существенному изменению распределения кластерного пучка по размерам по сравнению с распределением в исходном пучке. При этом селективно возбужденные кластеры будут иметь значительно меньший размер, чем невозбужденные.

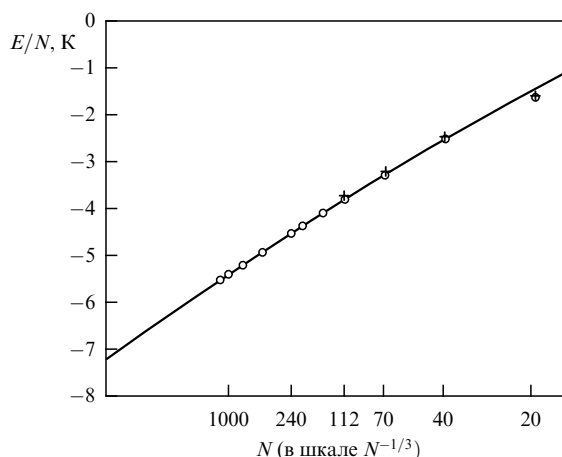


Рис. 5. Энергии кластеров гелия, полученные на основе диффузионной теории Монте-Карло (крестики) и теории Эйлера–Лагранжа (кружочки). Сплошная линия — аппроксимация, полученная согласно соотношению (4.1) [48].

Следующий этап заключается [28–31] в селекции кластеров по размерам. Для этого используется процесс рассеяния кластерного пучка на вторичном молекулярном (либо атомном) пучке [36, 52, 54], который пересекает кластерный пучок после возбуждения лазером, на расстоянии $\Delta x_0 + \Delta x_1$ от сопла (см. рис. 4). В качестве рассеивающего пучка можно использовать пучок атомов ксенона или криптона. Рассеяние на вторичном пучке приводит к разложению кластерного пучка по углу [54], т.е. к отклонению кластеров разного размера на разные углы. Рассеяние кластеров гелия на вторичном пучке характеризуется тем, что сталкивающиеся с капелькой частицы захватываются ею [36, 52, 54]. Момент количества движения частицы передается капельке. Капелька нагревается и из нее, как и в случае лазерного возбуждения, испаряется определенное число атомов, которое определяется энергией захваченной частицы. В случае одноатомного газа из кластера испаряется около 100–200 атомов, а в случае многоатомных молекул, как, например, SF_6 , из капельки испаряется более 600 атомов [52]. В процессе рассеяния на пересекающем пучке кластеры гелия меньшего размера отклоняются на большие углы. Следовательно, путем селективного возбуждения молекул внутри кластеров гелия мощным ИК лазерным излучением и последующего отклонения кластеров разного размера на разные углы можно проводить селекцию молекул, внедренных в наноклапельки гелия. Ниже мы рассмотрим [28–30] процедуру вычислений и на примере молекул SF_6 проведем анализ возможностей указанного метода для селекции молекул по изотопному составу.

4.3. Распределение кластеров по размерам и процедура вычислений

Распределение кластеров по размерам в пучке определяется log-нормальным распределением [46, 52, 54, 169]

$$f(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.2)$$

Это распределение является гауссовым в системе координат с логарифмической осью абсцисс.

Средняя величина \bar{N} и ее стандартное отклонение S даются выражениями

$$\bar{N} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right), \quad S = \bar{N}\sqrt{\exp\sigma^2 - 1}, \quad (4.3)$$

где

$$\mu = \ln\left(\frac{\bar{N}^2}{\sqrt{S^2 + \bar{N}^2}}\right), \quad \sigma^2 = \ln\left(\frac{S^2}{\bar{N}^2} + 1\right).$$

Максимум распределения N_{\max} и функциональная зависимость $f(N_{\max})$ определяются [46, 54] следующим образом:

$$N_{\max} = \exp(\mu - \sigma^2), \quad f(N_{\max}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2} - \mu\right). \quad (4.4)$$

Полуширина асимметричного распределения

$$\Delta N_{1/2} = \exp(\mu - \sigma^2 + \sigma\sqrt{\ln 4}) - \exp(\mu - \sigma^2 - \sigma\sqrt{\ln 4}). \quad (4.5)$$

Она примерно равна среднему размеру кластеров [54].

В качестве отправной точки в вычислениях возьмем log-нормальное распределение $f(N)$ со взаимосвязанными параметрами $N_{\max} = 1800$, $\bar{N} = 2846$ и $S = 1701$. Для простоты мы нормируем распределение к единице:

$$\int f(N) dN = 1. \quad (4.6)$$

Это распределение довольно близко к распределению, полученному экспериментально в работе [54]. Довольно узкое распределение мы взяли, чтобы получить более высокую селективность (см. раздел 4.5). Проанализируем трансформацию распределения кластеров по размерам в следующих процессах: 1) захват молекул в камере для допирования кластеров, 2) селективное возбуждение лазером и 3) захват атомов из рассеивающего пучка. Далее мы получим соотношения для определения селективности и эффективности процесса разделения.

Вероятности процессов захвата молекул и атомов пропорциональны поперечному сечению σ_N кластера или $N^{2/3}$ (поскольку $\sigma_N \sim N^{2/3}$). Сначала рассмотрим трансформацию распределения в процессе допирования. В случае кластеров, допированных одиночными молекулами, распределение по размерам $fs(N)$ будет выглядеть следующим образом:

$$fs(N) = f(N) \left(\frac{N}{\bar{N}}\right)^{2/3} \left[\int f(N) \left(\frac{N}{\bar{N}}\right)^{2/3} dN \right]^{-1}. \quad (4.7)$$

Последний множитель в соотношении (4.7) введен для того, чтобы восстановить нормировку. Испарение m атомов из каждого кластера, вызванное допированием кластеров одиночными молекулами, в простейшем случае будет приводить к "смещению" распределения кластеров по размерам:

$$fs1(N) = fs(N + m). \quad (4.8)$$

После возбуждения кластеров лазером и испарения L молекул из каждого кластера распределение будет иметь вид

$$fs1L(N) = fs1(N + L). \quad (4.9)$$

Но теперь

$$\int fs1L dN \neq 1. \quad (4.10)$$

В случае $L = 1200$ интеграл

$$\int fs1L dN = I1L \quad (4.11)$$

примерно равен 0,95. В процессе рассеяния отклоняющим атомным пучком это распределение будет деформировано снова. В результате получим

$$fs1Ls(N) = fs1L \left(\frac{N}{\bar{N}}\right)^{2/3} \int fs1L dN \times \left[\int fs1L \left(\frac{N}{\bar{N}}\right)^{2/3} dN \right]^{-1}. \quad (4.12)$$

Аналогичная трансформация будет иметь место и для невозбужденных кластеров. Последний множитель в соотношении (4.12) так же, как и в случае соотношения (4.7), взят для восстановления нормировки распределения. Мы не рассматриваем изменение распределения кластеров по размерам, связанное с испарением атомов гелия, вызванным захватом атомов из отклоняющего пучка, поскольку это изменение не влияет на угол отклонения кластеров.

Рисунок 6 демонстрирует трансформацию распределения кластеров по размерам в названных выше процессах. На нем показано log-нормальное распределение до захвата молекул (кривая 1), после захвата молекул с нулевой энергией ($m = 0$, кривая 2) и после захвата

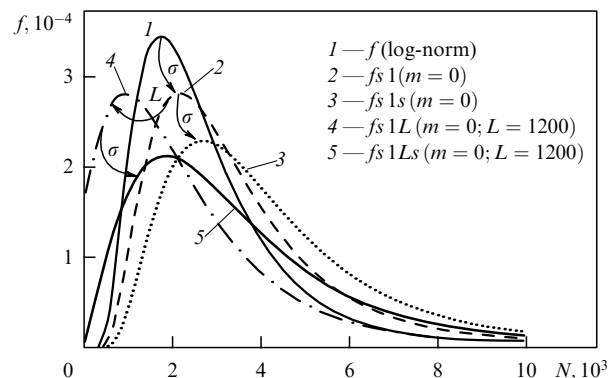


Рис. 6. Трансформация распределения кластеров гелия по размерам в пучке [28, 29]. Детали см. в тексте.

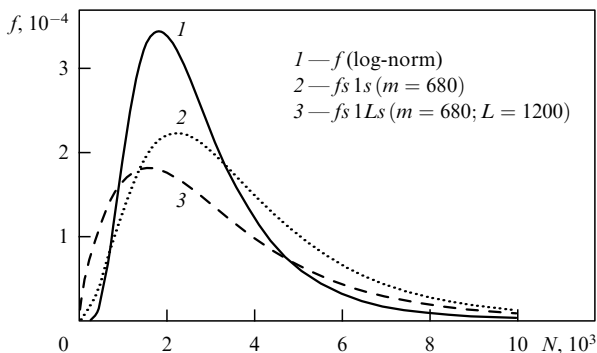


Рис. 7. Log-нормальное распределение кластеров гелия по размерам (кривая 1) и распределение, формирующееся после захвата энергичных молекул ($m = 680$) и атомов из отклоняющего пучка (кривая 2). Кривая 3 — распределение после захвата энергичных молекул ($m = 680$), лазерного возбуждения и захвата атомов из отклоняющего пучка [29, 30].

молекул, а также атомов из отклоняющего атомного пучка (кривая 3). Кривая 4 описывает распределение кластеров по размерам после захвата молекул и лазерного возбуждения, а кривая 5 — после захвата молекул, лазерного возбуждения и захвата атомов. Полную величину индуцированного лазером эффекта можно оценить, сравнивая распределения 3 и 5. Из рисунка 6 следует, что в идеальном случае (когда $m = 0$) разница между распределениями 3 (без лазерного возбуждения) и 5 (при лазерном возбуждении) очень большая, особенно, в области малых значений N . На рисунке 7 приведены log-нормальное распределение (кривая 1) и распределения (кривые 2 и 3 соответственно), аналогичные распределениям 3 и 5 на рис. 6, для случая захвата молекул SF_6 ($m = 680$). Видно, что в этом случае индуцированный лазером эффект выражен не так сильно. Тем не менее наблюдается довольно большое различие между распределениями 2 и 3.

При отклонении кластерного пучка (с моментом кластера $Nm_{He}v_1$) монохроматическим атомным пучком (с моментом атома m_2v_2) угол отклонения составляет (см. раздел 4.4)

$$\theta \approx \frac{m_2v_2}{Nm_{He}v_1}, \quad N = \frac{m_2v_2}{\theta m_{He}v_1} = \frac{k_0}{\theta}, \quad k_0 = \frac{m_2v_2}{m_{He}v_1}. \quad (4.13)$$

Трансформацию распределения кластеров по размерам в распределение по углам можно представить в виде

$$f(N) dN \rightarrow f\left(\frac{k_0}{\theta}\right) \frac{k_0}{\theta^2} d\theta = G(\theta) d\theta. \quad (4.14)$$

При этом должно выполняться соотношение

$$\int f(N) dN = \int G(\theta) d\theta. \quad (4.15)$$

Чтобы получить выражение для определения селективности и эффективности процесса, необходимо учесть следующие преобразования:

$$fs1Ls(N) \rightarrow G1L(\theta), \quad (4.16)$$

$$fs1s(N) \rightarrow G1(\theta). \quad (4.17)$$

В случае допированных одиночными молекулами кластеров распределенная по углу (дифференциальная) селективность будет определяться соотношением

$$S1(\theta) = \frac{G1L(\theta)}{G1(\theta)}. \quad (4.18)$$

Введем для простоты интегральные функции типа

$$IG(\theta) d\theta \equiv \int_{\theta}^1 G(\zeta) d\zeta. \quad (4.19)$$

Если все допированные кластеры, отклоненные на углы, большие чем θ , будут собраны, то можно ввести интегральную селективность, которая определяется как

$$IS1(\theta) = \frac{IG1L(\theta)}{IG1(\theta)}. \quad (4.20)$$

Эффективность процесса можно найти следующим образом:

$$E1(\theta) = \frac{IG1L(\theta)}{IG1L(0)}. \quad (4.21)$$

Аналогичные вычисления были выполнены нами также [29, 30] для учета влияния захвата двух молекул на селективность и эффективность процесса. Некоторые результаты этих вычислений приведены в разделе 4.5.4. На рисунке 8 показаны угловые распределения допированных кластеров (для случая $m = 0$) без лазерного возбуждения (кривая 1) и при лазерном возбуждении (кривая 2). На этом рисунке приведены также дифференциальная селективность (кривая 3) и интегральная селективность (кривая 4). Из результатов, представленных на рис. 8, следует, что в предельном (идеальном) случае (когда $m = 0$) формируется довольно высокая селективность.

4.4. Применение к молекулам SF_6

В качестве конкретного примера рассмотрим кластеры гелия, внутри которых находятся молекулы SF_6 . Содержание изотопов серы в природном газе SF_6 составляет:

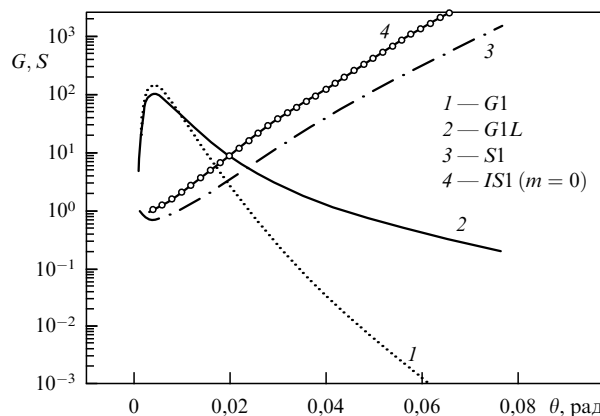


Рис. 8. Угловые распределения допированных кластеров гелия (для случая $m = 0$) без лазерного возбуждения (кривая 1) и при лазерном возбуждении (кривая 2). Кривые 3 и 4 — соответственно дифференциальная и интегральная селективности [29, 30].

^{32}S — 95,02 %, ^{33}S — 0,75 %, ^{34}S — 4,2 % и ^{36}S — 0,017 % [170]. Изотоп-сдвиг в полосе колебания ν_3 примерно равен $8,5 \text{ см}^{-1}$ на одну атомную единицу массы [171]. Спектр поглощения колебания ν_3 молекул $^{32}\text{SF}_6$ внутри капелек гелия довольно хорошо изучен [49, 69, 166]. Центр полосы находится в области $946,55 \text{ см}^{-1}$, а ее полная ширина составляет около $0,25 \text{ см}^{-1}$ [49, 69, 166]. Указанная полоса поглощения хорошо совпадает с полосой генерации $10,6 \text{ мкм}$ CO_2 -лазера. В частности, линия 10R(50) лазера на молекулах $^{13}\text{CO}_2$ ($946,54 \text{ см}^{-1}$) и линия 10R(35) лазера на молекулах $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ($946,64 \text{ см}^{-1}$) хорошо попадают в резонанс с полосой поглощения молекул $^{32}\text{SF}_6$, находящихся внутри сверхтекучих капелек гелия. Некоторые линии излучения CO_2 -лазера попадают в резонанс с колебанием ν_3 других изотопомеров SF_6 внутри капелек гелия. Вместе с тем следует отметить, что оптимальными для селективного возбуждения молекул внутри кластеров сверхтекучего гелия являются перестраиваемые по частоте ИК-лазеры, в частности CO_2 -лазеры высокого давления с плавной перестройкой частоты и лазеры на центрах окраски.

Отметим, что для эффективного возбуждения кластеров необходима довольно высокая интенсивность излучения с тем, чтобы скорость возбуждения была сопоставима со скоростью релаксации энергии, т.е.

$$\sigma I \tau_{\nu-T} \sim 1, \quad (4.22)$$

где σ — сечение поглощения SF_6 в кластере гелия, см^2 , I — интенсивность излучения, фотон $(\text{см}^2 \text{ с})^{-1}$, а $\tau_{\nu-T}$ — время релаксации энергии возбуждения, с. Кроме того, чтобы кластеры могли поглотить, например, в среднем примерно по 5 квантов, длительность возбуждающего импульса τ_p должна удовлетворять условию:

$$\tau_p \geq 10 \tau_{\nu-T}. \quad (4.23)$$

Если считать, что сечение поглощения SF_6 внутри кластеров гелия равно газокинетическому сечению молекулы ($\sigma \sim 2,4 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ [172]), а время релаксации энергии внутри кластера $\tau_{\nu-T}$ составляет $0,56 \text{ нс}$ [166], то в соответствии с соотношением (4.22) интенсивность лазерного излучения должна составлять $I \geq 7 \times 10^{23}$ фотон $(\text{см}^2 \text{ с})^{-1}$. Условие (4.22) легко реализуется, если для возбуждения кластеров использовать CO_2 -лазер с энергией в импульсе $E \geq 10^{-2}$ Дж и длительностью импульса порядка 100 нс .

Рассмотрим более подробно процесс отклонения кластеров при рассеянии на молекулярном (атомном) пучке. Как отмечено выше, при столкновении молекулы с кластером сверхтекучего гелия происходит захват молекулы и передача ее момента кластеру [36, 52, 54]. Для кластера гелия массой $m_1 = Nm_{\text{He}}$, имеющего скорость v_1 , который сталкивается с частицей массой m_2 , имеющей скорость v_2 , во вторичном пучке при угле между двумя пучками, равном α , угол отклонения кластера θ определяется из соотношения

$$\tan \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}. \quad (4.24)$$

Пусть в качестве рассеивающего пучка используется пучок атомов ксенона ($m_2 = 131,3 \text{ а.е.м.}$, $v_2 \sim 300 \text{ м с}^{-1}$).

В этом случае, т.е. когда $m_1 \gg m_2$ ($m_1 = 8000 \text{ а.е.м.}$), $v_1 \sim 1,6v_2$ ($v_1 \sim 480 \text{ м с}^{-1}$ [54]) и угол θ небольшой, с довольно большой точностью можно получить

$$\theta = \frac{m_2 v_2}{Nm_{\text{He}} v_1} \sin \alpha = \frac{1}{N} \frac{m_2}{m_{\text{He}}} \frac{v_2}{v_1} \sin \alpha. \quad (4.25)$$

Если угол между пучком кластеров гелия и пучком атомов ксенона составляет $\alpha = 90^\circ$, то согласно соотношению (4.25) кластеры гелия с числом атомов $N \sim 2000$ будут отклоняться на угол $\theta \sim 0,56^\circ$ ($0,01$ радиан). В проведенных выше оценках мы пренебрегли массой молекулы SF_6 , внедренной в капельку гелия, по сравнению с массой капельки. Селективность процесса разделения, например молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$, которая определяется соотношением,

$$s = \frac{[^{32}\text{SF}_6]^* / [^{34}\text{SF}_6]^*}{[^{32}\text{SF}_6]^0 / [^{34}\text{SF}_6]^0}, \quad (4.26)$$

будет больше единицы в области углов $\theta \geq 0,01$ рад и меньше единицы в области меньших углов (кривая 3 на рис. 8). В квадратных скобках в соотношении (4.26) приведены концентрации молекул, отклоненных на угол θ (обозначены звездочкой), и концентрации молекул в исходном газе.

Отметим, что свободные молекулы SF_6 , которые образуются при возбуждении и последующем испарении небольших допированных кластеров гелия, будут отклоняться атомами ксенона (в случае прямого попадания) на угол $\theta \cong 30^\circ$. Вместе с тем следует отметить, что вероятность рассеяния молекул SF_6 атомами ксенона существенно меньше вероятности рассеяния кластеров из-за довольно большой разницы в сечениях для этих частиц ($\sigma_{\text{SF}_6} \sim 2,4 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ [172], $\sigma_N = \sigma_0 N^{2/3}$ [48], где $\sigma_0 \sim 2,2 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ [48] — эффективное сечение атома гелия в кластере, а σ_N — сечение кластера гелия). Например, поперечное сечение кластера гелия с числом атомов $N = 1000$ составляет $\sigma_N \sim 2,08 \times 10^{-13} \text{ см}^2$, а с числом атомов $N = 100$ — $\sigma_N \sim 6 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ [48]. Поэтому большая часть молекул SF_6 не будет отклонена пучком атомов ксенона, а останется в прямом пучке. Кластеры большого размера ($N \geq 10^4$), которые согласно соотношениям (4.24) и (4.25) отклоняются на очень малые углы ($\theta \leq 0,1^\circ$), также практически останутся в прямом пучке. Именно поэтому эксперименты предпочтительно проводить с пучками кластеров со средним размером $\bar{N} \sim (1-3) \times 10^3$, с тем чтобы возбужденные кластеры отклонялись на сравнительно большие углы $\theta \geq 2-3^\circ$. Кроме того, кластеры малого размера легче испаряются, поскольку у них меньше энергия связи атомов. Пучок кластеров малого размера имеет также более узкую ширину распределения [54], что позволяет повысить селективность процесса разделения кластеров по размерам при отклонении вторичным пучком. Поскольку из-за довольно большой массы кластеров гелия углы отклонения их рассеивающим пучком сравнительно малы ($1-2^\circ$), эксперименты предпочтительно проводить с хорошо коллимированными кластерными пучками [54]. Кроме того, необходимо реализовать сравнительно большие пролетные расстояния ($\Delta x_2 \geq 50 \text{ см}$) после рассеивающего пучка с тем, чтобы получить высокое угловое разрешение (см. рис. 4). Следует отметить также, что в случае использования импульсных ИК-

лазеров целесообразно проводить эксперименты с модулированными кластерными пучками, что позволит реализовать примерно одинаковую скважность для лазерного и кластерного пучков и за счет этого достичь более высокого контраста при селекции молекул.

4.5. Факторы, влияющие на селективность и эффективность процесса

4.5.1. Влияние распределения частиц по скоростям в рассеивающем пучке. Одним из факторов, приводящих к уменьшению селективности процесса, является конечная ширина скоростного распределения атомов ксенона в рассеивающем пучке. Мы исследовали [29, 30] зависимость селективности от "степени монохроматичности" рассеивающего атомного пучка. В качестве меры "степени монохроматичности" пучка мы взяли отношение η средней скорости атомов в пучке к разбросу скоростей, т.е. $\eta = \bar{v}/\Delta v$. Результаты приведены на рис. 9. Видно, что при значениях $\eta \geq 5$ селективность мало отличается от селективности для случая монохроматического пучка (см. кривые 1 и 2). Лишь при очень большом разбросе атомов по скоростям (когда $\eta \leq 2$) селективность значительно (примерно в 3 раза) меньше, чем в случае монохроматического пучка. Поскольку в экспериментах обычно легко реализуются значения $\eta \geq 5$, можно считать, что скоростное распределение атомов в пучке слабо влияет на селективность процесса. Отметим здесь также, что сами кластерные пучки гелия характеризуются весьма узкими скоростными распределениями ($\eta \geq 50$, см., например, [36, 52, 54]). Поэтому влиянием рассматриваемого параметра на селективность процесса можно пренебречь.

4.5.2. Влияние неселективного испарения атомов гелия.

Основной фактор, приводящий к понижению селективности, — неселективное тепловое испарение атомов, вызванное захватом энергетических молекул. Рисунок 10 демонстрирует этот эффект. На нем приведены зависимости интегральной селективности и эффективности от угла для случаев трех различных чисел испаряющихся атомов ($m = 0, 200$ и 680). Видно, что селективность резко уменьшается при увеличении числа испаряющихся атомов гелия. Из приведенных результатов следует, что в

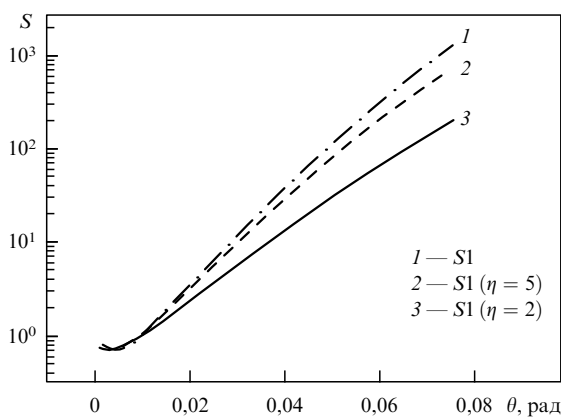


Рис. 9. Угловые зависимости дифференциальной селективности для случая монохроматического отклоняющего атомного пучка ($\eta = \infty$, кривая 1) и для атомных пучков, характеризующихся параметрами $\eta = 5$ (кривая 2) и $\eta = 2$ (кривая 3) (см. текст) [30].

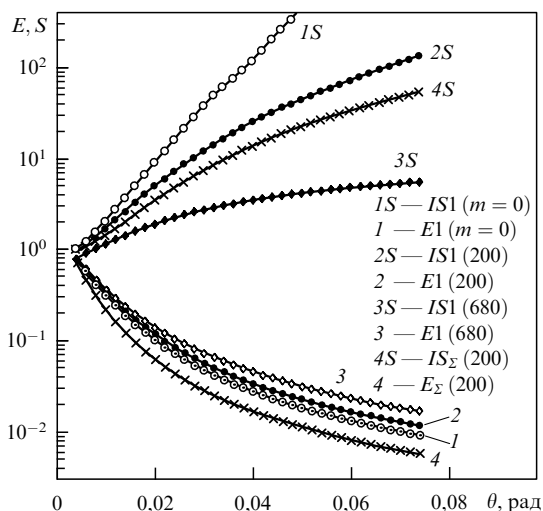


Рис. 10. Угловые зависимости эффективности (кривые 1–3) и интегральной селективности (кривые 1S–3S) для различного числа испаряющихся атомов гелия при захвате молекул ($m = 0, 200$ и 680). Кривые 4 и 4S — угловые зависимости эффективности и селективности для случая кластерного пучка, содержащего однократно и двукратно допированные кластеры в соотношении 2:1 ($m = 200$) [30].

случае больших молекул (таких, как SF_6 , OsO_4 и UF_6) желательно охлаждать газ в камере захвата. Например, захват молекулы SF_6 при температуре 150 К будет приводить к испарению из кластера не более 160–170 атомов. Как следует из результатов, приведенных на рис. 10, в этом случае интегральная селективность при углах $\theta \geq 0,04$ рад будет примерно на порядок больше по сравнению со случаем захвата молекулы при комнатной температуре.

Отметим здесь, что конечная протяженность области взаимодействия Δx_{int} кластерного пучка с рассеивающим атомным пучком ($\Delta x_{\text{int}} \cong 1$ см) также может привести к некоторому уменьшению селективности процесса. Однако при сравнительно больших расстояниях Δx_2 от области взаимодействия до приемника (или щели) ($\Delta x_2 \geq 50$ см) это уменьшение незначительно (порядка $\Delta x_{\text{int}}/\Delta x_2$), и оно становится еще меньше с увеличением расстояния Δx_2 .

4.5.3. Влияние пуассоновского распределения молекул внутри капелек.

Рассмотрим теперь факторы, влияющие на эффективность процесса. Уменьшение эффективности (а также селективности) связано, прежде всего, с тем, что вероятность процесса захвата кластерами гелия частиц примеси определяется пуассоновским распределением [52] (см. соотношение (2.1)). Поэтому лишь часть кластеров гелия в пучке допирована одиночными молекулами. В зависимости от условий эксперимента (давления газа и длины пути взаимодействия в камере захвата) в кластерном пучке может содержаться довольно много капелек гелия, захвативших по две или более молекул SF_6 , которые образуют кластеры SF_6 внутри капельки. Отметим, что кластеры гелия, захватившие более чем по одной молекуле, будут иметь меньшие размеры по сравнению с однократно допированными кластерами, поскольку с них испаряется больше атомов. При рассеянии кластерного пучка на атомном пучке они будут отклоняться на большие углы, что может привести к

существенному уменьшению селективности процесса. Поэтому эксперименты необходимо проводить в условиях, когда доля кластеров гелия, содержащих внутри себя несколько молекул SF_6 , минимальна. При этом значительно уменьшается и полное число допированных кластеров гелия в пучке. Естественно, это приводит к снижению эффективности процесса. Например, расчеты показывают (см. рис. 10), что если доля кластеров, захвативших по две молекулы, составляет примерно 50 % от доли кластеров, захвативших по одной молекуле, то оба параметра — селективность и эффективность — (при углах $\theta \geq 0,02$ рад) примерно в 2 раза меньше, чем в случае однократно допированных кластеров.

4.5.4. Влияние двукратных столкновений кластеров с атомами. Рассмотрим также влияние на эффективность и селективность процесса двукратных столкновений кластеров гелия с атомами отклоняющего пучка. При достаточно высокой плотности частиц (и/или длины взаимодействия Δx_{int}) в отклоняющем атомном пучке вторичные столкновения кластеров гелия с атомами вполне возможны. Это, естественно, повлияет на селективность и эффективность процесса. По сути, двукратные столкновения должны приводить к такому же эффекту, как если бы кластерный пучок дважды рассеивался на том же атомном пучке. Поэтому в расчетах необходимо учесть испарение от кластеров примерно 200 атомов гелия ($m \sim 200$ при захвате атома ксенона из пучка [52]) в результате захвата первого атома из рассеивающего пучка, а также трансформацию распределения (умножение на $N^{2/3}$) в результате захвата второго атома.

Мы не будем приводить здесь довольно громоздкие формулы, связанные с последовательной трансформацией указанных распределений, а проанализируем наиболее пессимистический результат [30], который получается непосредственно при трансформации распределений кластеров по размерам, определенных с учетом указан-

ных выше факторов, в распределение по углу. Однако поскольку полный угол отклонения кластеров при двукратных столкновениях примерно в 2 раза больше, вместо величины k_0 в соотношениях (4.13) и (4.14) мы взяли величину $2k_0$. Полученные с учетом всех указанных выше факторов результаты [29, 30] для селективности и эффективности процесса приведены на рис. 11 (кривые 2S и 2) совместно с данными для случая однократных столкновений (кривые 1S и 1). На рисунке видно, что при двукратных столкновениях значительно уменьшается селективность и незначительно растет эффективность по сравнению с однократными столкновениями. Так, например, при одинаковой эффективности $E = 0,1$ селективность в случае двукратных столкновений примерно в 2,5 раза меньше. Из этих результатов следует, что для получения более высокой селективности эксперименты необходимо проводить в условиях, когда число двукратных столкновений мало (в условиях, когда плотность атомов в отклоняющем пучке сравнительно низка).

4.6. Оценки выхода обогащенных продуктов

В связи с потенциальной возможностью применения рассматриваемого процесса для разделения изотопов на практике представляет интерес оценка выхода "обогащенных продуктов". Отметим сразу, что речь может идти лишь об очень грубой оценке. Поэтому приведенные ниже значения не могут служить исходными данными для расчета реальной производительности процесса. Для такого расчета необходимы, прежде всего, экспериментальные результаты. Тем не менее мы полагаем, что даже грубая оценка выхода продуктов представляется целесообразной.

В оценках мы будем исходить [30] из интенсивностей реально получаемых кластерных пучков гелия и производительности используемых для этого диффузионных насосов [5, 9]. Как было отмечено в разделе 2.2, в "стандартных установках" с нанокпельками гелия поток газа составляет примерно $4 \text{ атм см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($\sim 0,16 \text{ ммоль с}^{-1}$). Возьмем для оценок в качестве исходной величины указанный выше поток газа, а именно $4 \text{ атм см}^3 \text{ с}^{-1}$. Это соответствует примерно 10^{20} частиц с^{-1} . Пусть средний размер кластеров в пучке составляет $\bar{N} = 10^3$. Если бы все кластеры гелия в пучке были допированы единичными молекулами SF_6 , то поток молекул SF_6 составил бы 10^{17} молекул с^{-1} . Учтем теперь факторы, которые приводят к уменьшению этого значения. Пусть поток газа сформирован с помощью двумерного (щелевого) сопла с шириной щели 50 см. Отметим, что именно такого типа сопла используются, например, при исследовании возбуждения и изотопно-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул UF_6 [173] или SF_6 [163, 164]. Для селекции молекул рассматриваемым методом также желательно применять щелевые сопла (см. раздел 4.5). При формировании узконаправленного пучка из струи можно выделить около 10 % кластеров. Единичными молекулами можно допировать не более 20 % кластеров. Рассмотрим случай работы с непрерывным кластерным пучком, когда для возбуждения кластеров используется импульсный CO_2 -лазер, работающий с частотой повторения импульсов $f \sim 500 \text{ Гц}$. Отметим, что CO_2 -лазеры с указанной частотой повторения импульсов применяются на практике для лазерного разделения изотопов углерода [174, 175].

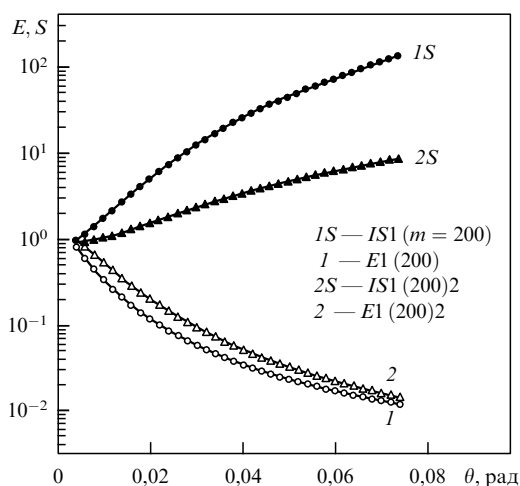


Рис. 11. Угловые зависимости интегральной селективности (кривые 1S и 2S) и эффективности (кривые 1 и 2) для случая однократных (кривые 1S и 1) и двукратных (кривые 2S и 2) столкновений кластеров с атомами рассеивающего атомного пучка. Число испаряющихся атомов гелия при захвате молекул $m = 200$ и при захвате атомов — $m_1 = 200$ [30].

Доля облучаемых кластеров в пучке (скважность процесса облучения)

$$c_f = \frac{\Delta x_{\text{irr}} f}{v_1}. \quad (4.27)$$

Здесь Δx_{irr} и v_1 — соответственно протяженность облучаемого объема и скорость кластерного пучка. Скорость пучка составляет примерно 500 м с^{-1} [52, 54]. Если энергия лазерного импульса равна, например, 2 Дж и лазерный луч направлен перпендикулярно скорости движения кластерного пучка, то легко можно реализовать протяженность облучаемого пространства $\Delta x_{\text{irr}} \sim 20 \text{ см}$ (или сечение лазерного пучка $20 \times 1 \text{ см}^2$ в зоне облучения). При этом поток энергии составит около $0,1 \text{ Дж см}^{-2}$, что на порядок превышает плотность потока энергии, необходимую для эффективного возбуждения кластеров (см. соотношение (4.22)). Поэтому скважность облучения $c_f \sim 0,2$. И, наконец, необходимо учесть, что в процессе рассеяния кластеров на атомном пучке в результате однократных столкновений можно отклонить не более 20 % кластеров. Таким образом, реально мы будем иметь дело примерно с 10^{-3} частью кластеров в пучке, или с 10^{14} молекул SF_6 в секунду. Учтем теперь еще, что, например, при интегральной селективности $IS \sim 10$ эффективность процесса $E \sim 0,1$ (см. рис. 10, кривые 2S и 2 при $m = 200$). Следовательно, выход обогащенного продукта SF_6 составит около 10^{13} молекул с^{-1} или $3,6 \times 10^{16}$ молекул ч^{-1} , что эквивалентно примерно $0,01 \text{ мг ч}^{-1}$. Конечно, это очень низкая производительность, даже с учетом того, что приведенные оценки сделаны только для одной небольшой установки на основе одного диффузионного насоса.

4.7. Сопоставление с методом

ИК многофотонной диссоциации молекул

Сравним результаты, полученные рассмотренным нами методом и хорошо известным методом ИК многофотонной диссоциации молекул [63, 153]. Следует отметить, что небольшие выходы продуктов характерны и для метода ИК многофотонной диссоциации молекул SF_6 и UF_6 в газодинамически охлажденных струях и потоках [63, 153]. Так, например, при лазерном разделении изотопов урана методом ИК многофотонной диссоциации молекул UF_6 для более эффективного охлаждения газа в газодинамических потоках используется довольно обедненная смесь (отношение концентраций молекул UF_6 и газа-носителя составляет менее 0,01 [173, 176]). В то же время для эффективного возбуждения и диссоциации молекул требуются довольно высокие плотности потока лазерной энергии (по крайней мере, $\geq 1 \text{ Дж см}^{-2}$ для диссоциации предварительно возбужденных молекул), что приводит к уменьшению скважности облучения до величины $c_f \leq 0,001$. Высокие значения селективности ($S \sim 3-5$), вероятно, можно получить лишь при малых выходах ($\leq 0,01$). Однако в случае разделения изотопов методом ИК многофотонной диссоциации молекул в газодинамических потоках допустимо примерно на два порядка более высокое давление в камере (около 10^{-2} торр). При этом можно реализовать примерно на два порядка более высокие потоки газа, т.е. около 10^{22} частиц с^{-1} . Проведенные нами оценки (с учетом всех указанных выше факторов) показывают, что выход продуктов может составить примерно 10^{15} молекул с^{-1}

или $3,6 \times 10^{18}$ молекул ч^{-1} . Это примерно на два порядка больше, чем в случае с кластерным пучком. В то же время отметим, что в случае молекул, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом, высокие селективности диссоциации достижимы только в многочастотных ИК-полях, что значительно усложняет процесс разделения изотопов. Кроме того, необходимо реализовать большие плотности потока энергии и значительно больший (более чем на два порядка) вклад лазерных фотонов в диссоциацию молекулы, что связано как с довольно большой энергией диссоциации, так и с малой селективностью процесса, когда большая часть лазерных фотонов тратится на возбуждение молекул, содержащих нецелевой изотоп. В случае же кластерных пучков для селективного возбуждения и диссоциации кластеров необходимо лишь одночастотное излучение лазера умеренной мощности. Поэтому одним лазером можно облучать сравнительно большие объемы, чем в случае диссоциации молекул. И, наконец, можно получить более высокие селективности.

В связи с приведенными выше оценками отметим, что создание модулей промышленного типа для лазерного разделения изотопов урана методом ИК многофотонной диссоциации молекул UF_6 считается (при современном уровне развития лазерной технологии) нерентабельным [177]. Необходимы дальнейшие исследования на существующих установках всего комплекса проблем, связанных как с развитием самих лазерных систем, так и с оптимизацией газодинамических потоков. Поэтому рассматриваемые методы в настоящее время могут найти применение на практике, возможно, лишь для лазерного разделения либо экзотических молекул и/или небольших количеств вещества. Однако нельзя исключать возможность их более широкого применения в перспективе.

В заключение этого раздела отметим, что одним из преимуществ рассматриваемого метода является возможность использования для селективного возбуждения молекул, внедренных в капельки, микроволнового излучения. Результаты экспериментов показывают (см., например, [5, 9] и ссылки в них), что при использовании мощного микроволнового излучения в процессах возбуждения молекул внутри капелек гелия и их испарения можно получить такие же эффекты, что и при использовании ИК-лазеров. С целью повышения эффективности процесса предпочтительно использовать для формирования кластерного пучка целевое сопло и/или целевые диафрагмы. Это позволяет существенно увеличить поперечные размеры пучка и, следовательно, число кластеров гелия в нем. Основные недостатки рассматриваемого метода составляют его довольно сложная техническая реализация и сравнительно низкая производительность.

5. Заключение

В результате проведенных исследований продемонстрированы большие возможности использования нанокапелек гелия для спектроскопии и изучения свойств сверхтекучего гелия на микроскопическом уровне, а также для изучения многих физико-химических процессов, происходящих на атомно-молекулярном уровне при предельно низких температурах. С помощью методов спектроскопии молекул, внедренных в нанокapelьки гелия, показано, что жидкий гелий представляет собой

очень мягкую практически невозмущающую ультрахолодную матрицу. Преимущество этой матрицы состоит в том, что при температуре жидкой капельки практически все "горячие" колебательные состояния и большинство вращательных состояний частиц являются замороженными. Благодаря мягкости гелиевая матрица адаптирует свою структуру вблизи молекулы к ее структуре. Эти свойства квантовой жидкости гелиевых капелек делают их уникальной средой для спектроскопии высокого разрешения. Из-за предельно низкой температуры капелек гелия спектры ИК-поглощения молекул, внедренных в капельки, очень узкие (ширина полос $\leq 0,3 \text{ см}^{-1}$). Это дает возможность высокоселективно возбуждать лазерным излучением выбранные молекулы внутри нанокапелек гелия.

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 окружающими атомами гелия. Более того, эти методы позволили многое понять в свойствах самих жидких капелек гелия небольшого размера. С помощью спектроскопических методов исследованы элементарные возбуждения в гелиевых капелках, установлена температура капелек.

Показана возможность применения нанокапелек гелия для получения высоких спиновых состояний молекул атомов щелочных металлов, а также для синтеза сильно неравновесных структур, которые нельзя приготовить каким-либо другим способом. Нанокпельки гелия являются изотермическими реакторами малого размера. Капельки гелия открывают возможность изучения химических реакций, которые происходят за счет туннелирования с минимальными возмущениями растворителя. Реакции при низкой температуре могут представлять собой новый путь селективной химии и, возможно, приводить к образованию новых продуктов.

Результаты исследований показывают, что с помощью метода селективного возбуждения кластеров сверхтекучего гелия с внедренными внутри них молекулами интенсивным ИК лазерным излучением и последующего отклонения кластеров разного размера на разные углы за счет рассеяния на атомном пучке можно проводить селекцию молекул по изотопному (компонентному) составу.

Большим преимуществом сверхтекучих гелиевых капелек (кластеров) для селекции молекул на основе описанного метода является, кроме низкой температуры кластеров и, как следствие, очень узких спектров поглощения молекул в них, малая энергия связи атомов в кластере ($\leq 7,2 \text{ К}$) [48], а также свободное вращение молекул в кластерах. Вследствие первого фактора при поглощении только одного ИК-фотона размер кластера существенно уменьшается. В результате этого уменьшается и энергия связи атомов (см. рис. 5), что дополнительно снижает требования к энергии накачки.

В отличие от метода изотопно-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул (см., например, работы [63, 153, 178–181] и приведенные в них ссылки), который применим только для многоатомных молекул, рассматриваемый метод можно использовать также для небольших, в том числе двухатомных, молекул. Благодаря свободному вращению спектры ИК-поглощения небольших (например, двух- и трехатомных) молекул внутри нанокапелек сверхтекучего гелия содержат от-

дельные узкие колебательно-вращательные линии [1, 5, 9], что позволяет высокоселективно возбуждать молекулы. Причем в процессе допирования кластеров гелия небольшими молекулами их распределение по размерам не будет столь сильно деформировано, как в случае больших молекул. В результате при лазерном возбуждении кластеров могут быть достигнуты более высокие значения селективности (см. рис. 10).

В заключение отметим, что дальнейшие исследования с нанокпельками 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 глубокую благодарность В.Н. Лохману, совместно с которым был получен ряд результатов, представленных в обзоре, и А.Н. Петину за техническую помощь. Работа частично поддержана РФФИ грантами № 03-02-17067, 06-02-16634.

Список литературы

- Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
- Lugovoj E et al., in *Atomic and Molecular Beams: The State of the Art 2000* (Ed. R Campargue) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
- Grebenev S et al. *Physica B* **280** 65 (2000)
- Grebenev S et al. *Science* **289** 1532 (2000)
- Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
- Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
- Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
- Toennies J P, Vilesov A F *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** 1 (1998)
- Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004)
- Kwon Y et al. *J. Chem. Phys.* **113** 6469 (2000)
- Northby J A *J. Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
- Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
- Paesani F, Kwon Y, Whaley K B *Phys. Rev. Lett.* **94** 153401 (2005)
- Paesani F, Whaley K B *J. Chem. Phys.* **121** 4180 (2004)
- Paesani F, Whaley K B *J. Chem. Phys.* **121** 5293 (2004)
- Lehnig R et al. *J. Chem. Phys.* **121** 9396 (2004)
- Tang J et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 145503 (2004)
- Zillich R E, Kwon Y, Whaley K B *Phys. Rev. Lett.* **93** 250401 (2004)
- Çarçabal P et al. *J. Chem. Phys.* **120** 6792 (2004)
- Hoshina H et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 195301 (2005)
- Nauta K, Miller R E *Science* **283** 1895 (1999)
- Stienkemeier F et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 3592 (1995)
- Stienkemeier F et al. *J. Chem. Phys.* **102** 615 (1995)
- Nauta K, Miller R E *Science* **287** 293 (2000)
- Burnham C J et al. *J. Chem. Phys.* **117** 1109 (2002)
- Lugovoj E, Toennies J P, Vilesov A *J. Chem. Phys.* **112** 8217 (2000)
- Pörtner N, Vilesov A F, Havenith M *Chem. Phys. Lett.* **368** 458 (2003)
- Лохман В Н, Макаров Г Н, в сб. *Сборник докладов IX Всероссийской (Международной) научной конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул"*, г. Звенигород, 2004 (Под ред. Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 2004) с. 121
- Lokhman V N, Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **398** 453 (2004)
- Лохман В Н, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **127** 570 (2005)
- Лохман В Н, Макаров Г Н, в сб. *Тезисы докладов XVII Симпозиума "Современная химическая физика"*, г. Туапсе, 18–29 сентября 2005 г., с. 42
- Hartmann M et al. *Science* **272** 1631 (1996)
- Lehmann K K, Scoles G *Science* **279** 2065 (1998)
- Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 10254 (2001)
- Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **113** 10535 (2000)
- Gspann J Z. *Phys. B* **98** 405 (1995)
- Dalfovo F, Stringari S *J. Chem. Phys.* **115** 10078 (2001)
- Dalfovo F et al. *Rev. Mod. Phys.* **71** 463 (1999)
- Капица П Л *ЖЭТФ* **11** 1, 581 (1941)
- Kamerlingh Onnes H *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **105** 3 (1908)

41. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
42. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
43. Anderson J B "Molecular beams from nozzle sources", in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 1
44. Hagena O F "Cluster beams from nozzle sources", in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
45. Kappes M, Leutwyler S "Molecular beams of clusters", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
46. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams II Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (Springer Ser. on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Vol. 32) (New York: Springer, 2000)
47. Макаров Г Н УФН **176** 121 (2006)
48. Chin S A, Krotscheck E *Phys. Rev. B* **52** 10405 (1995)
49. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1997)
50. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions: Invited Papers of the XII Intern. Conf., Gatlinburg, Tenn., USA, 1981* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
51. Brink D M, Stringari S *Z. Phys. D* **15** 257 (1990)
52. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
53. Knuth E L *J. Chem. Phys.* **107** 9125 (1997)
54. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *Chem. Phys. Lett.* **206** 381 (1993)
55. Buchenau H et al. *J. Chem. Phys.* **92** 6875 (1990)
56. Lindinger A et al. *Z. Phys. Chem.* **215** 401 (2001)
57. Close J D et al. *Chem. Phys. Lett.* **276** 393 (1997)
58. Nauta K, Moore D T, Miller R E *Faraday Discuss.* **113** 261 (1999)
59. Gough T E, Miller R E, Scoles G *Appl. Phys. Lett.* **30** 338 (1977)
60. Bassi D et al. *J. Chem. Phys.* **74** 2221 (1981)
61. Apatin V M et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
62. Апатин В М, Макаров Г Н ЖЭТФ **84** 15 (1983)
63. Макаров Г Н УФН **173** 913 (2003)
64. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
65. Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
66. Bacic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
67. Goyal S, Schutt D L, Scoles G *Phys. Rev. Lett.* **69** 933 (1992)
68. Goyal S, Schutt D L, Scoles G *J. Phys. Chem.* **97** 2236 (1993)
69. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1566 (1995)
70. Grebenev S et al. *J. Chem. Phys.* **114** 617 (2001)
71. Grebenev S et al. *Faraday Discuss.* **118** 19 (2001)
72. Blume D et al. *J. Chem. Phys.* **105** 8666 (1996)
73. Fröchtenicht R et al. *J. Chem. Phys.* **105** 6128 (1996)
74. Huisken F et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2978 (1999)
75. Behrens M et al. *J. Chem. Phys.* **109** 5914 (1998)
76. Nauta K et al. *Science* **292** 481 (2001)
77. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **113** 4636 (2000)
78. Fröchtenicht R, Toennies J P, Vilesov A *Chem. Phys. Lett.* **229** 1 (1994)
79. Reinhard I et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 5036 (1999)
80. Conjusteau A et al. *J. Chem. Phys.* **113** 4840 (2000)
81. Friedrich B, Pullman D P, Herschbach D R *J. Phys. Chem.* **95** 8118 (1991)
82. Nauta K, Miller R E *Phys. Rev. Lett.* **82** 4480 (1999)
83. Townes C H, Schawlow A L *Microwave Spectroscopy* (New York: Dover Publ., 1975)
84. Loesch H J, Remscheid A *J. Chem. Phys.* **93** 4779 (1990)
85. 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
86. Harms J et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5124 (1999)
87. Grebenev S et al. *J. Chem. Phys.* **112** 4485 (2000)
88. Pi M, Mayol R, Barranco M *Phys. Rev. Lett.* **82** 3093 (1999)
89. Tabbert B, Günther H, zu Putlitz G *J. Low Temp. Phys.* **109** 653 (1997)
90. Kanorsky S I, Weis A *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **38** 88 (1998)
91. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 4560 (1996)
92. Hartmann M et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 6369 (2001)
93. Close J D et al. *Chem. Phys. Lett.* **276** 393 (1997)
94. Callegari C et al. *J. Phys. Chem A* **102** 95 (1998)
95. Kim C et al. *J. Low Temp. Phys.* **113** 1097 (1998)
96. Yurgenson S et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 153 (1999)
97. Harms J, Toennies J P *J. Low Temp. Phys.* **113** 501 (1998)
98. Stienkemeier F et al. *Z. Phys. D* **38** 253 (1996)
99. Stienkemeier F, Meier F, Lutz H O *Eur. Phys. J. D* **9** 313 (1999)
100. Hartmann M et al. *Chem. Phys.* **239** 139 (1998)
101. Higgins J et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4952 (1998)
102. Lindinger A, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **110** 1429 (1999)
103. Pörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
104. Stienkemeier F et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2320 (1999)
105. Diederich T et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 4807 (2001)
106. Döppner T et al. *Eur. Phys. J. D* **16** 13 (2001)
107. Federmann F et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 11 (1999)
108. Federmann F et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2548 (1999)
109. Schulz C P, Claas P, Stienkemeier F *Phys. Rev. Lett.* **87** 153401 (2001)
110. Kleinekathöfer U, Lewerenz M, Mladenović M *Phys. Rev. Lett.* **83** 4717 (1999)
111. Hansen J P, Pollock E L *Phys. Rev. A* **5** 2214 (1972)
112. Wisdom J, Hartquist T W, Lane N F *Phys. Rev. B* **14** 4205 (1976)
113. Kanorsky S I et al. *Phys. Rev. B* **50** 6296 (1994)
114. Kinoshita T, Fukuda K, Yabuzaki T *Phys. Rev. B* **54** 6600 (1996)
115. Reho J et al. *J. Chem. Phys.* **112** 8409 (2000)
116. Beijersbergen J H M, Hui Q, Takami M *Phys. Lett. A* **181** 393 (1993)
117. Takahashi Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1035 (1993)
118. Ancilotto F et al. *Z. Phys. B* **98** 323 (1995)
119. Bauer H et al. *Phys. Lett. A* **146** 134 (1990)
120. Lewerenz M (unpublished)
121. Lindinger A, Toennies J P, Vilesov A F *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2581 (2001)
122. Hartmann M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4839 (2002)
123. Slenczka A et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10199 (2001)
124. Persnov 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
125. 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)
126. Pryce M H L, in *Phonons in Perfect Lattice and in Lattices with Point Imperfections* (Ed. R W H Stevenson) (Edinburgh: Oliver & Boyd, 1966)
127. Wilks J, Betts D S *An Introduction to Liquid Helium* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1987)
128. Bennemann 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)
129. Keller W E *Helium-3 and Helium-4* (New York: Plenum Press, 1969)
130. Landau L J. *Phys. USSR* **11** 91 (1947)
131. Landau L J. *Phys. USSR* **5** 71 (1941); Ландау Л Д ЖЭТФ **11** 592 (1941); УФН **93** 495 (1967)
132. Pörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
133. Casas M et al. *Z. Phys. D* **35** 67 (1995)
134. Rama Krishna M V, Whaley K B *J. Chem. Phys.* **93** 746 (1990)
135. Huisken F, Kaloudis M, Viginas A A *Chem. Phys. Lett.* **269** 235 (1997)
136. Li L, Rice S F, Field R W *J. Chem. Phys.* **82** 1178 (1985)
137. Diemer U, Gress J, Demtröder W *Chem. Phys. Lett.* **178** 330 (1991)
138. Dalfovo F *Z. Phys. D* **29** 61 (1994)
139. Lerner P B, Cole M W, Cheng E J. *Low Temp. Phys.* **100** 501 (1995)
140. Liu K et al. *Nature* **381** 501 (1996)
141. Liu K, Brown M G, Saykally R J *J. Phys. Chem. A* **101** 8995 (1997)
142. Belch A C, Rice S A *J. Chem. Phys.* **86** 5676 (1987)
143. Speedy R J, Madura J D, Jorgensen W L *J. Phys. Chem.* **91** 909 (1987)
144. Xantheas S S, Dunning T H (Jr.) *J. Chem. Phys.* **99** 8774 (1993)
145. Mhin B J et al. *Chem. Phys. Lett.* **176** 41 (1991)
146. Pedulla J M, Kim K, Jordan K D *Chem. Phys. Lett.* **291** 78 (1998)
147. Xantheas S S *J. Chem. Phys.* **102** 4505 (1995)

148. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **111** 3426 (1999)
149. Miller R E *Science* **240** 447 (1988)
150. Xantheas S S *Philos. Mag. B* **73** 107 (1996)
151. Behrens M et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2436 (1999)
152. Huisken F, Kaloudis M, Kulcke A *J. Chem. Phys.* **104** 17 (1996)
153. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005)
154. Miller D R "Free jet sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 14
155. Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
156. 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
157. Apatin V M, Makarov G N *Appl. Phys. B* **28** 367 (1982)
158. Radloff W, Stert V, Ritze H-H *Appl. Phys. B* **38** 179 (1985)
159. Borsella E et al. *Chem. Phys. Lett.* **93** 523 (1982)
160. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **10** 562 (1983)
161. Bassi D et al. *Laser Chem.* **5** 143 (1985)
162. Апатин В М, Лохман В Н, Макаров Г Н *Оптика и спектроск.* **63** 762 (1987)
163. Makarov G N et al. *Appl. Phys. B* **65** 583 (1997)
164. Макаров Г Н, Лохман В Н, Ронандер Е *Оптика и спектроск.* **83** 232 (1997)
165. Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601 (1989)
166. Hartmann M et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5109 (1999)
167. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 8384 (2001)
168. Madeja F et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2870 (2002)
169. Harms J, Toennies J P, Dalfovo F *Phys. Rev. B* **58** 3341 (1998)
170. Lide D R (Editor-in-Chief) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton: CRC Press, 1993–1994)
171. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
172. Burak I, Steinfeld J I, Sutton D G *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **9** 959 (1969)
173. Okada Y et al. *Appl. Phys. B* **59** 475 (1994)
174. Баранов В Ю, Дядькин А П, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 343
175. Дядькин А П и др., в сб. *Сборник докл. VIII Всерос. (Международ.) научной конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул"*, г. Звенигород, 2003 (Под ред. Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 2003) с. 121
176. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 301 (1989)
177. Баранов В Ю и др., в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 357
178. Vagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
179. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
180. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001)
181. Makarov G N, Retin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)

On the possibility of selecting molecules embedded in superfluid helium nanodroplets (clusters)

G.N. Makarov

*Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-495) 334-0232
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

Methods for producing beams of nanometer-sized droplets of superfluid helium and techniques for embedding single molecules and clusters in them open up many possibilities for spectroscopy as well as providing insight into many physical and chemical processes occurring on the atomic and molecular level at extremely low temperatures ($T \leq 0.4$ K). In this paper, research on the possibility of selecting molecules embedded in superfluid helium nanodroplets (clusters) is reviewed. The method proposed starts by the selective vibrational excitation of embedded molecules by intense IR laser radiation (which greatly reduces the size of the excited clusters), followed by size-separating the clusters via scattering the cluster beam on a crossing molecular (atomic) beam. It is shown that with this method, molecules of a particular isotopic (elemental) composition can be selected. The advantages and disadvantages of the method are discussed. Methods for creating and doping helium nanodroplets and some other examples of their application are also outlined.

PACS numbers: **28.60.+s**, **33.80.-b**, **36.40.-c**, **42.62.Fi**

Bibliography — 181 references

Received 11 October 2005, revised 20 March 2006

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (11) 1155–1176 (2006)

Physics – Uspekhi **49** (11) (2006)