

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью

Г.Н. Макаров

*При столкновении больших высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью (число частиц в кластере  $N \geq 10^2 - 10^6$ , энергия столкновения на частицу  $E_{col} \geq 10 - 10^3$  эВ) на короткое время ( $\leq 50 - 500$  фс) образуется среда, которая характеризуется чрезвычайно высокой температурой ( $\geq 10^4 - 10^5$  К), плотностью (до 4–5 раз превышающей плотность твердого тела) и давлением ( $\geq 1 - 10$  Мбар). Скорость нагрева кластера достигает значения  $10^{15} - 10^{16}$  К  $s^{-1}$ . В этих экстремальных условиях в кластере, а также в зоне столкновения индуцируются физико-химические процессы, которые не могут происходить в равновесных тепловых условиях. Представлен обзор исследований экстремальных процессов в кластерах (ионизация, эмиссия света и заряженных частиц, фрагментация, разрыв и образование химических связей, генерация микроударной волны, синтез ядер, бомбардировка поверхности), которые индуцируются в результате их сильного возбуждения при столкновении с поверхностью. Рассмотрены условия протекания указанных процессов и модели для их описания. Показано, что на характеристики этих процессов существенно влияют скорость, размер и состав кластеров, а также материал и температура поверхности. Проведено сравнение возбуждения кластеров при столкновении с поверхностью и сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами. Обсуждаются применения рассматриваемых процессов на практике.*

PACS numbers: 34.50.-s, 36.40.-c, 43.25.Cb, 79.20.Rf, 81.15.-z

## Содержание

1. Введение (121).
2. Получение кластеров и кластерных пучков (123).  
2.1. Общие замечания и краткий обзор методов. 2.2. Получение кластерных пучков в соловых источниках. 2.3. Лазерный метод получения металлических кластеров.
3. Методы детектирования и исследования кластерных пучков (127).  
3.1. Масс-спектрометрический метод. 3.2. Метод индуцированной электронным пучком флуоресценции. 3.3. Дифракция электронов. 3.4. Рассеяние света. 3.5. Рассеяние частиц. 3.6. Лазерно-боллометрический и пирозлектрический методы.
4. Столкновение кластеров с поверхностью при умеренных энергиях (131).  
4.1. Ранние эксперименты. Отражение ван-дер-ваальсовых кластеров от твердой поверхности. Роль температуры поверхности. 4.2. Рассеяние ван-дер-ваальсовых кластеров от металлической поверхности. Модель двойных столкновений. 4.3. Столкновение больших кластеров аргона с поверхностью графита. Термокинетическая модель и модель динамической зонной структуры.
- 4.4. Диффузное рассеяние атомов (молекул) при столкновении кластеров с поверхностью. 4.5. Ионизация кластеров воды при столкновении с твердой поверхностью. 4.6. Выводы.
5. Столкновение высокоэнергетических кластеров с поверхностью (141).  
5.1. Эмиссия электронов. 5.2. Фрагментация кластеров при столкновении с поверхностью. 5.3. Индуцированные столкновением кластеров химические реакции. 5.4. Формирование и распространение микроударной волны в кластерах. 5.5. Ядерный синтез, индуцированный столкновением кластеров с поверхностью. 5.6. Эмиссия ИК-излучения при столкновении кластеров с поверхностью. 5.7. Получение микропленок и новых материалов, обработка поверхности. 5.8. Выводы.
6. Сравнение возбуждения кластеров при столкновении с поверхностью с возбуждением сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами (166).  
6.1. Характер взаимодействия кластеров с лазерным импульсом. 6.2. Процессы в кластерах при возбуждении лазерными импульсами.
7. Заключение (169).

Список литературы (170).

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 29 марта 2005 г.,  
после доработки 21 июня 2005 г.

## 1. Введение

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений исследований в физике и химии в последнее время являются исследования с кластерными пучками (см., например, монографии и сборники научных трудов [1–23] и обзорные статьи [24–69]). Особый интерес к

исследованию кластеров связан с тем, что они представляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и объемными жидкостью или твердым телом. Кластеры часто называют "новой фазой вещества" [1], поскольку они показывают, благодаря дискретной структуре их энергетических уровней и большой величине отношения поверхность/объем, новые характерные свойства, которые отличны от свойств как отдельных составляющих их частиц, так и объемного вещества. Поэтому ожидается, что изучение структуры и динамики кластеров позволит установить минимальный предел на число частиц в кластере, при котором начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Следует отметить, что к настоящему времени удалось в отдельных случаях установить предельное число частиц, начиная с которого в кластере проявляются некоторые характеристики макроскопического вещества. Так, например, установлено, что в наноккапельках (кластерах) гелия сверхтекучесть [70] начинает проявляться тогда, когда число частиц в кластере составляет  $N \geq 60-100$  [65, 69, 71–76]. Однако в большинстве случаев эта граница весьма условна, поскольку разные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном числе частиц в кластере.

Быстрое развитие науки о кластерах привело в последнее десятилетие к возникновению ряда новых, довольно интересных и важных для практического приложения направлений исследований, таких как возбуждение больших кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами [77–83] и его применение для генерации рентгеновского излучения [84–92] и нейтронов [93–97]; взаимодействие высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью [46], а также между собой [98, 99], и его применение для ядерного синтеза [100–109] и инициирования химических реакций [110–129]; применение кластерных пучков для напыления пленок [10, 130–164], получения новых материалов [149–168] и обработки поверхностей [169–187]. Весьма важным для практического приложения направлением является исследование фуллеренов — кластеров углерода, характеризующихся замкнутой структурой [14, 20, 34, 37, 48–51], а также углеродных нанотрубок [19, 43, 52, 60]. Отметим, что за работы по получению и исследованию фуллеренов группе ученых — Р.Е. Смолли (R.E. Smally), Р.Ф. Керлу (R.F. Curl) и Г. Крото (H. Kroto) — присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 год [48–50].

Многие направления исследований с кластерами довольно подробно освещены в монографиях, а также в обзорной литературе (см. [1–69]). В ряде ранних обзорных работ рассматривались процессы конденсации газа и получения кластерных пучков [27–30], структура и динамика небольших слабо связанных ван-дер-ваальсовых комплексов [26, 30, 31, 33, 35, 36, 39] и металлических кластеров [25, 32]. В обзоре [38] обсуждаются энергетическая структура и квантовые эффекты в больших полупроводниковых кластерах (полупроводниковых нанокристаллах). Обзор [40] посвящен рассмотрению структуры, энергетики и динамики кластеров и кластерных ионов. Ряд обзорных работ посвящен фуллеренам [14, 20, 34, 37, 51] (см. также работы [48–50]), структуре углерода [14, 19, 20, 34, 37, 51] и углеродных нанотрубок [19, 43, 52, 60]. Рассматривалось также применение кластерных

пучков (в качестве мишеней) в физике высоких энергий в экспериментах по рассеянию протонов [45]. В работе [42] (см. также [46, 47]) обсуждалось применение кластеров в фемтохимии. Обзоры [53–59] посвящены проблемам, связанным с возбуждением кластерных пучков сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами и применением лазерного возбуждения кластеров для генерации рентгеновского излучения и нейтронов. В недавних обзорах [61–69] рассмотрены структура и свойства наноккапелек (кластеров) сверхтекучего гелия, а также спектроскопия молекул и кластеров, внедренных в капельки гелия [63–65, 68, 69]. В данной работе сделан обзор наиболее интересных и важных, с точки зрения автора, результатов исследований процессов, происходящих при столкновении высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью. Отметим сразу, что представленная работа ни в коей мере не претендует на исчерпывающий обзор результатов исследований по названной тематике. Рассмотреть и систематизировать в одной публикации все работы по этой проблеме практически уже невозможно, поскольку их число превышает несколько сотен и продолжает быстро увеличиваться.

В обзоре в основном анализируются процессы, происходящие при столкновении с твердой поверхностью кластеров, характеризующихся слабой ( $\cong 0,1-0,2$  эВ) ван-дер-ваальсовой или более сильной ( $\cong 0,3-0,6$  эВ) водородной связью. Однако мы остановимся также на процессах, происходящих при столкновении с поверхностью кластеров и кластерных ионов металлов и углерода, которые характеризуются довольно сильной ( $\cong 1-10$  эВ) связью. Все указанные выше кластеры сильно отличаются друг от друга по структуре, типу и силе связи, а также по физическим и химическим свойствам [1, 56]. В нашем случае их объединяет то, что в основе большинства рассматриваемых процессов лежит сильный нагрев кластеров при столкновении с поверхностью при энергии столкновения, которая значительно превышает энергию связи в кластерах. Согласно определению, которое дано кластерам в работе [1] (см. раздел 2.1), все указанные выше агрегаты относятся к кластерам.

При столкновении высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью происходит сильное возбуждение самих кластеров, а также материала поверхности в зоне столкновения. Возбуждение обусловлено передачей энергии поступательного движения кластера во внутренние степени свободы и атомам поверхности. В результате этого индуцируется целый ряд физико-химических процессов, которые протекают в экстремальных условиях. К таким процессам относятся ионизация атомов и молекул [188–197], эмиссия заряженных частиц [198–215], фрагментация кластеров [119, 120, 216–235], разрыв и образование химических связей [110–129], инициирование реакций с высокими энергетическими барьерами [121–129], генерация микроударной волны [118, 236, 237], синтез ядер [100–109], излучение света [238], напыление пленок [10, 130–166], формирование наноструктур со специфическими свойствами [149–168], бомбардировка поверхности [169–187]. Именно указанные процессы и рассматриваются в данном обзоре. Вместе с тем, в нем кратко обсуждаются также результаты исследований столкновений с твердой поверхностью кластерных пучков, характеризующихся умеренной (тепловой) энергией.

Результаты этих исследований представляют собой основу для изучения высокоэнергетических столкновений кластеров и кластерных ионов с поверхностью и помогают лучше понять процессы, протекающие при высокоэнергетических столкновениях.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 кратко рассмотрены методы получения кластеров и кластерных пучков. Среди них — агрегация газа, эрозия поверхности, распыление материалов мишеней, лазерная абляция, импульсные дуговые разряды, агрегация кластеров. Несколько более подробно изложены метод получения кластерных пучков при сверхзвуковом расширении газа из сопла и лазерный метод генерации металлических кластеров. Именно эти методы получения кластерных пучков наиболее часто применяются в настоящее время и использовались в большинстве рассмотренных в обзоре работ. В разделе 3 приведены и кратко проанализированы методы детектирования и исследования кластерных пучков. Это — масс-спектрометрический метод, метод индуцированной электронным ударом флуоресценции, методы дифракции электронов, рассеяния света и рассеяния частиц, а также лазерно-болометрический и пироэлектрический методы. Таким образом, разделы 2 и 3 дают представление о методах получения и исследования кластерных пучков и являются основой для чтения последующих разделов.

В разделе 4 дан обзор результатов исследований по взаимодействию кластерных пучков с поверхностью при умеренных (тепловых) энергиях столкновения. Рассмотрены результаты первых экспериментов по отражению кластерных пучков от твердой поверхности, в том числе по фокусировке кластерных пучков. Показано, что рассеяние кластеров от поверхности существенно отличается от рассеяния мономеров. Установлена роль скорости, размера кластеров и угла падения кластерного пучка на поверхность, а также температуры поверхности в процессе рассеяния кластеров. Показано, что имеет место ускорение кластеров при отражении от поверхности, которое объясняется эффектом отдачи за счет испарения. Отмечено сходство рассеяния кластеров от горячей поверхности с эффектом Лейденфроста (Leidenfrost). Рассмотрены результаты экспериментов по рассеянию ван-дер-ваальсовых кластеров от поверхности и предложенная для описания процесса рассеяния модель двойных столкновений. Приведены результаты исследований по испарению небольших фрагментов при рассеянии кластеров аргона от поверхности графита, и рассмотрена термокинетическая модель, предложенная для описания этого канала рассеяния. Анализируются результаты исследований по рассеянию больших фрагментов на тангенциальные углы и модель динамической зонной структуры, описывающая указанный канал рассеяния. Приведены результаты исследований диффузного рассеяния атомов при столкновении ван-дер-ваальсовых кластеров с поверхностью, а также экспериментов и модельных расчетов по ионизации кластеров воды при столкновении с твердой поверхностью.

В разделе 5, который является центральным в обзоре, обсуждаются результаты исследований процессов, которые индуцируются при столкновении высокоэнергетических кластерных пучков (в том числе пучков кластерных ионов) с твердой поверхностью. Приведены результаты экспериментальных исследований и модельных расчетов электронной эмиссии, фрагментации кластеров, диссо-

циации молекул и иницирования химических реакций с высокими энергетическими барьерами, в том числе реакции "горения воздуха". Рассмотрены результаты модельных расчетов по генерации микроударной волны в кластерах при столкновении с поверхностью при сверхзвуковых и гиперзвуковых скоростях, а также результаты экспериментов и модельных расчетов по синтезу ядер дейтерия и генерации нейтронов. Анализируются результаты исследований по излучению света в ближней ИК и видимой области спектра при столкновении кластеров, состоящих из разнородных атомов, с поверхностью. Приведены результаты по применению кластерных пучков для напыления пленок, получения новых материалов и обработки поверхности.

Раздел 6 посвящен процессу возбуждения кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами. Это краткое рассмотрение проведено с целью сравнения результатов по возбуждению кластеров при столкновении с поверхностью, представленных в разделе 5, с результатами по лазерному возбуждению кластеров. Показано, что имеется много общего в случаях возбуждения кластеров этими двумя способами, хотя существуют и значительные различия. Наконец, в заключительном разделе 7 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

## 2. Получение кластеров и кластерных пучков

### 2.1. Общие замечания и краткий обзор методов

Кластерами называются агрегаты, насчитывающие от нескольких единиц до нескольких миллионов атомов или молекул, которые удерживаются вместе различными типами связи с энергией этой связи в диапазоне от нескольких десятых электронвольта до нескольких электронвольт [1]. В настоящее время существует довольно много способов получения кластеров. Подробный обзор методов получения кластеров и кластерных пучков можно найти, например, в замечательной книге Паули [1], а также в обзорных статьях [24, 30, 56, 239–242]. Мы не ставим себе целью рассматривать подробно все существующие методы. Поэтому сделаем лишь некоторые общие замечания, упомянем основные из существующих методов и несколько более подробно рассмотрим метод получения кластерных пучков при газодинамическом расширении газа в сопловых источниках и лазерный метод генерации металлических кластеров.

В условиях термодинамического равновесия газ или пар всегда содержит определенную долю кластеров, в основном малого размера, преимущественно димеров. Доля кластеров большего размера экспоненциально уменьшается с ростом размера кластера, если энергия связи в кластере является монотонной функцией его размера. Наиболее простой способ получения кластерных пучков — эффузионные источники, поскольку в эффузионных молекулярных пучках термодинамическое равновесие газа не нарушается (если выполняется условие Кнудсена [24, 30]). Однако в таких пучках доля кластеров очень мала, и в них, в основном, содержатся лишь кластеры малого размера. Во многих же экспериментах требуются интенсивные кластерные пучки и кластеры большого размера. В результате были раз-

виты другие методы. Классификация существующих ныне методов получения кластерных пучков весьма условна, поскольку в ряде случаев используется комбинация нескольких способов. Тем не менее источники кластеров можно разделить на классы [1]. В основных методах получения кластеров используются сверхзвуковые газодинамические струи, агрегация газа, эрозия поверхности, распыление, лазерная абляция, импульсный дуговой разряд [1, 30, 56].

**Агрегация газа.** В этом методе твердый или жидкий материал испаряется в холодный газ, который находится либо в стационарном состоянии, либо в потоке. Атомы или молекулы охлаждаются за счет столкновений с холодным газом. В результате имеют место конденсация газа и образование кластеров [243]. Поэтому процесс образования кластеров аналогичен процессу формирования дыма, облаков или тумана в природе. Источники для агрегации газа часто называются "источниками дыма" [1]. Испарение конденсированного вещества может производиться либо в печах, либо в дуговом разряде, горящем в благородном газе. Последний метод был успешно применен для получения первых макроскопических количеств  $C_{60}$  [244]. Для указанной цели можно использовать также импульсные разряды.

В процессе агрегации обычно получают кластеры большого размера ( $N \leq 10000$ ). На размер получаемых кластеров влияют условия агрегации (время, давление газа, температура и скорость потока охлаждающего газа). В зависимости от указанных условий размер кластеров изменяется в довольно широких пределах. Интенсивности получаемых кластерных пучков существенно меньше таковых, получаемых в сверхзвуковых струях. Однако можно получить кластеры, характеризующиеся довольно низкой температурой ( $T < 100$  К). Из-за большого числа столкновений с охлаждающим газом поступательная скорость кластеров является весьма неоднородной, так что кластеры разной массы имеют разные распределения по скоростям.

**Эрозия поверхности.** В этом методе применяется удаление атомов или молекул от поверхности твердого тела или жидкости за счет соударения тяжелых ионов с поверхностью, воздействия интенсивного лазерного излучения (лазерная абляция), импульсного дугового разряда или электрического поля высокого напряжения.

**Распыление.** Метод основан на том, что тяжелые ионы, имеющие довольно большую энергию, соударяются с твердой мишенью. В качестве мишени используются твердый или замороженный газ либо жидкость. Высокоэнергетическое столкновение иона с поверхностью индуцирует выброс от поверхности атомов, молекул и кластеров [245] (см. также раздел 5.7). При этом обычно формируются кластеры небольшого размера, а их температура близка к температуре испарения материала мишени. Получаемые кластеры характеризуются довольно широким распределением по энергии (примерно до 10 эВ).

**Лазерная абляция.** В данном методе интенсивное излучение импульсного лазера фокусируется на мишень, что приводит к испарению нескольких атомных слоев материала мишени. Горячая плазма, образующаяся в лазерном фокусе, расширяется, и при этом формируются кластеры размером до нескольких сотен частиц [246]. Температура кластеров в зависимости от условий расширения примерно равна температуре источника.

Метод лазерной абляции легко можно комбинировать с методом агрегации газа. В результате можно улучшить повторяемость процесса формирования кластеров, увеличить размер получаемых кластеров и уменьшить температуру кластеров [247].

**Импульсные дуговые разряды.** В этом методе для испарения частиц с поверхности электрода используется (вместо лазерного излучения) импульсный дуговой разряд. В результате получают преимущественно ионизованные кластеры. В комбинации с методом агрегации газа можно получить интенсивные пучки кластеров.

Для получения кластеров используются также жидкометаллические ионные источники [1, 30, 56]. Они основаны на индуцированной электрическим полем эмиссии частиц из острия, смоченного жидким металлом. Острия обычно изготавливаются из тугоплавкого материала [248].

Отметим и другие методы получения кластеров — индуцированный лазером пиролиз, который успешно используется для получения кластеров тугоплавких материалов [249, 250], и диффузию атомов через фольгу [251] (см. также работу [1]).

**Агрегация кластеров.** Разработанный сравнительно недавно метод агрегации кластеров основан на том, что кластеры благородных газов конвертируются в кластеры металлов за счет процесса захвата атомов металла большими кластерами инертных газов [252]. Указанный метод в настоящее время успешно применяется для получения молекулярных или атомных кластеров внутри или на поверхности наноккапелек (кластеров) сверхтекучего гелия (см., например, работы [63–65, 68, 69] и приведенные в них ссылки). Процесс захвата атомов или молекул большими кластерами инертных газов (pick up technique [253]) успешно применяется также для получения и исследования смешанных кластеров (см., например, [254, 255]).

## 2.2. Получение кластерных пучков в сопловых источниках

В основе науки о кластерах лежат ранние исследования коллоидов, аэрозолей и туманов, датированные второй половиной XIX века [256–258] (см. также работу [40] и приведенные там ссылки). Начало интенсивным исследованиям с кластерами было положено в результате развития в середине XX века молекулярных и кластерных пучков [259, 260]. В 1956 году Бекер и Хенкес [261] обнаружили интенсивную конденсацию в сверхзвуковых струях, формирующихся при газодинамическом расширении газа через небольшие сопла. Хотя само явление конденсации газа в расширяющихся струях наблюдалось еще раньше [262], началом нового этапа в кластерной науке можно считать 1961 год, когда Бенгли [263] и Хенкес [264] независимо друг от друга наблюдали с помощью масс-спектрометра генерацию кластеров  $CO_2$  в газодинамических струях. Начиная с этого момента комбинация кластерных пучков и масс-спектрометров играет важную роль в исследовании кластеров.

В настоящее время однородная конденсация газа при расширении в процессе истечения из сопла является наиболее распространенным методом получения кластеров [1–3, 24, 28–30]. 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 газ ускоряется и охлаждается адиабатически. Когда газ за счет охлаждения становится пересыщенным, начинается рост кластеров. В результате в струе образуется смесь кластеров и газа (неконденсированных частиц).

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 кластеров диаметр отверстия сопла составляет от 5–10 до 200 мкм, давление — от 1 до 50–60 атм. В импульсных соплах диаметры отверстий составляют от 0,1 до 2 мм. В приближении идеального газа сопло с диаметром отверстия 50 мкм при  $T_0 \cong 300$  К и  $p_0 \cong 2$  атм обеспечивает поток газа, равный примерно  $4 \text{ атм см}^3 \text{ с}^{-1}$  ( $\cong 0,16 \text{ ммоль с}^{-1}$ ) [63]. Чтобы реализовать откачку такого потока газа, требуются диффузионные насосы, обеспечивающие скорость откачки около  $10000 \text{ л с}^{-1}$  для He ( $\cong 4000 \text{ л с}^{-1}$  для азота) при предельном рабочем давлении около  $3 \times 10^{-4}$  торр. Молекулярный (кластерный) пучок выделяется из расширяющейся струи с помощью скиммера, который располагается на расстоянии примерно 1–3 см от сопла. 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 0,5–2 мм.

Процесс конденсации газа и формирования кластеров в сопловых источниках довольно хорошо изучен (см., например, работы [265–268]). Хагена и Оберт [265] определили условия для начала кластеризации в газовых струях. Процесс формирования кластеров и их размеры зависят от условий расширения газа в струе [265, 267]. Для характеристики процесса формирования кластеров Хагена ввел [265, 267] безразмерный параметр (параметр Хагена), который дается выражением

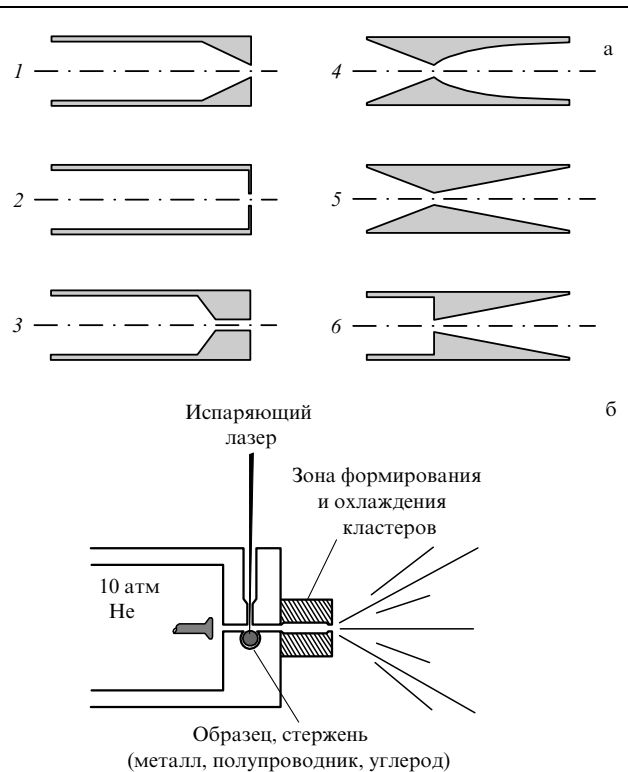
$$\Gamma^* = k \frac{(d \tan \alpha)^{0,85} p_0}{T_0^{2,29}}, \tag{2.1}$$

где  $d$  — диаметр отверстия сопла (в микронах),  $\alpha$  — угол, равный половине угла конуса расходящейся части сопла,  $p_0$  — давление над соплом (в миллибарах),  $T_0$  — температура газа до расширения и  $k$  — константа, которая зависит от типа газа ( $k \approx 2900$  для Kr, 1700 для Ar, 180 для Ne и 4 для He [269]). Результаты большого числа исследований показывают, что кластеризация газа начинается тогда, когда параметр  $\Gamma^*$  начинает превышать величину 300. Средний размер кластеров при этом увеличивается (грубо) пропорционально величине  $(\Gamma^*)^{2,0-2,5}$  [265, 270]. Результаты исследований показывают, что большие кластеры ( $N > 10^4$  атомов кластер $^{-1}$ ) формируются в условиях, когда  $\Gamma^* > 5 \times 10^4$  [269]. Этот параметр показывает также, что кластеризация идет более эффективно в случае тяжелых инертных газов, таких, как Kr и Ar, чем в случае Ne и He. Так, при диаметре отверстия сопла 1 мм давление газа над соплом около 1,5 атм является достаточным, чтобы при комнатной температуре в струе формировались кластеры криптона или аргона. А для того чтобы началась кластеризация гелия, необходимо давление больше 10 атм. Из соотношения (2.1) следует также, что формирование кластеров существенно зависит от угла расширяющейся части сопла (см. раздел 2.2.1). Увеличение

кластеризации за счет использования сверхзвуковых сопел подтверждено на примере многих газов [271]. Согласно результатам исследований для формирования больших кластеров наиболее подходящими являются Ar, Kr, Xe и N<sub>2</sub>.

**2.2.1. Влияние формы сопла.** Процесс формирования кластеров в сопловых источниках довольно сильно зависит от формы сопла. Эта зависимость частично исследовалась как экспериментально [265], так и численными расчетами, основанными на методе характеристик [272]. На рисунке 1 схематически показаны [1] различные типы сопел, которые исследовались. Короткие сходящиеся сопла 1 обычно используются для получения свободных струй. Сопла 2 и 3 имеют соответственно идеальную и капиллярную апертуры. Сопла с идеальной апертурой изготовить на практике очень сложно. Поэтому сопла типа 2 и 3, за исключением длинных капилляров, мало различаются между собой. Существенное отличие сопел 4–6 от сопел типа 1–3 состоит в том, что они имеют расширяющуюся часть, которая очень важна для получения кластеров. Сопло 4 является соплом типа Лавалья, 5 — сопло типа сходящегося-расходящегося сопла и 6 — типа расходящегося сопла.

Вероятность формирования кластеров в сопле типа 2 сравнима с таковой в сходящемся сопле 1, в то время как в капиллярном сопле 3 вероятность формирования кластеров значительно выше, поскольку увеличивается время нахождения частиц в области высокого давления вблизи выхода из сопла [273]. Сходящиеся-расходящиеся сопла типа 5, сопла Лавалья 4 и расходящиеся сопла 6 примерно одинаково влияют на процесс формирования кластеров. Это было показано еще в ранних эксперимен-



**Рис. 1.** (а) Формы сопел, применяемых для получения молекулярных и кластерных пучков [1]. (б) Импульсный источник для получения кластерных пучков металлов [290].

тах [265] и подтверждено более поздними исследованиями [274]. При одинаковых давлениях и диаметрах сопел более высокие интенсивности и большие размеры кластеров можно получить с расходящимися соплами типа 6. Это связано с тем, что частицы в потоке, ограниченном конусом, основную часть времени находятся в области расширения, испытывают больше столкновений и, следовательно, глубже охлаждаются. Наименьшая вероятность формирования кластеров характерна для сопел типа 1. Поэтому такие сопла обычно используются в тех случаях, когда формирование кластеров в пучке является нежелательным фактором [1, 30].

Чтобы сравнить образование кластеров в стандартных (звуковых) соплах 1 или в соплах типа тонкостенной апертуры 2 с образованием кластеров в сходящихся-расходящихся соплах 5 или расходящихся соплах 6, при расчете диаметра сопла необходимо учитывать параметр подобия  $\Gamma^*$  [266]. Это можно сделать путем введения "эквивалентного" диаметра отверстия для расходящихся сопел. При одинаковых условиях торможения сопло с "эквивалентным" диаметром будет давать поток с такими же характеристиками, как и звуковое сопло 1. Эквивалентный диаметр отверстия сопла дается выражением

$$d_{\text{eq}} = \frac{c(\gamma)d}{\tan \alpha}, \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  — угол, равный половине угла расходящейся части конуса сопла. Константа  $c$  зависит от параметра  $\gamma = c_p/c_v$  — отношения удельных теплоемкостей расширяющегося газа. Она имеет разные значения в случаях осесимметричного и планарного расширения газа. В таблице 1 приведено несколько численных значений константы  $c$  для осесимметричного расширения. Например, при угле  $\alpha = 5^\circ$  эквивалентный диаметр отверстия сопла в 8,4 раза больше диаметра отверстия звукового сопла (для  $\gamma = 5/3$ ). Следовательно, звуковое сопло, снабженное конусом, обеспечивает на оси струи такой же поток, какой обеспечивает сопло без конуса, в условиях, когда полный расход газа примерно в 70 раз меньше (поскольку граничные эффекты пренебрежимо малы).

Таблица 1. Значения константы  $c(\gamma)$  для осесимметричного расширения [1]

$\gamma$	5/3	7/5	9/7
$c$	0,736	0,866	0,986

**2.2.2. Влияние газов-носителей.** Вероятность формирования кластеров в сверхзвуковых струях можно увеличить за счет разбавления исследуемых частиц в инертном газе-носителе. Роль атомов газа-носителя состоит, главным образом, в том, чтобы охлаждать растущие кластеры и отводить теплоту конденсации. Таким образом, они стабилизируют кластеры от испарения. В случае недостаточного охлаждения кластеры стабилизируются за счет испарения одной или нескольких частиц. Такое же влияние газ-носитель оказывает и в случае формирования молекулярных кластеров [275].

Существует оптимальное значение парциального давления газа-носителя. При малых парциальных давлениях скорость столкновений между составляющими кластер частицами и атомами газа-носителя недоста-

точно для эффективного охлаждения кластеров. При высоких же парциальных давлениях газа-носителя скорость столкновений между составляющими кластер частицами уменьшается и это компенсирует эффект охлаждения кластеров.

Если энергия взаимодействия между кластерными частицами не сильно отличается от энергии взаимодействия между кластерными частицами и атомами газа-носителя, возможно формирование смешанных кластеров [276, 277]. Следует отметить также, что на формирование кластеров влияет и масса атомов газа-носителя. Тяжелый газ расширяется медленнее, и поэтому имеется больше времени для процесса агрегации. В результате это приводит к образованию кластеров большего размера (см., например, [30, 278]).

### 2.3. Лазерный метод получения металлических кластеров

Рассмотрим теперь лазерный метод получения атомных и кластерных пучков металлов [279–291], который используется также для получения кластеров полупроводниковых материалов [290, 292], углерода, в том числе фуллеренов [49, 285, 287, 293], и кластерных и атомных пучков других тугоплавких элементов [281, 292, 294], включая и пучки бинарных кластеров, например  $(\text{Si}_x\text{C}_{1-x})_N$  [294]. Отметим, что этот метод и физические процессы, лежащие в его основе, довольно подробно проанализированы в обзоре Б.М. Смирнова [56]. Поэтому мы лишь кратко рассмотрим основы этого метода и роль наиболее важных элементов источника кластерного пучка. Существует несколько вариантов импульсных лазерных источников для получения атомных и кластерных пучков металлов и других тугоплавких материалов. В основе всех их лежит лазерное испарение материала, из которого получают атомные или кластерные пучки. Образец этого материала располагается вблизи канала сопла. Так что образующиеся за счет лазерного испарения атомы захватываются газом-носителем и охлаждаются в процессе газодинамического расширения, формируя кластеры.

Источник для получения сверхзвуковых кластерных пучков металлов, основанный на испарении вещества под действием лазера, был впервые разработан Смолли с сотрудниками [279–282]. В начальном варианте он выглядел довольно просто [282]. Со временем источник претерпел несколько модификаций, учитывающих форму используемого для испарения материала образца и условия для кластеризации атомов [49, 286, 287, 290]. На рисунке 16 показано поперечное сечение импульсного источника кластерного пучка. В этом источнике излучение от импульсного лазера высокой интенсивности фокусируется на стержень из исследуемого вещества и небольшое количество этого вещества испаряется в поток инертного газа-носителя (обычно гелия), в котором пары металла охлаждаются и конденсируются в кластеры. Образовавшаяся таким образом смесь затем расширяется в вакуум. При этом область нагрева ограничивается небольшим участком мишени, так что ни теплозащиты, ни охлаждения не требуется. Кроме того, поскольку газ подается короткими импульсами, для откачки вакуумной камеры подходит насос умеренной производительности. Из-за простоты и универсальности такого источника, а также потому, что в нем можно получать даже кластеры большинства тугоплавких ма-

териалов, он используется во многих лабораториях лишь с небольшими изменениями.

В таком источнике поток инертного газа-носителя направляется через узкий канал (обычно диаметром 1–1,5 мм). Давление газа в источнике (перед клапаном) составляет до 10 атм, а в канале может достигать 1 атм. Перпендикулярно этому каналу просверлено отверстие, которое позволяет направлять на мишень-стержень излучение лазера. Для испарения образца используется излучение либо эксимерного лазера [285, 290], либо второй гармоники Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм) [283, 284, 287, 292, 294]. Энергия в импульсе обычно составляет 30–50 мДж, длительность импульса — 5–50 нс. Отметим, что в работе [291] была продемонстрирована высокая эффективность для испарения металлических образцов (Fe, Co, Ni) излучения Ti-сапфирового лазера (длина волны 790 нм) с длительностью импульса около 3 мкс и энергией 250 мДж. Лазерный импульс испаряет небольшое количество вещества, которое выбрасывается в виде плазмы. Облако выбрасываемого вещества имеет такие характеристики: скорость частиц порядка  $10^6$  см  $s^{-1}$ , температура  $T \cong 10^4$  К, плотность  $10^{18}–10^{19}$  см $^{-3}$  [295]. Хотя значительная часть энергии частиц в облаке передается стенкам канала за счет теплопроводности через инертный газ, довольно большая часть энергии остается в газе, создавая относительно горячий пучок с высокой средней скоростью частиц. Лучшая теплоизоляция обычно достигается при использовании длинного канала (2–3 см) или при введении приставки большего диаметра перед расширением [296, 297] (см. ниже этот раздел).

Одним из наиболее критичных параметров источника с лазерным испарением образца является канал, который соединяет источник кластерного пучка с областью сверхзвукового расширения (рис. 1б). Роль этого канала заключается в том, чтобы формируемая лазерным импульсом плазма могла внутри него рекомбинировать, горячие атомы термализоваться и объединяться в кластеры, а выделяемая в процессе образования кластеров энергия могла диссипировать за счет столкновений с газом-носителем. Ввиду большой роли в процессе получения кластеров формы и размеров указанного канала в экспериментах были изучены разные модификации сопла [290].

Установлено, что наиболее эффективна конструкция, имеющая дополнительную зону для формирования и охлаждения кластеров [49, 286, 290] (рис. 1б). Ее часто называют интегрирующей чашей [49]. Длина этой зоны составляет примерно 1,5 см, диаметр — около 0,4 см, а диаметр отверстия звукового сопла — 0,1–0,25 см. Приставка с интегрирующей чашей обычно прикрепляется к выходной части стандартного импульсного сопла. Она обеспечивает следующие преимущества при генерации кластеров. Во-первых, в ней происходит смешивание той части потока гелия, которая содержит горячую плазму, с холодным гелием, который попал в эту область из передней, не содержащей горячие атомы части потока. Таким образом, здесь имеет место понижение температура газа-носителя, содержащего атомы металла. Во-вторых, интервал времени  $\sim 100$  мкс, в течение которого в этой зоне находятся атомы металла и газа-носителя (протяженность этого интервала определяется диаметром выходной части сопла), обеспечивает время, необходимое для эффективной кластеризации атомов и столкновений атомов и кластеров с буферным

газом. За счет этих столкновений кластеры охлаждаются примерно до комнатной температуры. И в-третьих, что, пожалуй, наиболее важно, объем газа с кластерами, содержащийся в этой зоне, расширяется каждый раз примерно за один и тот же определенный промежуток времени (100–200 мкс). Это позволяет довольно эффективно стабилизировать амплитуду импульса потока. Флуктуации интенсивности, которые возникают из-за небольших изменений скорости сверхзвукового потока от импульса к импульсу, при этом существенно уменьшаются [290].

Рассмотрим теперь более подробно работу такого источника кластеров (рис. 1б). При включении клапана сопла импульсный поток газа, проходя через канал диаметром 1–1,5 мм за время чуть меньше 1 мс, обтекает образец. В некоторый момент времени, обычно приходящийся на середину импульса газового потока, подается импульс испаряющего лазера. Луч лазера фокусируется на образец. Испаряющиеся от образца частички увлекаются потоком газа. Чтобы предотвратить образование на поверхности образца глубоких кратеров и обеспечить примерно одинаковые условия для абляции вещества в каждом импульсе, образец вращается и перемещается в пространстве. Отметим, что в ряде экспериментов по получению и исследованию фуллеренов (см., например, [49, 286, 292, 293]) образец имел форму диска, который вращался вокруг центральной оси. Многофотонная ионизация и последующий нагрев образующейся при этом плазмы ограничивают количество материала, испаряемого за один лазерный импульс. При большой энергии лазерного импульса может происходить пробой в образовавшейся плазме [56]. Поэтому необходимо использовать лазерное излучение умеренной энергии. Степень кластеризации может варьироваться путем изменения давления газа, момента включения лазерного импульса относительно середины газового импульса, а также длины и геометрии канала в направлении вниз по потоку от точки испарения и наличия интегрирующей чаши.

При сверхзвуковом расширении газа на выходе из сопла в вакуумную камеру процесс кластеризации может продолжиться. Температура частиц газа в струе падает от величины, незначительно превышающей комнатную температуру, до нескольких градусов Кельвина. По мере того как газ расширяется, столкновения между частицами в струе практически прекращаются. При этом формируется узкое, остро направленное распределение частиц по скоростям. Из образующейся струи холодных кластеров с помощью скиммеров выделяется молекулярный (кластерный) пучок, который затем анализируется с помощью масс-спектрометра.

### 3. Методы детектирования и исследования кластерных пучков

Все рассмотренные выше методы позволяют получать распределения кластеров по размерам, а не кластеры определенного размера. Это связано с сугубо статистическим характером процесса формирования кластеров [1]. В экспериментах же, а также в теоретических расчетах чаще всего необходимы кластеры определенного размера. Поэтому разработка методов диагностики кластерных пучков и методов селекции кластеров по размерам является весьма актуальной задачей. По крайней

мере, средний размер кластеров в пучке и само распределение кластеров по размерам должны быть известны. Проблема выделения кластеров определенного размера из пучка в общем случае до сих пор не решена, хотя существует довольно много методов для этой цели. Наиболее распространенные из них мы обсудим в разделе 3.5. Теперь же мы рассмотрим наиболее распространенные методы диагностики кластерных пучков.

### 3.1. Масс-спектрометрический метод

Первая информация о распределении кластеров по размерам в сверхзвуковом пучке была получена с помощью масс-спектрометрических исследований [263, 264, 298–302]. Этот метод является наиболее прямым, хотя и не лишен недостатков. Кластерный пучок проходит через ионный источник, где кластеры ионизируются либо электронным ударом, либо фотонами [1]. Массовый анализ продуктов ионизации позволяет получить распределение кластерных ионов, произведенных в ионном источнике. Однако ионизация — довольно сложный процесс. Происходит ионизация не только материнского кластера. Имеет место эффективная фрагментация кластеров, зависящая от энергии, вложенной в кластер. В результате в масс-спектре наблюдаются не только пики, соответствующие материнскому кластеру, но и пики, соответствующие фрагментам. Последние могут накладываться на материнские пики кластеров меньшего размера. Поэтому измеренное с помощью масс-спектрометра распределение кластеров по размерам может существенно отличаться от распределения нейтральных кластеров в пучке.

Две причины ответственны за фрагментацию кластеров в пучке [1] — структурная релаксация и избыток энергии, переданной кластеру в процессе ионизации. Структурная релаксация имеет место тогда, когда геометрическая структура данного кластера в его основном состоянии сильно отличается от геометрической конфигурации соответствующего кластерного иона. В этом случае кластерный ион будет формироваться с избытком колебательной энергии, которая может превосходить энергию связи кластерного иона и тем самым приводить к его фрагментации. Этот механизм играет существенную роль при фрагментации кластеров микронного размера и не зависит от способа ионизации.

С увеличением размеров кластеров наблюдается растущая локализация структурных изменений. Например, в кластерах инертных газов заряд локализуется на ионе димера, и энергия его формирования (около 1 эВ) высвобождается в оставшейся части кластера через колебательную релаксацию, приводя к отрыву одного или нескольких атомов от кластера [303]. В случае молекулярных кластеров заряд первоначально локализован в отдельной молекуле кластера. В зависимости от энергии, связанной со структурными изменениями кластера, возможны гомолитическая фрагментация ( $M_N^+ \rightarrow M_{N-1}^+ + M$ ) или ионно-молекулярные реакции. Для кластеров атомов металла, которые имеют полностью делокализованные электроны проводимости и мало определенную геометрию, структурные изменения при ионизации обычно незначительны. Поэтому фрагментация кластеров при ионизации незначительна. Это справедливо также для кластеров благородных газов микронного размера, допированных ароматическими молекулами.

Фрагментация больших кластеров, для которых испарение небольшого числа составляющих его атомов не является существенным на практике, определяется избытком энергии, вложенной в кластер в процессе ионизации. Чтобы фрагментация была незначительной, избыток энергии должен быть как можно меньше. Однако это трудно реализовать при ионизации кластеров электронным ударом, поскольку при малых ускоряющих напряжениях эффекты пространственного заряда позволяют получать электронные пучки только высокой интенсивности. Соответственно, имеет место сильная фрагментация кластеров. Однако при ионизации кластеров лазером за счет подбора длины волны излучения можно работать вблизи порога ионизации. В этом случае измеренное распределение кластеров по размерам соответствует (для больших кластеров) распределению в нейтральном пучке. При этом необходимо, чтобы мощность излучения была низкой, поскольку в противном случае интенсивная фрагментация может происходить за счет многофотонных процессов или последовательного поглощения нескольких фотонов.

### 3.2. Метод индуцированной электронным пучком флуоресценции

В этом методе, который часто называют методом EBIF (Electron Beam Induced Fluorescence) [304, 305], молекулы или атомы кластера возбуждаются в высокие электронные состояния электронным ударом. Вслед за этим возбужденные частицы флуоресцируют в нижние электронные состояния. При энергиях электронов свыше 1 кэВ поперечное сечение для дипольного взаимодействия становится много больше сечения для мультиплетных взаимодействий и поэтому начинают доминировать дипольно разрешенные переходы. Информацию о начальном распределении молекул по квантовым состояниям можно получить из спектра флуоресценции, если известны вероятности переходов в возбужденные состояния и вероятности переходов в нижние состояния. Метод индуцированной электронным пучком флуоресценции существенно отличается от метода индуцированной лазером флуоресценции (LIF — Laser Induced Fluorescence) [306–309] тем, что первоначальное возбуждение не является селективным по длине волны. Это существенно усложняет интерпретацию спектра флуоресценции, поскольку существует несколько каналов возбуждения молекулы в определенное квантовое состояние. Тем не менее этот метод успешно применяется в исследованиях молекулярными и кластерными пучками (см., например, [304, 305, 310]).

### 3.3. Дифракция электронов

В методе дифракции электронов требуются хорошо коллимированные электронные пучки (диаметром около 100 мкм в плоскости рассеяния) с энергией порядка 50 кэВ и током электронов в несколько микроампер [1]. Электроны, которые пересекают кластерный пучок под прямыми углами, дают дифракционную картину, которая записывается на фотопленку. В простейшем случае рассеяния электронов от отдельного атома амплитуда рассеянного сигнала дается (см., например, [311]) выражением

$$A_s = A_0 \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} [Z - F(q)], \quad (3.1)$$



где  $m$  и  $e$  — масса покоя и заряд электрона соответственно;  $A_0$  — амплитуда падающей волны;  $\hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка;  $Z$  — заряд ядра и  $F(q)$  — формфактор электронной плотности, который описывает экранировку ядра электронным облаком атома. Величину  $q$  можно выразить через угол рассеяния:

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \tag{3.2}$$

где  $k = 2\pi/\lambda$  — волновое число и  $\lambda$  — длина волны де Бройля электрона. Благодаря фактору  $1/q^4$  дифференциальное сечение поглощения

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{4m^2e^2}{\hbar^4q^4} [Z - F(q)]^2 \tag{3.3}$$

является монотонно и быстро спадающей функцией угла рассеяния.

В случае, когда электроны рассеиваются от большого числа атомов (где плотность атомов равна  $n$ , а объем рассеяния —  $V$ ), дифференциальное сечение рассеяния (3.3) должно быть просто умножено на величину  $nV$  при условии, что отдельные процессы рассеяния накладываются некогерентным образом [1]. Это условие обычно выполняется, поскольку плотность атомов не слишком велика, или, более точно, поскольку среднее расстояние между атомами обычно больше их диаметра.

С другой стороны, дифракционная картина от больших кластеров ( $N \geq 1000$ ) состоит из двух компонентов [1]. Один обусловлен рассеянием электронов атомами кластера, как описано выше, и в нем не проявляется интерференционная структура. Другой компонент возникает за счет характеристических расстояний периодической кристаллической структуры. В нем отчетливо проявляется интерференционная структура, которая связана с брэгговскими кристаллическими плоскостями. Ситуация очень похожа с дифракцией электронов от порошка мелких, случайным образом ориентированных кристалликов. Чтобы оценить интерференционную структуру, можно применить хорошо известный кристаллографический метод [312]. По положению интерференционных колец можно определить структуру кристалла и параметры решетки, в то время как ширина интерференционного максимума связана с размером кластера. Наконец, степень затухания кристаллографических линий по отношению к углу дифракции связана со средним расстоянием между атомами и, таким образом, дает информацию о температуре кластера [313–316]. В случае кластеров промежуточного размера амплитуда рассеяния является суперпозицией вкладов различных атомов кластера. Поэтому наблюдаемую дифракционную картину довольно трудно анализировать. Тем не менее при исследовании процесса формирования кластеров в сверхзвуковых расширяющихся струях два рассмотренных выше предельных случая легко можно различить [313–321].

### 3.4. Рассеяние света

Рэлеевское рассеяние света уже давно используется для определения среднего радиуса кластеров размерами несколько десятков ангстрем [322]. В основе метода лежит теория Ми для рассеяния электромагнитных волн. Для излучения (с длиной волны  $\lambda$ ) от однородных, сферической формы частиц (радиуса  $R$ ), имеющих коэф-

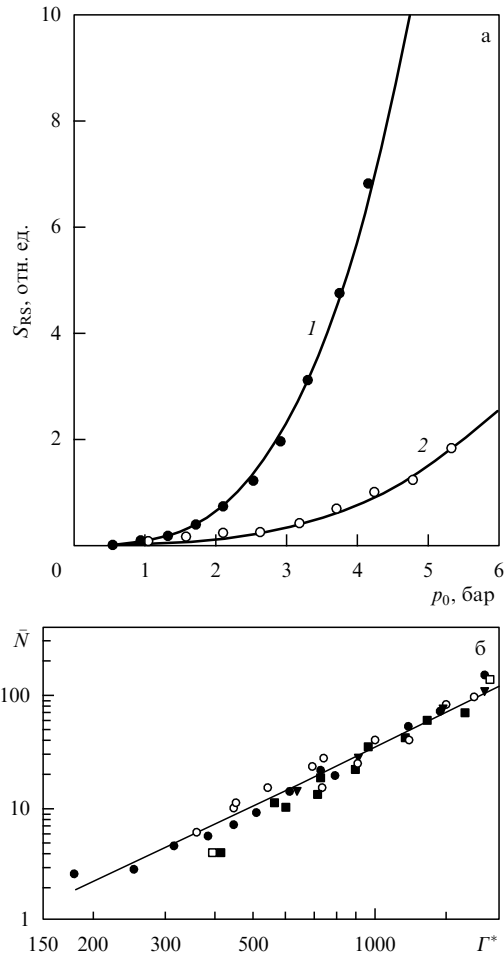


Рис. 2. (а) Зависимости интенсивности сигнала рэлеевского рассеяния света от давления газа над соплом для пучков Хе (1) и Кг (2) [58, 326]. Сплошными линиями показаны степенные зависимости (см. соотношение (3.6)). (б) Результаты измерений среднего размера кластеров в зависимости от параметра подобия  $\Gamma^*$ : ● — Хе<sub>N</sub>, ■ — Аг<sub>N</sub>, □ — Кг<sub>N</sub> [328], ○ — Аг<sub>N</sub> [329], ▼ — Аг<sub>N</sub> [28]. (Из работы [1].)

фициент преломления  $n$  и магнитную восприимчивость  $\mu = 1$ , в пределе

$$\frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1 \quad \text{и} \quad n \frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1, \tag{3.4}$$

теория Ми дает [1] не зависящее от угла дифференциальное сечение рассеяния [323, 324]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8}{3} \left( \frac{2\pi R}{\lambda} \right)^4 \pi R^2 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2, \tag{3.5}$$

которое должно быть усреднено по функции распределения кластеров по размерам. Отметим, что в условиях (3.4) рэлеевское рассеяние является довольно слабым. Дифференциальное сечение рассеяния становится зависящим от угла, когда радиус кластеров сравним с длиной волны излучения.

Рассеяние Рэля довольно часто используется для исследования начала процесса конденсации и формирования кластеров в расширяющихся струях [58, 325–327]. В качестве примера на рис. 2а показаны полученные в работах [58, 326] зависимости интенсивности рассеянного света от давления газа над соплом для пучков Хе и

Кг при их расширении в импульсной газодинамической струе. В экспериментах излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера фокусировалось в область расширения газа на расстоянии, равном шести диаметрам сопла. Энергия и длительность импульса лазера составляли соответственно 100 мкДж и 10 нс, длина волны — 532 нм. Рассеянный на угол  $90^\circ$  свет детектировался с помощью фотоумножителя, перед которым устанавливался узкополосный фильтр. Струя формировалась с помощью сходящегося-расходящегося сопла с диаметром отверстия  $d = 500$  мкм и углом  $\alpha = 45^\circ$ . Температура газа над соплом составляла  $T_0 = 295$  К.

Приведенные результаты показывают, что кластеры измеряемой величины начинают формироваться при давлении около 1000 мбар в случае ксенона и около 2000 мбар в случае криптона. Это соответствует величине параметра подобия  $\Gamma^* \approx 2400$  (см. соотношение (2.1)). Кроме того, результаты показывают, что зависимость интенсивности рассеянного света от давления газа над соплом имеет степенной вид:

$$S_{RS} \propto p_0^k. \quad (3.6)$$

Величина показателя степени  $k$  составляет около 3 ( $k = 3,3$  для ксенона и  $k = 3,2$  для криптона). Это хорошо согласуется с простыми аргументами о рассеянии сферических кластеров [1]. На основе результатов измерений и с учетом соотношения (3.6) размер кластера может быть представлен [1] в виде

$$N \propto p_0^{k-1} \propto (\Gamma^*)^{k-1}. \quad (3.7)$$

С полученным экспериментальным значением параметра  $k$  ( $k \approx 3$ ) соотношение (3.7) очень хорошо согласуется с результатами других экспериментов [267, 269]. Отметим, что методом рэлеевского рассеяния определяется лишь относительный размер кластеров в функции давления газа над соплом или, в общем случае, в функции параметра подобия  $\Gamma^*$ . Для определения абсолютной величины размера кластеров результаты по рассеянию необходимо сравнивать с результатами определения размеров кластеров другими методами. Можно, например, использовать зависимость среднего размера кластеров от параметра подобия [1, 28, 328, 329] (рис. 26).

### 3.5. Рассеяние частиц

Рассеяние кластерного пучка, распространяющегося через камеру, содержащую газ, можно использовать для нахождения среднего размера кластеров. Если же вместо камеры с газом для рассеяния кластерного пучка использовать атомный или молекулярный пучок, который пересекает кластерный пучок, то можно определить как средний размер кластеров, так и распределение кластеров по размерам (в случае больших кластеров). В случае микрокластеров за счет рассеяния можно даже производить селекцию кластеров по размерам. С помощью метода рассеяния на газе можно изучать разные параметры кластерных пучков. Ниже мы кратко рассмотрим методы измерения интегрального поперечного сечения кластеров и распределения кластеров по размерам.

**3.5.1. Измерение интегрального сечения поглощения.** Эффективное интегральное сечение рассеяния  $\sigma_{\text{eff}}$  определяется по результатам измерения ослабления кластер-

ного пучка в камере рассеяния согласно закону Беера

$$I = I_0 \exp(-nL\sigma_{\text{eff}}), \quad (3.8)$$

где  $I_0$  и  $I$  — соответственно интенсивности исходного и рассеянного пучков,  $n$  — плотность числа частиц в камере рассеяния и  $L$  — длина камеры рассеяния. Если ввести полное сечение поглощения  $\sigma_{\text{tot}}$ , которое не зависит от относительной скорости рассеивающихся частиц, то эффективное поперечное сечение записывается в виде

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{tot}} \text{Fa}_0(\infty, x), \quad (3.9)$$

$x = v_{\text{cl}}/v_w$  — отношение скорости кластеров к наиболее вероятной скорости частиц газа-мишени (рассеивающего газа),  $\text{Fa}_0(\infty, x)$  — функция, которая учитывает усреднение по максвелловскому распределению по скоростям в газе-мишени [1]. Таким образом, полное поперечное сечение дается соотношением

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{1}{nL \text{Fa}_0(\infty, x)} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (3.10)$$

Если принять, что кластер имеет форму твердого шарика, то его геометрическое сечение можно представить в виде

$$\sigma_g = \pi R_N^2 = \pi R_1^2 N^{2/3}, \quad \text{где} \quad R_1 = \left(\frac{3m_0}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (3.11)$$

— эффективный радиус атома внутри кластера,  $m_0$  — масса частиц, из которых состоит кластер,  $\rho$  — плотность макроскопической жидкой или твердой фазы. Принимая, что  $\sigma_g = \sigma_{\text{tot}}$ , можно определить размер кластера

$$N = \left(\frac{\ln(I_0/I)}{nL \text{Fa}_0(\infty, x) \pi R_1^2}\right)^{3/2}. \quad (3.12)$$

В случае  $N = \bar{N}$  мы получим простую оценку среднего размера кластеров в исследуемом пучке. Более точно, полное поперечное сечение содержит согласно соотношению (3.9) функцию нормировки из-за зависящей от размера эффективности детектирования кластеров, которую можно учесть, если распределение кластеров по размерам в пучке и зависимость вероятности детектирования от размера кластера известны [330, 331].

### 3.5.2. Определение распределения кластеров по размерам.

Распределение кластеров по размерам можно получить методом отклонения кластерного пучка пересекающим его атомным или молекулярным пучком [1, 330, 331]. Пусть монохроматический молекулярный пучок пересекает кластерный пучок под углом  $\alpha$ . Для кластера массы  $M = Nm_0$ , имеющего скорость  $v_{\text{cl}}$ , который сталкивается с частицей массы  $m$ , имеющей скорость  $v$ , при  $Nm_0 \gg m$ , малых углах отклонения  $\theta$  и полной передаче момента угол отклонения описывается выражением

$$\theta = \frac{mv}{Nm_0 v_{\text{cl}}} \sin \alpha. \quad (3.13)$$

Тогда размер кластера в функции угла отклонения будет определяться формулой

$$N(\theta) = \frac{mv}{m_0 v_{\text{cl}}} \frac{1}{\theta} \sin \alpha, \quad (3.14)$$

что приводит к следующему преобразованию измеренного углового распределения  $I(\theta)$  в распределение кластеров по размерам:

$$f(N) dN \propto I(\theta) \theta^2 d\theta. \quad (3.15)$$

Учитывая, что вероятность рассеяния кластеров пропорциональна их поперечному сечению ( $N^{2/3}$ ) и что вероятность детектирования кластеров также пропорциональна их поперечному сечению, трансформация измеренного распределения кластеров по углу в распределение по размерам окончательно принимает [1, 330, 331] вид

$$f(N) dN \propto \theta^{10/3} I(\theta) d\theta. \quad (3.16)$$

Этот метод был успешно применен в работах [330, 331] для определения распределения нанокაпелек (кластеров) сверхтекучего гелия по размерам в пучке. Исследовались кластеры со средним размером в диапазоне от  $\bar{N} \cong 1000$  до  $\bar{N} \cong 20000$ . Установлено, что распределение кластеров гелия по размерам описывается лог-нормальным распределением [1, 330, 331]. Это распределение имеет форму гауссиана в системе координат, в которой ось абсцисс является логарифмической. Отметим здесь, что недавно в работах [332, 333] рассеяние пучка кластеров (нанокაпелек) сверхтекучего гелия на пересекающем его атомном пучке было предложено использовать для лазерной селекции молекул, внедренных в капельки, по изотопному (компонентному) составу. В конце этого раздела отметим также, что метод рассеяния кластерного пучка на пересекающем его молекулярном пучке успешно применяется для селекции (отклонения на разные углы) небольших кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров) [1, 30, 31, 35, 36].

### 3.6. Лазерно-болометрический и пирозлектрический методы

Довольно распространенным методом исследования с кластерными, а также молекулярными пучками является лазерно-болометрический [334, 335]. Он успешно применяется для исследования ван-дер-ваальсовых комплексов [26, 31, 33, 63, 65, 69]. В этом методе молекулы или кластеры в пучке возбуждаются лазерным излучением, а болометром измеряется энергия частиц пучка. Отметим, что при возбуждении молекул в пучке болометром детектируется увеличение энергии молекулярного пучка, связанное с поглощением молекулами энергии из лазерного излучения. В случае же кластерных пучков болометром чаще всего детектируется уменьшение энергии пучка. Это связано с тем, что поглощение лазерного излучения, как правило, приводит к диссоциации кластеров и к последующему разлету образующихся фрагментов из пучка [26, 31, 33]. Происходит обеднение (истощение) пучка. В результате полная энергия, доставляемая на болометр, уменьшается. Этот метод успешно используется в последнее время в экспериментах по спектроскопии молекул и кластеров внутри нанокაпелек сверхтекучего гелия (см. работы [63, 65, 69] и приведенные там ссылки).

Для детектирования молекулярных и кластерных пучков довольно часто применяется также пирозлектрический метод [336–338], который по своей сути очень близок болометрическому методу. Использование неохлаждаемых пирозлектрических приемников на основе

поликристаллической органической пленки [337, 339], характеризующихся довольно хорошим временным разрешением (около 3–5 мкс), позволяет изучать время-пролетные спектры молекулярных и кластерных пучков, а также измерять внутреннюю энергию молекул в пучке [336, 337]. Методы детектирования молекулярных пучков с помощью неохлаждаемых пирозлектрических приемников довольно подробно описаны в недавних работах [340, 341].

## 4. Столкновение кластеров с поверхностью при умеренных энергиях

### 4.1. Ранние эксперименты.

#### Отражение ван-дер-ваальсовых кластеров от твердой поверхности.

##### Роль температуры поверхности

Исследования по взаимодействию кластерных пучков с твердой поверхностью берут свое начало от работ Беккера и др. [342, 343]. В экспериментах с кластерами азота, которые падали на полированную подложку из нержавеющей стали, авторы обнаружили, что нормальная компонента скорости кластеров, рассеянных от поверхности, практически равна нулю, в то время как тангенциальная компонента остается почти неизменной. Таким образом, при углах падения 60–70° по отношению к нормали к поверхности отраженный кластерный пучок концентрировался в очень узкий пучок при угле отражения около 88°. Увеличение плотности потока отраженных частиц по сравнению с таковой падающих частиц указывало на возможность коллимации кластерных пучков с помощью подходящей формы отражателей.

В рассматриваемой работе было установлено также, что угол отражения увеличивается с ростом размера кластера. Это открывало возможность получения кластеров разного размера путем экранирования разных угловых секций в отраженном пучке [342]. Дальнейшие работы были выполнены в этом направлении, включая рассеяние кластеров гелия [343] и водорода [344, 345]. Основное внимание в указанных работах уделялось изучению влияния на эффект отражения кластеров температуры поверхности в диапазоне до 300 К. Путем прямого измерения размеров кластеров была подтверждена селективность по массам процесса рассеяния. Полученные результаты хорошо описывались простой моделью, согласно которой нормальная компонента скорости кластера изменяется благодаря отражению молекул от той части кластера, которая касается поверхности. Эти результаты были получены для кластеров со средним размером  $\bar{N} \cong 10^5$ . Несколько позднее такие же результаты были получены с кластерами со средним размером  $\bar{N} \cong 10^6$  при их рассеянии от поверхности при комнатной температуре.

Результаты измерений размеров, скорости и углового распределения отраженных кластеров, а также нормального момента и энергии обмена между кластером и поверхностью позволили сделать вывод о том, что нормальный момент отраженных кластеров пренебрежимо мал по сравнению с таковым в падающем пучке даже в случае нормального падения кластерного пучка на поверхность. Уменьшение размеров кластеров с уменьшением угла отражения частично вызвано испа-

рением за счет энергии, переданной от поверхности к кластеру [346].

Взаимодействие кластерных пучков с твердой поверхностью довольно детально изучено в работе [347]. В ней исследовалось отражение кластеров гелия, водорода и азота от полированной пластинки, изготовленной из нержавеющей стали, при температурах от 80 до 550 К. Падающие на поверхность кластеры содержали в среднем  $N \cong 1,5 \times 10^5$  атомов гелия или молекул водорода или азота. С помощью времяпролетного масс-спектрометра исследовались угловые распределения, средние размеры, скорости и интенсивности падающих и отраженных кластерных пучков. В работе предложена также полумпирическая модель, которая довольно хорошо описывает температурную зависимость угла отражения при высокотемпературном режиме рассеяния кластеров.

Авторы обнаружили сходство между зависимостью отражения кластеров от температуры поверхности и зависимостью от падающей энергии рассеяния одноатомных газов от металлической поверхности. Для последнего случая, как хорошо установлено [348, 349], существуют, по крайней мере, два режима рассеяния — режим термического рассеяния и режим структурного рассеяния. Режим термического рассеяния, который имеет место при малых энергиях падающих атомов, определяется термическими скоростями атомов поверхности. Режим структурного или гипертермического рассеяния доминирует при больших энергиях падающих атомов и обусловлен шероховатостью поверхности. Рассеяние на углы, меньшие угла падения, наблюдается в режиме термического рассеяния, в то время как в переходной области и в режиме структурного рассеяния наблюдается рассеяние на углы, большие угла падения.

В экспериментах установлено [347], что при высокотемпературном режиме отражения кластеры теряют массу, но скорость их увеличивается благодаря взаимодействию с отражающей поверхностью. Это находится в противоречии с обычно наблюдаемым замедлением относительного движения взаимодействующих твердых тел из-за процессов трения. В то время как трение означает передачу кинетической энергии в тепло, при высокотемпературном отражении кинетическая энергия кластеров увеличивается за счет тепловой энергии поверхности. Показано, что ускорение кластеров является следствием отдачи, производимой за счет быстрого испарения тех молекул в кластере, которые приходят в контакт с отражателем.

Процесс отражения кластеров от поверхности в некотором отношении имеет сходство с хорошо известным эффектом Лейденфроста (Leidenfrost), который заключается в том, что скорость испарения жидкой капельки на горячей пластинке очень сильно уменьшается, когда температура пластинки настолько высокая, что между капелькой и пластинкой формируется изолирующий слой пара. Однако в случае отражения кластеров не предполагается, что образуется реальный слой пара, поскольку время взаимодействия с отражателем довольно короткое и кластер мал по сравнению с любой мыслимой длиной свободного пробега молекул. В [347] показано также, что модель отдачи за счет испарения может хорошо объяснить и угловую зависимость размера отраженных кластеров. Согласно этой модели разделение падающих кластеров по размерам происходит за счет изменения отношения момента

отдачи к падающему моменту для кластеров разного размера, которое зависит от отношения поверхность/объем падающего кластера.

Следует отметить, что, несмотря на довольно большое число накопленных экспериментальных данных, в ранних работах не было достигнуто фундаментального понимания физических принципов, которые регулируют столкновение, а также механизмов передачи энергии и процесса отдачи ван-дер-ваальсовых кластеров от поверхности. Одним из ограничений, которые мешали глубокому пониманию процесса рассеяния кластеров, являлось недостаточно полное знание характеристик самих кластерных пучков. Связь между условиями сопла (давление и температура газа, размер отверстия и форма сопла) и размерами кластеров довольно детально исследовалась в работах [265, 266, 350]. Тем не менее имелось мало информации о том, как параметры сопла влияют на размер и структуру ван-дер-ваальсовых кластеров.

Очень полезными в этом плане стали исследования кластерных пучков азота методом дифракции электронов [351, 352]. Они показали, что существует связь между условиями над соплом (температура и давление газа) и размером, структурой и температурой кластеров в формирующемся пучке. В [351] показано, что небольшие кластеры азота ( $N \cong 50$ ) имеют аморфную структуру. При высоких давлениях газа над соплом формируются большие кластеры азота ( $N \cong 4000$ ). Было установлено, что они имеют кристаллическую структуру, наподобие той, которая характерна для твердого азота  $\alpha$ -N<sub>2</sub> [351].

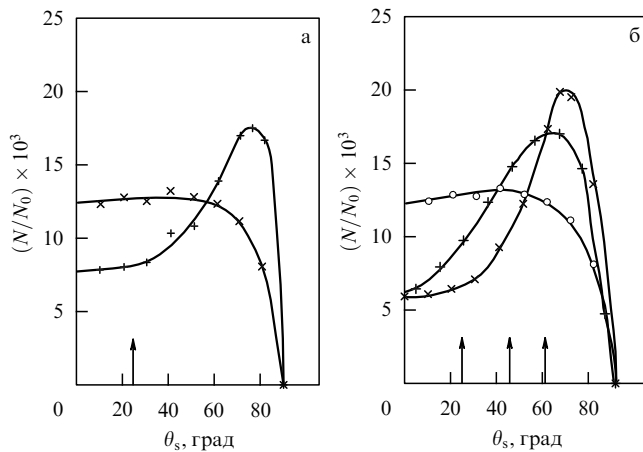
## 4.2. Рассеяние ван-дер-ваальсовых кластеров от металлической поверхности.

### Модель двойных столкновений

Более детальное исследование процесса рассеяния ван-дер-ваальсовых кластеров (на примере аргона и азота) выполнено в работах [310, 353–355]. В [310] экспериментально исследовалась динамика столкновений больших ван-дер-ваальсовых кластеров азота с поверхностями монокристаллов железа и серебра. Измерялись угловые распределения рассеянных фрагментов, а также распределение вращательной энергии во фрагментах в зависимости от давления N<sub>2</sub> над соплом (в том числе с газом-носителем He), а также от структуры, состава и температуры поверхности.

В качестве источника кластерного пучка использовалось импульсное сопло с механизмом управления с помощью соленоида [356] с диаметром отверстия 0,8 мм. Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 20 до 60 атм. Столь высокие давления позволяли получать кластеры большого размера. Чтобы иметь кластерные пучки N<sub>2</sub> с разной поступательной температурой, а также разного размера, применялись газовые смеси N<sub>2</sub>/He с различным содержанием азота: 100, 50, 20 и 5%. Авторы полагали, что при больших парциальных давлениях гелия в исходной смеси можно получить более холодные кластеры.

Кластерный пучок выделялся из расширяющейся струи с помощью скиммера с диаметром отверстия 0,8 мм, расположенного на расстоянии 3,5 см от сопла. Для лучшей коллимации пучка кроме скиммера использовалась диафрагма с диаметром отверстия 1 мм, которая располагалась на расстоянии 12 см от сопла. Расстояние от сопла до рассеивающей поверхности



**Рис. 3.** (а, б). Угловые распределения рассеянных фрагментов при столкновении кластеров азота с поверхностью Fe(111). Температура поверхности  $T_s = 650$  К. Давление газа над соплом  $p_0 = 60$  атм. (а) Угол падения  $\theta_i = 25^\circ$ . Смеси газов в источнике: 5 %  $N_2 + 95$  % He (+) и 50 %  $N_2 + 50$  % He ( $\times$ ). (б) Смесь газа: 50 %  $N_2 + 50$  % He. Угол падения:  $\theta_i = 25^\circ$  (o),  $45^\circ$  (+) и  $60^\circ$  ( $\times$ ) [310].

образца составляло 24 см. Образцами служили монокристаллы железа Fe(111) и Fe(110) и серебра Ag(111). Вакуумная камера, в которой размещались образцы, откачивалась до давления  $10^{-10}$  торр. Чтобы очистить поверхности и удалить с них углерод, монокристаллы железа и серебра после откачки камеры отжигались в условиях глубокого вакуума путем нагрева соответственно до 900 и 600 К. Рассеянный пучок азота детектировался методом индуцированной электронным пучком флуоресценции [304, 305].

В результате проведенных исследований был установлен ряд характерных признаков рассеяния кластеров азота от твердой поверхности:

1. Показано, что с увеличением доли гелия в исходной смеси растет размер кластеров и одновременно уменьшается их внутренняя энергия (формируются более холодные кластеры).

2. С повышением суммарного давления газа над соплом от 20 до 60 атм увеличивается угол максимальной интенсивности рассеянного пучка, все более смещаясь в тангенциальном направлении.

3. Рост молярной доли азота в газовой смеси имеет ярко выраженный эффект (рис. 3а). При постоянном суммарном давлении газа (60 атм) и угле падения  $25^\circ$  распределения, полученные со смесью 50 %  $N_2 + 50$  % He, представляют собой широкую огибающую с примерно одинаковой интенсивностью между  $0^\circ$  и  $60^\circ$ , в то время как в диаграмме рассеяния пучка 5 %  $N_2 + 95$  % He проявляется ярко выраженный лепесток, концентрированный вблизи  $\theta_s = 75^\circ$  (рис. 3а).

4. При использовании смеси с малым содержанием азота (5 %  $N_2 + 95$  % He) положение пика в угловом распределении рассеянных частиц ( $\theta_s = 75^\circ$ ) не зависит от угла падения. Это является наиболее яркой характерной чертой рассеяния кластеров от поверхности.

5. При использовании смеси 50 %  $N_2 + 50$  % He максимумы в распределениях рассеянных частиц смещаются в сторону больших тангенциальных углов, по мере того как уменьшается нормальная компонента скорости  $v_\perp$  падающего пучка (рис. 3б). Наоборот, при больших значениях  $v_\perp$  интенсивность рассеянного пучка макси-

**Таблица 2.** Измеренная вращательная температура молекул азота, рассеянных на разные углы, для двух температур поверхности и трех энергий столкновения. Угол падения кластерного пучка на поверхность  $\theta_i = 45^\circ$  [310]

Энергия падающего пучка, мэВ/ $N_2$	Угол рассеяния $\theta_s$ , град	Вращательная температура (К) при температуре поверхности	
		400 К	700 К
90	20	$224 \pm 30$	$234 \pm 30$
	45	$148 \pm 30$	$172 \pm 30$
	70	$91 \pm 30$	$88 \pm 30$
200	20	$214 \pm 30$	$240 \pm 35$
	45	$190 \pm 25$	$192 \pm 25$
	70	$91 \pm 25$	$113 \pm 25$
340	20	$280 \pm 50$	$402 \pm 50$
	45	$263 \pm 40$	$269 \pm 40$
	70	$144 \pm 50$	$162 \pm 40$

мальна в направлениях, близких к нормали к поверхности.

В указанных экспериментах установлено также, что с увеличением температуры поверхности (от 400 до 650 К) растет доля частиц, рассеянных на углы, близкие к тангенциальным. Кроме того, показано, что кристаллическая структура поверхности сильно влияет на угловые распределения рассеянных частиц, что обусловлено, в основном, неровностью поверхности. В случае Fe(110) большая неровность поверхности приводит к тому, что возникает больше траекторий для рассеяния фрагментированных кластеров вне плоскости падения. В результате интенсивность рассеянного пучка в плоскости падения уменьшается. Установлено, что вращательная температура  $T_{tot}$  рассеянных молекул зависит от угла рассеяния и энергии падающего пучка (табл. 2). Зависимость  $T_{tot}$  от угла рассеяния может быть объяснена в рамках модели двойных столкновений [353]. В этой модели динамика кластера рассматривается как серия столкновений между атомами, достигающими поверхность, и атомами, которые уже рассеиваются назад от поверхности. Таким образом, понимание двойных столкновений между мономерами в кластере является центральным пунктом в понимании динамики кластеров в целом. Молекулы азота, рассеянные в направлении, близком к нормали к поверхности ( $0^\circ$ ), являются вращательно возбужденными. Это связано с тем, что они рассеиваются из внешних слоев кластера, не имея контакта с металлической поверхностью. Они не испытывают также многократных столкновений внутри кластера. Увеличение  $T_{tot}$  (для кластеров, рассеянных на  $0^\circ$ ) по мере роста кинетической энергии падающего пучка (см. табл. 2) также согласуется с моделью двойных столкновений, поскольку  $N_2-N_2$ -столкновения, которые приводят к нормальному рассеянию, становятся более сильными с повышением кинетической энергии.

Итак, в цитированной работе [310] установлено, что характер рассеяния кластеров азота от поверхности существенно зависит от доли гелия в исследуемой смеси (следовательно, от размера кластера) и от перпендикулярной составляющей скорости падения. Увеличение перпендикулярной составляющей скорости падения кластеров на поверхность  $v_\perp$  приводит к росту интенсивности рассеянного пучка в нормальном направлении (рис. 3б). При этом с повышением  $v_\perp$  формируются все более широкие угловые распределения рассеянных частиц, что указывает на более полную фрагментацию

кластеров. Эти результаты указывают также на то, что передача перпендикулярной составляющей момента во внутренние степени свободы кластера является важным процессом при столкновении слабо связанных кластеров азота и что эта передача энергии приводит к фрагментации кластеров.

На основе измерений угловых распределений рассеянных частиц в зависимости от молярной доли азота в используемом газе авторы установили два режима рассеяния. Для кластерных пучков, которые генерировались при использовании газа с большим содержанием гелия (5 %N<sub>2</sub> + 95 %He и 20 %N<sub>2</sub> + 80 %He) всегда наблюдалось рассеяние частиц на углы, большие угла падения. Эти результаты находятся в согласии с моделью послыонного рассеяния кластеров [353, 354], которая включает передачу нормальной составляющей момента во внутренние степени свободы кластера, приводя к его фрагментации.

Верхние слои кластеров азота рассеиваются от поверхности преимущественно на углы, близкие к нормали к поверхности, и рассеянные частицы являются вращательно возбужденными. Внутренние слои кластеров, наоборот, рассеиваются в тангенциальном направлении. Из-за многократных столкновений с оставшейся частью кластера вращательная температура этих фрагментов ниже вращательной температуры фрагментов, рассеивающихся в нормальном направлении. Измерения как угловых распределений, так и вращательной энергии подтверждают, что модель послыонного кластера подходит для теоретического описания столкновения и отдачи компактно связанных азотных кластеров (см. раздел 4.3).

Другой режим наблюдался в экспериментах со смесями 100 %N<sub>2</sub> и 50 %N<sub>2</sub> + 50 %He. Угловые распределения были широкими и показывали оптимальное рассеяние на углы, близкие к углам падения. Эти распределения согласуются с диссоциацией кластеров при соударении с поверхностью, что приводит к диффузному рассеянию. Кластеры в падающем пучке при таких условиях могут быть более горячими, чем те, которые генерируются в условиях сильного разбавления азота гелием, что приводит к большей степени фрагментации кластеров при столкновении с поверхностью.

В работе [353] в экспериментах по рассеянию небольших кластеров аргона от поверхности Pt(111) получен довольно интересный результат. Установлено, что даже при относительно большой энергии столкновения (примерно 0,5 эВ на атом) значительная часть кластеров (около 50 %) не распадается на фрагменты. Аналогичные результаты были получены и в работе [355] при исследовании рассеяния от жесткой поверхности модельной ван-дер-ваальсовой молекулы N<sub>2</sub>-Rg (Rg — атом инертного газа). В [353] большой процент выживаемости кластеров аргона объясняется тем фактом, что их диссоциация происходит не непосредственно при столкновении кластера с поверхностью, а при последующих столкновениях атомов между собой, т.е. в результате двойных столкновений, которые происходят вдоль ван-дер-ваальсовой связи. Чтобы столкновение вызвало диссоциацию кластера, ван-дер-ваальсова связь должна иметь значительную компоненту, перпендикулярную поверхности. Полученные в указанных работах результаты были объяснены в рамках модели двойных столкновений [353, 354].

#### 4.3. Столкновение больших кластеров аргона с поверхностью графита. Термокинетическая модель и модель динамической зонной структуры

Важным этапом в исследовании процесса рассеяния больших ван-дер-ваальсовых кластеров от твердой поверхности являются работы [357–361]. В них исследовалось рассеяние кластеров Ag от поверхности графита. В отличие от более ранних экспериментов [310, 353–355] в этих работах использовалась уникальная экспериментальная установка [362], которая позволяла изучать многие параметры процесса рассеяния на качественно новом уровне в хорошо определенных экспериментальных условиях.

В экспериментах [357, 358] хорошо коллимированный пучок атомов и (или) кластеров Ag выделялся из расширяющейся газодинамически охлажденной струи, которая генерировалась при расширении газа из звукового сопла, с помощью скиммера с диаметром отверстия 240 мкм. Давление газа над соплом могло изменяться до 26 атм. Скорость кластеров в пучке составляла около 550 м с<sup>-1</sup>. Пучок рассеивался от чистой поверхности монокристалла пиролитического графита (размером 10 × 10 мм). Образец находился в условиях высокого вакуума ( $\leq 10^{-10}$  торр). Он устанавливался на высокоточном манипуляторе. Кристалл мог нагреваться до температуры примерно 1000 К. С помощью квадрульного масс-спектрометра, который мог вращаться в плоскости падения пучка на поверхность, в экспериментах измерялись угловые распределения фрагментов (мономеров, димеров и тримеров) при рассеянии больших кластеров аргона от поверхности, а также их времяпролетные спектры.

Хотя в указанных экспериментах были получены результаты, во многом аналогичные известным ранее, авторы обнаружили, по крайней мере, две совершенно новые черты рассеяния: во-первых, они показали, что имеет место четкая корреляция между угловыми распределениями рассеянных фрагментов и их размерами, во-вторых, установили, что при больших углах падения и (или) больших давлениях газа над соплом возникает новая компонента рассеяния при больших тангенциальных углах. Ее появление было связано с выживанием больших фрагментов при столкновении кластеров с поверхностью. Это явление хорошо объясняется процессами передачи энергии (см. ниже этот раздел).

В [358] были получены также новые экспериментальные результаты по рассеянию больших кластеров аргона от поверхности графита и развита термокинетическая модель для объяснения процесса рассеяния. В указанной работе исследовалось рассеяние кластеров аргона в зависимости от температуры поверхности в широкой области изменения  $T_s$ , угла падения  $\theta_i$ , а также размера кластеров. Измерялись угловые распределения и времяпролетные (ВП) спектры рассеянных фрагментов. В экспериментах установлено, что имеют место три канала рассеяния (испарение, тангенциальная компонента и выживание больших фрагментов). Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом: с увеличением температуры поверхности, размера кластеров и угла падения на поверхность растет доля частиц, рассеянных на тангенциальные углы.

Для объяснения полученных результатов была развита термокинетическая модель, которая дает возможность моделировать угловые распределения рас-

сеянных частиц с помощью лишь одного подгоночного параметра. Включение еще одного подгоночного параметра позволяет дополнительно подгонять ВП-распределения рассеянных частиц. Рассмотрим кратко эту модель. Она основана на двух предположениях. Во-первых, предполагается, что определенная часть  $c_f$  параллельной составляющей скорости кластеров сохраняется в плоскости падения для центра масс. Это предположение основано на том, что поверхность графита является довольно гладкой. Во-вторых, предполагается, что небольшие фрагменты испаряются от термализованного кластерного комплекса при определенной локальной температуре  $T_{loc}$ . Основанием для этого предположения является тот факт, что наружные атомы кластера первыми касаются поверхности, далее они отражаются назад и сталкиваются с другими налетающими атомами того же самого кластера. Одного такого межатомного столкновения достаточно, чтобы последующее движение атома стало непредсказуемым. Поскольку все атомы кластера при столкновении с поверхностью испытывают много столкновений такого типа, они становятся локально термализованными почти мгновенно. Другими словами, предполагается, что наблюдаемый сигнал возникает преимущественно от небольших фрагментов, которые испаряются термически от исходного кластера, скользящего по поверхности.

В движущейся вместе с кластером системе координат плотность испаряющихся фрагментов  $N_{cl}$  находится как произведение максвелловского распределения по скоростям на косинусоидальное распределение по углу:

$$N_{cl}(w, \varphi) dw d\varphi \propto w^2 \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT_{loc}}\right) \cos \varphi dw d\varphi, \quad (4.1)$$

где  $m$  и  $w$  — масса и скорость рассеянного фрагмента,  $\varphi$  — угол рассеяния в системе координат, движущейся вместе с кластером,  $k$  — постоянная Больцмана и  $T_{loc}$  — локальная температура в кластере. Чтобы сравнить результаты модельных вычислений с экспериментальными данными, необходимо перейти от движущейся системы координат в лабораторную систему координат, в которой плотность частиц  $N_{lab}(v, \theta)$  имеет [358] вид

$$N_{lab}(v, \theta) dv d\theta \propto v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_{loc}}\right) \cos \theta dv d\theta, \quad (4.2)$$

где  $v$  — скорость рассеянного фрагмента в направлении угла рассеяния  $\theta$  в фиксированной системе координат, скорость  $w$  для фиксированного угла рассеяния  $\theta$  дается выражением

$$w = \sqrt{v^2 + v_{||}^2 - 2vv_{||} \sin \theta}, \quad (4.3)$$

а параллельная компонента скорости:

$$v_{||} = c_f v_i \sin \theta_i, \quad (4.4)$$

где  $v_i$  и  $\theta_i$  соответственно скорость и угол падения кластеров на поверхность. Соотношение (4.3) дает распределение по скоростям рассеянных частиц массы  $m$ , отлетающих от поверхности под углом  $\theta$ . Если обозначить

$$b = \frac{v_{||}}{v_T}, \quad \text{где} \quad v_T = \sqrt{\frac{2kT_{loc}}{m}}, \quad (4.5)$$

то можно найти наиболее вероятную скорость  $v_{mp}$  рассеянных фрагментов, положив равной нулю первую производную выражения (4.2):

$$v_{mp} = \begin{cases} v_{||} \left[ \frac{\sin \theta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{2}\right)^2 + b^{-2}} \right] & \text{для } b \neq 0, \\ \sqrt{\frac{2kT_{loc}}{m}} & \text{для } b = 0. \end{cases} \quad (4.6)$$

Чтобы сравнивать экспериментально определенное угловое распределение рассеянных частиц с результатами модели, необходимо интегрировать уравнение (4.2) по всем скоростям  $v$ . Сделав перед этим замену  $z = v/v_{||}$ , можно получить

$$A(\theta) d\theta \propto v_{||}^3 \cos \theta d\theta \int_0^\infty z^2 \exp(-b^2 u^2) dz, \quad (4.7)$$

где

$$u^2 = z^2 - 2z \sin \theta + 1. \quad (4.8)$$

Таким образом, форма вычисленного углового распределения зависит только от одного-единственного параметра подгонки  $b$ . Интеграл в соотношении (4.7) легко найти численным методом. Рассмотренная модель позволяет довольно хорошо описывать наблюдаемые экспериментальные результаты по рассеянию ван-дер-ваальсовых кластеров от твердой поверхности [358, 363, 364].

Рассмотрим теперь кратко модель динамической зонной структуры, которая была предложена в работе [359] для объяснения поведения скользящей компоненты рассеяния. Такая компонента наблюдалась ранее в эксперименте [357, 358], а также в модельных расчетах [365, 366] при рассеянии больших ван-дер-ваальсовых кластеров от поверхности. Предложенная модель, которая основана на простом балансе энергии и явлении Лейденфроста, не только качественно воспроизводит измеренную скользящую компоненту в функции размера падающего кластера, скорости падения, угла падения и температуры поверхности, но также дает по порядку величины оценку для размера больших фрагментов, рассеянных в эту компоненту. Результаты, полученные как из вычислений классических траекторий, так и из экспериментов, показывают хорошее согласие с предсказаниями, вытекающими из предложенной модели.

Основываясь на теоретических вычислениях и на том экспериментальном факте, что существуют три различных канала рассеяния, авторы предложили модель динамической зонной структуры (DZS — dynamic zone structure model), в которой предложено рассматривать кластер как структуру, состоящую из трех зон. Так что атомы каждой из зон ответственны за тот или иной канал рассеяния. Не вдаваясь в детали, рассмотрим качественно картину рассеяния кластеров от поверхности в рамках этой модели [359]. Согласно указанной модели атомы кластера, ближайšie к поверхности (атомы первой зоны,  $p_1$ -атомы), первыми сталкиваются с поверхностью, разрывают свои связи с кластером и испытывают процесс адсорбции-десорбции. Атомы вто-

рой зоны ( $n_2$ -атомы) сжимаются при столкновении между связанными с поверхностью  $n_1$ -атомами и более внешними атомами, которые, продолжая двигаться в направлении к поверхности, догоняют их. Таким образом,  $n_2$ -атомы испытывают индуцированный столкновением нагрев до температуры, которая грубо равна температуре точки кипения. В последующем эти атомы испаряются в составе небольших фрагментов.

Таким образом, впредь предполагается [359], что основным источником для нагрева и испарения кластеров является кинетическая энергия, связанная с нормальной составляющей скорости падения кластеров на поверхность. Это предположение основано на том, что вероятность выживания кластера уменьшается с увеличением нормальной составляющей скорости кластера. Средний размер фрагментов также сильно уменьшается с увеличением нормальной составляющей скорости падения. Процесс испарения продолжает длиться до тех пор, пока не потратится вся кинетическая энергия падающего кластера. К этому моменту может сохраниться значительная часть падающего кластера, которая еще не испытала фрагментацию. Эта часть состоит из  $n_3$ -атомов и формирует третью зону взаимодействующего кластера. Таким образом, атомы третьей зоны замедляются до нулевой скорости нормального падения до того, как достигают поверхность, и, следовательно, они не испытывают фрагментацию. Они могут получить небольшой нормальный момент от  $n_2$ -атомов и поэтому отталкиваются от поверхности. А поскольку они сохраняют тангенциальную составляющую скорости  $v_{||}$ , то они будут двигаться в тангенциальном направлении под скользящим углом. При этом  $n_2$ -атомы представляют собой как бы "подушку" для этих нераспавшихся фрагментов при их скольжении по поверхности.

Отметим, что рассмотренная модель вовсе не предполагает, что все  $n_3$ -атомы должны быть связаны в один большой фрагмент. Они могут быть распределены по нескольким, но довольно большим фрагментам. Вместе с тем теоретические расчеты показывают [365, 366], что более вероятно формирование именно одного большого фрагмента. Эта часть кластера вовсе не касается поверхности и, следовательно, не получает энергию от горячих атомов поверхности. Поэтому указанная часть кластера не фрагментирует, и именно за счет этого выживают большие фрагменты в скользящей компоненте. Результаты, полученные на основе рассмотренной модели, находятся в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями [359, 365, 366].

#### 4.4. Диффузное рассеяние атомов (молекул) при столкновении кластеров с поверхностью

В разделах 4.2 и 4.3 было показано, что при столкновении больших ван-дер-ваальсовых кластеров с твердой поверхностью имеют место два "прямых" канала рассеяния. Один включает рассеяние мономеров, испаряющихся от кластеров, а другой — рассеяние сохранившихся фрагментов. Оба канала приводят к формированию узкой индикатрисы рассеянных частиц вблизи тангенциального угла к поверхности рассеяния. В данном разделе мы рассмотрим совершенно другой канал рассеяния при столкновении кластеров с поверхностью — диффузное рассеяние мономеров. Для этого рассеяния характерно, что рассеянные мономеры являются термализованными, т.е. их скоростное распре-

деление хорошо описывается распределением Максвелла – Больцмана. Впервые эффект диффузного рассеяния наблюдался в работе [361].

Эксперименты проводились с непрерывным пучком кластеров аргона. Средний размер кластеров в пучке за счет изменения давления газа над соплом мог варьироваться от мономеров до  $N \cong 8100$  атомов на кластер. Кинетическая энергия кластеров в пучке составляла 65 мэВ на атом. В качестве поверхности использовался пиролитический графит. Угол падения кластерного пучка на поверхность изменялся в диапазоне от  $45^\circ$  до  $70^\circ$ , а температура поверхности — от 440 до 600 К. Чтобы обеспечить чистоту поверхности, перед каждым экспериментом образец нагревался до 800 К.

В экспериментах измерялись распределения по углу плотности рассеянных частиц, а также ВП-спектры рассеянных частиц в плоскости падения. Эти измерения проводились с помощью квадрупольного масс-спектрометра, который мог вращаться вокруг оси образца. Масс-спектры регистрировались на расстоянии 240 мм от образца. Это позволяло получать ВП-спектры частиц, летевших под разными углами, с разрешением около  $2^\circ$ . Определялось наиболее вероятное время  $t_{\text{пр}}$  прихода частиц на масс-спектрометр, т.е. время, которое проводят частицы на пути между поверхностью и детектором масс-спектрометра.

Типичный результат, полученный с пучком кластеров  $\text{Ag}_{4100}$ , падающим под углом  $\theta_i = 45^\circ$  на поверхность графита при температуре поверхности  $T_s = 520$  К, показан на рис. 4. Распределения по углу плотности частиц и наиболее вероятного времени их прилета на детектор показаны соответственно на рис. 4а и 4б. Для положительных углов рассеяния  $\theta_s$  на рис. 4а и 4б хорошо видны

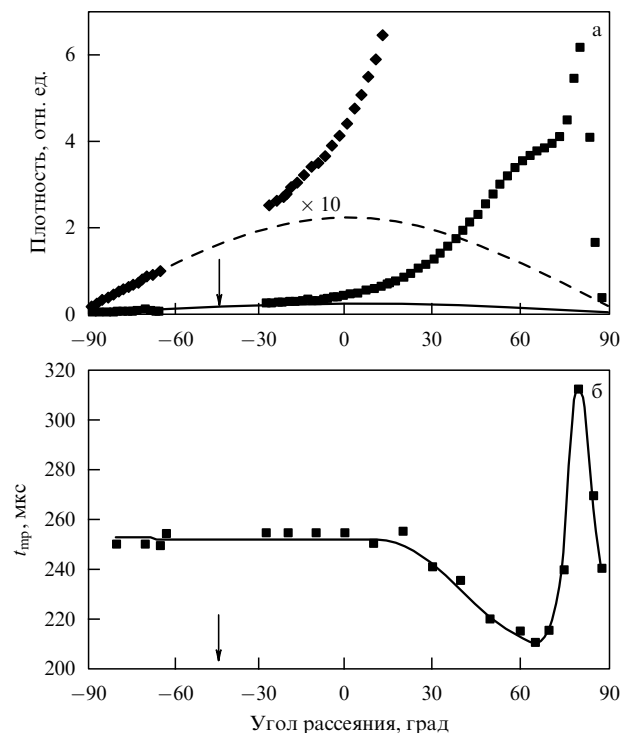


Рис. 4. Зависимости плотности (а) и наиболее вероятного времени прилета (б) рассеянных атомов Ag от угла рассеяния в случае столкновения кластеров  $\text{Ag}_{4100}$  с поверхностью графита при  $T_s = 520$  К. Угол падения кластеров на поверхность  $\theta_i = 45^\circ$  [361].



вклады от обоих указанных выше каналов рассеяния (рассеиваются атомы, испаряющиеся от кластеров, и уцелевшие фрагменты). Вклады этих "прямых" неупругих процессов рассеяния дают ничтожно малый сигнал при отрицательных углах рассеяния, где наличие третьей компоненты четко подтверждается отсутствием зависимости величины  $t_{\text{мп}}$  от угла, в отличие от результата, наблюдаемого при положительных углах  $\theta_s$ . В десять раз увеличенный сигнал на рис. 4а четко показывает, что этот вклад хорошо описывается косинусоидальным распределением.

Чтобы исследовать этот процесс рассеяния более детально, авторы сместили масс-спектрометр на 20 мм ниже плоскости падения. В этом случае сигнал был обусловлен, в основном, обнаруженной компонентой рассеяния. Установлено [361], что для отрицательных значений  $\theta_s$ , где преимущественно наблюдается вклад диффузного рассеяния, скорости рассеянных частиц не зависят от направления их вылета. Более того, измеренная величина  $t_{\text{мп}}$  не зависит ни от размера падающего кластера, ни от угла падения. В то же время величина  $t_{\text{мп}}$  очень чувствительна к температуре поверхности: чем выше температура поверхности графита, тем короче время  $t_{\text{мп}}$ . Эта температурная зависимость более четко проявляется в области отрицательных значений  $\theta_s$ , где превалирует вклад "прямых" каналов неупругого рассеяния. Измеренные ВП-спектры хорошо аппроксимируются скоростным распределением Максвелла – Больцмана с температурами, указанными в табл. 3.

**Таблица 3.** Поступательная температура  $T_{\text{trans}}$  рассеянных атомов аргона в функции температуры поверхности  $T_s$  [361]

$T_s$ , К	660	580	520	440
$T_{\text{trans}}$ , К	$370 \pm 10$	$340 \pm 10$	$290 \pm 10$	$270 \pm 10$

Проведенные авторами измерения показали, что интенсивность диффузной компоненты с увеличением размера кластера быстро растет до постоянной величины, которая в 2–3 раза больше интенсивности рассеяния, измеренной с пучком мономеров при той же температуре поверхности. Для объяснения наблюдаемого эффекта авторы использовали довольно простую феноменологическую модель, согласно которой при рассеянии сверхзвукового пучка от плоской горячей поверхности происходит процесс квазизахвата и десорбции [367]. Предложенная авторами модель позволяет довольно хорошо описывать наблюдаемые в эксперименте результаты [361]. Отметим, что рассеяние мономеров за счет процесса захвата-десорбции наблюдалось позднее также в экспериментах по рассеянию больших кластеров воды от поверхности графита [197, 364, 368] (см. раздел 4.5).

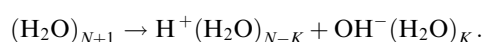
Таким образом, в работе [361] продемонстрировано, что при столкновении аргоновых кластеров с поверхностью графита кроме других известных процессов рассеяния имеет место довольно интенсивное диффузное рассеяние атомов, существенно термализованных по скоростям. Рассмотрены два эффекта, которыми можно объяснить наблюдаемое увеличение рассеяния. Во-первых, атомы, оставшиеся на поверхности после столкновения кластеров, могут иметь значительно меньшие тангенциальные составляющие скорости по сравнению с таковыми в случае налетающих мономеров. Во-вто-

рых, доля полного числа падающих атомов, оставшихся на поверхности, в случае кластерного пучка может быть больше, чем в случае атомного пучка. Оба эти эффекта дают вклад в увеличение вероятности захвата налетающих атомов с малой кинетической энергией в притягивающем потенциале поверхности.

#### 4.5. Ионизация кластеров воды при столкновении с твердой поверхностью

В этом разделе мы рассмотрим экспериментальные результаты по формированию положительных и отрицательных ионов при столкновении кластеров воды с твердой поверхностью [188–197], а также модельные расчеты по передаче энергии при столкновении кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_N$  с твердой поверхностью [369, 370]. Кратко обсудим также результаты по ионизации кластеров других полярных молекул при столкновении с поверхностью [195]. Следует отметить, что кластеры воды представляют особый интерес в связи с тем, что молекулы в кластере связаны не слабой ван-дер-ваальсовой связью, а более сильной водородной связью. По своей природе они сложнее, чем кластеры инертных газов. Процессы, связанные с конденсацией воды и формированием зарядов, играют важную роль в атмосферных явлениях, а также в ряде технических приложений.

**4.5.1. Экспериментальные результаты.** Впервые генерация положительных и отрицательных ионов при рассеянии кластеров воды от твердых поверхностей наблюдалась в работах [188, 189] и исследовалась в работах [190–194]. В [188–191] было обнаружено, что кластеры воды при столкновении с твердой поверхностью распадаются с образованием положительно и отрицательно заряженных фрагментов (полярная фрагментация). Полярная фрагментация наблюдалась с кластерами размером  $N \geq 200$ , когда кинетическая энергия соударения кластера с поверхностью достигала 35 эВ. Авторы предположили, что, по-видимому, при ударе о поверхность имеет место реакция



Более детальное исследование взаимодействия кластеров воды с поверхностью твердых тел выполнено в работе [190] (см. также [194]). В экспериментах использовался молекулярно-пучковый метод. В источнике сверхзвуковой струи находился перегретый пар [189]. Температура воды в источнике пучка поддерживалась постоянной (450 К), а средний размер кластеров в пучке изменялся путем варьирования давления пара в источнике. Для получения кластерного пучка использовалось звуковое сопло с диаметром отверстия 1 мм. При давлениях пара в источнике более 480 торр в пучке формировались кластеры со средним размером  $N \geq 100$ . При указанных выше условиях средняя скорость кластеров воды была примерно равна максимальной скорости, достигаемой при газодинамическом истечении:  $v \cong 1300 \text{ м с}^{-1}$  [371]. Давление в рабочей камере поддерживалось на уровне  $1,5 \times 10^{-6}$  торр.

Эффект электризации поверхности был обнаружен [189] при нормальном падении кластерного пучка на плоскую поверхность пластинки, изготовленной из нержавеющей стали. В качестве мишени использовались также полированные поверхности металлов (золото,

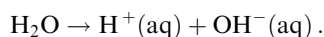
сталь, дюралюминий), монокристаллов германия (границы (100) и (110)), допированных галлием, и стеклотекстолита. Мишени нагревались до температуры 420–450 К.

В экспериментах исследовалась зависимость интенсивности тока, индуцированного столкновением кластеров с указанными поверхностями, от угла падения кластеров на мишень и от среднего размера кластеров. Для кластеров со средним размером  $N = 1200$  наблюдался резкий максимум в зависимостях интенсивности тока от угла падения при тангенциальных углах падения ( $\theta_{\max} \cong 70^\circ$ ). По мнению авторов, это связано с одним из характерных признаков рассеяния нейтральных кластеров от твердой поверхности, а именно, с большой вероятностью отражения от поверхности кластеров, имеющих большие тангенциальные составляющие скорости [372, 373] (см. раздел 4.3).

Из сравнения абсолютных величин токов, наблюдаемых при столкновении кластеров, с ионными токами, формирующимися при ионизации кластеров электронным ударом, была вычислена абсолютная вероятность формирования и разделения ионных пар при соударении кластеров с поверхностью. Максимальная вероятность формирования ионных пар в экспериментах достигала значения  $10^{-4}$ .

По мнению авторов [190], кинетическая энергия кластера, ударяющегося о поверхность, переходит во внутреннюю энергию кластера, на деформацию поверхности и возбуждение внутримолекулярных и межмолекулярных степеней свободы кластера. Генерация тока связана с образованием и разделением ионных пар. Формирование ионов в результате рассеяния кластеров сравнительно небольших размеров и низкой кинетической энергии от поверхности является особенностью кластеров воды. Это подтверждается отсутствием такого эффекта в аналогичных экспериментах с кластерами  $(\text{CO}_2)_N$  и  $(\text{N}_2\text{O})_N$ . В случае кластеров воды ионный сигнал наблюдался со всеми исследованными поверхностями.

Образование ионных пар, по мнению авторов, объясняется тем, что при столкновении кластеров с поверхностью имеет место автопротолиз молекул воды:



Известно, что этот процесс диссоциативной ионизации имеет низкую энергию активации ( $E_a = 0,58$  эВ в конденсированной фазе) из-за высокой энергии гидратации как протона, так и гидроксильной группы [374]. В кластерах воды степень гидратации, вероятно, зависит от  $N$ , и поэтому по мере уменьшения  $N$   $E_a$  будет увеличиваться от 0,58 до 16,9 эВ для отдельной молекулы ( $N = 1$ ). Следовательно, процесс диссоциативной ионизации молекул в кластере может наблюдаться лишь при определенной энергии столкновения и порогового размера кластера  $N_*$ . По мнению авторов, наблюдаемый ток нельзя объяснить равновесной долей ионных пар. Он связан с образованием таких пар из молекул воды, возбужденных при столкновении кластеров с поверхностью.

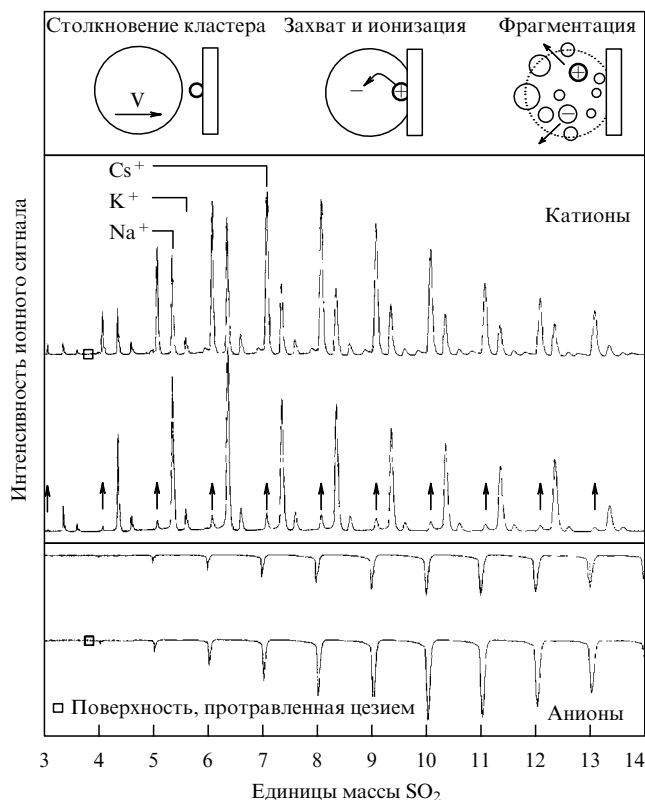
Таким образом, полученные в работах [188–194] результаты показывают, что при столкновении нейтральных кластеров воды с твердой поверхностью имеет место эффективная диссоциативная ионизация, т.е. образование ионных пар разного знака. Следует, однако,

отметить, что в рассмотренных экспериментах не проводился масс-анализ формирующихся ионов. Поэтому полученные результаты, возможно, подвержены влиянию также других эффектов. Так, в работе [195] дано совершенно иное объяснение наблюдаемому процессу формирования положительных и отрицательных кластерных ионов при взаимодействии кластеров  $\text{H}_2\text{O}$  [188–194, 197] и  $\text{SO}_2$  [375] с твердой поверхностью.

В [195] авторы представили микроскопическую модель механизма формирования заряженных фрагментов. Эта модель основана на результатах масс-анализа заряженных фрагментов, формирующихся при столкновении кластеров  $\text{SO}_2$  с твердой поверхностью. Эксперименты проводились с поверхностью  $\text{SiO}_x$  коммерческой кремниевой пластинки или поверхностью золота (напыление путем электролиза на стальную подложку) при температурах поверхности в области 400–600 К, т.е. в условиях, когда слабо связанные молекулярные адсорбаты уже испарялись с поверхности. Кластеры  $\text{SO}_2$  формировались при истечении газа из импульсного сопла (диаметр отверстия 0,5 мм, длительность импульса около 400 мкс). Давление газа над соплом составляло до 20 атм. Молекулы  $\text{SO}_2$  разбавлялись в газеносителе ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ne}$ ). В зависимости от давления и состава газа над соплом размеры и скорости кластеров в пучке изменялись соответственно в диапазоне  $\bar{N} \cong 1–750$  и  $v \cong 750–1750$  м с $^{-1}$ . Столкновение мономеров  $\text{SO}_2$  с поверхностью при скорости  $v \cong 1200$  м с $^{-1}$  не приводило к образованию зарядов.

Исследуя масс-спектры положительно и отрицательно заряженных фрагментов, образующихся при столкновении кластеров  $(\text{SO}_2)_N$  с поверхностями, авторы установили (рис. 5), что отрицательно заряженные фрагменты имеют простую структуру, а именно  $(\text{SO}_2)_N^-$ . Положительно заряженные фрагменты  $(\text{SO}_2)_N^+$  не были обнаружены вовсе. Установлено, что все положительно заряженные фрагменты содержат в себе ион атома щелочного металла Na, K или Cs. Более того, было установлено, что предварительное травление поверхности, например, пучком атомов цезия приводит к существенному увеличению соответствующих ионных пиков  $\text{Cs}^+(\text{SO}_2)_N$  и, как следствие, к значительному росту интенсивностей всех масс-пиков  $(\text{SO}_2)_N^-$ . При этом сохранялось полное число отрицательных и положительных зарядов. По мнению авторов, в основе разделения зарядов лежат процессы захвата кластером нейтрального (но легко ионизируемого) атома щелочного металла с поверхности при столкновении с ней, делокализации валентного электрона этого атома внутри кластера и индуцированной столкновением фрагментации кластера на заряженные осколки (см. рис. 5).

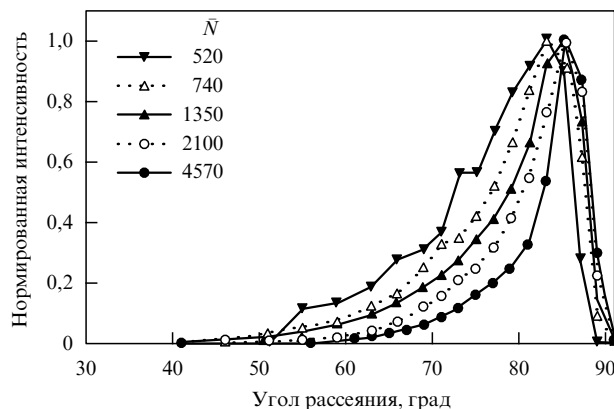
Эксперименты проводились также с кластерами большого числа других молекул и с другими газаносителями ( $\text{Ne}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$ ). Кластеры сталкивались с поверхностями металлов, а также изоляторов. В случае кластеров неполярных молекул ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ) не было обнаружено разделения зарядов. Напротив, кластеры полярных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CHClF}_2$  и изобутана все распадались на положительно и отрицательно заряженные фрагменты при столкновении с поверхностью. Это указывало на решающую роль наличия постоянного дипольного момента молекул, формирующих кластеры. Авторы выбрали молекулу  $\text{SO}_2$  вследствие того, что она является химиче-



**Рис. 5.** Спектры положительно и отрицательно заряженных кластерных фрагментов, формирующихся при столкновении кластеров  $(\text{SO}_2)_N$  с поверхностью мишени (золотое напыление нанесено на стальную подложку). Скорость падения кластеров  $1,2 \times 10^3 \text{ м с}^{-1}$ . Средний размер кластеров  $\bar{N} = 500$ . Шкала масс приведена в единицах массы  $\text{SO}_2$  [195].

ски стабильной и при этом исключаются сложности, обусловленные водородной связью и автодиссоциацией [374]. Кроме того, кластеры  $\text{SO}_2$  легко получаются при истечении газа из сопла при комнатной температуре. В противоположность небольшим кластерам  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}$ , имеющим небольшую величину сродства к электрону [376], сродство к электрону молекулы  $\text{SO}_2$  составляет около 1 эВ [377], что значительно облегчает получение стабильных анионов кластера. Таким образом, результаты работы [195] позволили авторам дать кардинально другое объяснение формированию положительных и отрицательных зарядов при столкновении кластеров  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхностью. Предложенный авторами механизм формирования заряженных фрагментов, вероятно, имеет общий характер и применим для всех кластеров полярных молекул.

В конце этого раздела рассмотрим кратко результаты экспериментов, полученные в [197, 363, 368, 378]. В указанных работах исследовалось столкновение больших кластеров воды ( $N \leq 4600$  [197, 363],  $\bar{N} = 3800$  [368],  $N \cong 1,4 \times 10^4$  [378]) с горячей поверхностью графита ( $T_s \leq 1400 \text{ К}$ ) при скорости столкновения  $1380 \text{ м с}^{-1}$ . В работе [363] показано, что при высоких температурах поверхности процесс рассеяния хорошо описывается термокинетической моделью [358] (см. раздел 4.3), согласно которой фрагменты испаряются с материнских кластеров, скользящих по поверхности. При низкой температуре поверхности кластеры затормаживаются силами трения до тех пор, пока полностью не испа-



**Рис. 6.** Влияние размера падающего кластера на угловое распределение отрицательных кластерных ионов, эмитируемых при рассеянии кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_N$  от поверхности графита. Средний размер кластеров  $\bar{N}$  в падающем пучке указан на рисунке. Угол падения равен  $71^\circ$ . Температура поверхности  $1450 \text{ К}$  [197].

рятся. В этом случае разрушение кластеров происходит главным образом за счет испарения мономеров, угловые распределения которых близки к косинусоидальным. В [197] установлено, что при столкновении кластеров воды с поверхностью эмитируются большие отрицательные кластерные ионы, которые сконцентрированы в области углов, близких к тангенциальным углам. В случае нормального падения кластеров отраженные ионы сконцентрированы вблизи нормали к поверхности. На основе времяпролетных измерений и анализа энергии отрицательных ионов были определены скорости и размеры кластерных ионов. Установлено, что при взаимодействии с поверхностью кластеры сохраняют 65–80% составляющей скорости, параллельной поверхности, в то время как нормальная составляющая скорости равна  $75\text{--}100 \text{ м с}^{-1}$  и не зависит от угла падения кластера на поверхность. Температура поверхности в исследуемом диапазоне практически не влияет на угловые распределения кластерных ионов, но они сильно смещаются в сторону тангенциальных углов по мере увеличения размеров кластеров (рис. 6). Кластеры испытывают значительную фрагментацию в процессе столкновения, и в случае кластеров, содержащих несколько тысяч молекул, примерно 0,15–0,25 часть кластера выживает в виде одного небольшого фрагмента, рассеянного в тангенциальном направлении.

В работе [368] на основе результатов экспериментов и выполненных модельных расчетов установлено, что при рассеянии кластеров доминируют два процесса — прямое неупругое рассеяние кластеров от поверхности и десорбция захваченных поверхностью кластеров. Захваченные кластеры быстро нагреваются поверхностью и испаряются. По мнению авторов, наблюдавшееся в ранних работах формирование заряженных фрагментов при взаимодействии кластеров воды с поверхностью связано с каналом адсорбции-десорбции. В работе [378] также показано, что при  $T_s \geq 700 \text{ К}$  кластеры могут быть захвачены поверхностью. Вслед за этим происходит их десорбция в результате сильной фрагментации за счет нагрева поверхностью. Кластеры могут также неупруго рассеяться от поверхности. При этом их кинетическая энергия трансформируется во внутренние степени свободы. В результате имеет место лишь незначительная

фрагментация кластеров. В указанной работе авторы сделали заключение, аналогичное сформулированному ранее в работе [368], а именно: формирование заряженных фрагментов при рассеянии кластеров воды от твердой поверхности происходит через канал адсорбции-десорбции.

**4.5.2. Результаты модельных расчетов.** Модельные расчеты позволяют лучше понять экспериментальные результаты, а также процессы передачи энергии во внутренние степени свободы при столкновении кластеров с поверхностью. В работе [369] был смоделирован процесс рассеяния кластеров воды от твердой поверхности путем вычисления классических траекторий. Полагалось, что кластеры имеют внутреннюю температуру 180 К. Скорости столкновения составляли 400–2000 м с<sup>-1</sup>. Исследовался процесс передачи энергии для кластеров (H<sub>2</sub>O)<sub>N</sub> (N = 20, 40, 80 и 123). В большинстве случаев вычисления были выполнены для кластеров с N = 123. Отметим, что это были первые исследования процесса передачи энергии в кластерах с водородной связью. Основное внимание в работе уделено исследованию эффективности передачи энергии из поступательного движения кластера во внутренние степени свободы. Исследовалась роль в эффективности передачи энергии внутреннего потенциала воды, скорости и размера кластера. Рассматривался также процесс фрагментации кластеров при столкновении с поверхностью. Расчеты проводились в широком диапазоне энергии кластеров — от низких энергий, при которых фрагментация пренебрежимо мала, до энергий, при которых имела место сильная фрагментация кластеров. Расчеты были выполнены с тремя различными внутримолекулярными потенциалами (один — гармонический и два — ангармонических), которые являются функциями расстояния между атомами кислорода и водорода и угла при атоме кислорода. Потенциал взаимодействия поверхность–молекула воды состоял из двух частей, каждая из которых отдельно учитывала взаимодействие атома кислорода и атомов водорода. Начальные условия были таковы, что кластеры находились на расстоянии 15 или 30 Å от поверхности, где потенциальная энергия взаимодействия кластер–поверхность близка к нулю. Вычисление классических траекторий частиц производилось во временной шкале вплоть до 5 или до 10 пс. Этого было достаточно для того, чтобы кластер полностью покинул поверхность и до некоторой степени происходил процесс релаксации кластера в конечное состояние.

Не анализируя формы и параметры используемых в расчете потенциалов, рассмотрим полученные в указанной работе основные результаты. Они позволяют довольно хорошо представить процесс рассеяния кластеров от жесткой поверхности. Итак, результат рассеяния зависит, главным образом, от энергии кластера и величины связи между различными степенями свободы. Общая тенденция заключается в следующем. Поступательное движение молекул внутри кластера сильно взаимодействует с поверхностью, приводя к сжатию кластера и увеличению его температуры до 500–600 К при скорости соударения около 1300 м с<sup>-1</sup>. При столкновении кластера с поверхностью энергия поступательного движения частично переходит во вращательные степени свободы молекул, а затем во внутримолекулярное колебание изгибной моды. Вращение молекулы

также взаимодействует с потенциалом поверхности. Для мод растяжения (stretch) поведение является критически зависящим от того, какой внутримолекулярный потенциал используется в расчетах. После того как кластер покидает поверхность, энергия равномерно распределена по всем степеням свободы, что приводит к термическому испарению молекул из кластера.

Изменение размера кластера, его первоначальной температуры, внутримолекулярного потенциала и потенциала взаимодействия с поверхностью не влияет на качественные черты столкновения с поверхностью. Изменяется лишь эффективность передачи полной энергии от кинетической энергии центра масс кластера на другие степени свободы. Во время торможения кластера при столкновении с поверхностью поступательная энергия переходит в потенциальную энергию поверхности и во внутреннее возбуждение кластера. После достижения точки возврата потенциальная энергия поверхности почти полностью переходит в поступательное движение центра масс, когда кластер покидает поверхность. Доля полной энергии, которая существует как потенциальная энергия поверхности в точке возврата, будет поэтому ограничивать передачу полной энергии от поступательных степеней свободы во внутренние степени свободы кластера. Этот результат проясняет все эффекты, связанные с изменением размера кластера и потенциала взаимодействия. Для типичных параметров модели эффективность передачи энергии от поступательного движения центра масс кластера составляет примерно 80–90 % (см. также раздел 5.2). Обнаружено, что динамические эффекты также являются довольно важными. В частности, кластер сжимается в направлении нормали к поверхности при ударе о поверхность и одновременно претерпевает упорядоченные движения расширения-сжатия в плоскости поверхности. Скорость падения определяет полную энергию кластера. Когда скорость падения кластера меньше 1300 м с<sup>-1</sup>, вероятность его фрагментации очень мала. При скоростях падения больше 1300 м с<sup>-1</sup> степень фрагментации быстро возрастает с увеличением скорости.

Рассеяние кластеров воды от поверхностей во многих отношениях аналогично рассеянию кластеров с ван-дер-ваальсовой связью [143, 236, 354, 365, 366], и основные различия можно связать с различием в силе связи. Чтобы имела место, например, фрагментация кластера, более высокая стабильность кластеров воды (из-за водородной связи) по сравнению с ван-дер-ваальсовыми кластерами смещает соответствующую шкалу энергии в область более высоких энергий. Небольшие различия могут вноситься также разной зависимостью потенциала взаимодействия в молекулах воды внутри кластера от угла при атоме кислорода.

Кластер воды трудно сжимается при столкновении с поверхностью по сравнению с атомарными ван-дер-ваальсовыми кластерами [365], где атом внутри кластера может двигаться без необходимости преодоления больших барьеров. Сильные водородные связи действуют таким образом, чтобы сохранить первоначальную структуру кластера, которая влияет на детальную динамику фрагментации. Внутримолекулярные степени свободы не оказывают большого влияния на динамику столкновения, что делает два типа систем более схожими. Эффективность передачи энергии в кластерах воды также сопоставима с таковой в ван-дер-ваальсо-

вых кластерах [365], а различия, вероятно, связаны с деталями потенциала взаимодействия газ – поверхность.

Проведенные расчеты качественно описывают поведение нейтральных частиц в экспериментах по рассеянию кластеров воды [191–194]. Разделение зарядов в воде в жидкой фазе эффективно происходит при колебательном возбуждении молекул воды лазером [379]. Первое возбужденное колебательное состояние воды имеет энергию, близкую к энергии активации (0,6 эВ) для протолиза [379]. Образование положительных и отрицательных зарядов [190–193], по мнению авторов, возможно, связано с колебательным возбуждением молекул при столкновении кластеров воды с поверхностью.

В работе [370] исследовалась динамика столкновения больших кластеров воды ( $N = 1032, 4094$ ) с поверхностью графита при скоростях от 200 до 1000 м с<sup>-1</sup>. Температура кластеров составляла 180 К. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными в работах [197, 363, 368]. Показано, что при столкновении с поверхностью, наряду с прямыми каналами рассеяния, имеют место также процессы адсорбции-десорбции. Так, установлено, что кластеры размером  $N = 1032$  захватываются поверхностью и полностью фрагментируют за счет испарения. Кластеры размером  $N = 4094$  частично сохраняются при столкновении, если температура поверхности достаточно высокая ( $T_s \geq 600$  К). Они захватываются поверхностью и остаются на ней в течение времени примерно до 50 пс. После этого кластеры покидают поверхность. При этом происходит сильное испарение небольших фрагментов с поверхности кластеров. Размеры эмитированных от поверхности кластеров составляют 15–25 % от размеров падающих кластеров. Время, проведенное на поверхности, зависит от размера и скорости падающего кластера. Чем больше кластер и меньше его скорость падения на поверхность, тем дольше он находится на поверхности.

#### 4.6. Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что в случае умеренных (термических) энергий динамику столкновения ван-дер-ваальсовых кластеров с поверхностью можно представить следующим образом. Кластеры испытывают неупругое столкновение, при котором они скользят по поверхности, как бы зависая над газовой подушкой. При этом от них испаряются небольшие частички, находящиеся в температурном равновесии с материнским кластером. Кроме этого, основного, канала испарения кластеров имеют место также два других канала рассеяния. Это — диффузия атомов от поверхности, которые участвуют в процессе адсорбции-десорбции, и скользящая компонента больших и медленных фрагментов, которые сохранились после столкновения.

Канал испарения хорошо описывается термодинамической моделью [358], согласно которой частички термически испаряются с поверхности кластера, имеющего температуру  $T_{loc}$  и двигающегося со скоростью  $c_f v_{||}$  по поверхности, где  $c_f$  — коэффициент сохранения компоненты скорости, параллельной поверхности. Параметры  $T_{loc}$  и  $c_f$  можно получить из угловых распределений и времяпролетных спектров испаряющихся частиц. Эта модель довольно хорошо описывает экспериментальные результаты по рассеянию как беспримесных, так и смешанных кластеров от поверхности в широком диапа-

зоне условий [366, 380] (см. также [381–383]). Скользящая компонента рассеяния больших ван-дер-ваальсовых кластеров от поверхности хорошо описывается моделью динамической зонной структуры [359].

Особенностью рассеяния молекулярных кластеров воды (а также SO<sub>2</sub>) от твердой поверхности является возможность колебательного и вращательного возбуждения рассеянных частиц. В частности, при рассеянии кластеров воды от твердых поверхностей при скоростях столкновений  $\geq 1000$  м с<sup>-1</sup>, вероятно, возможно формирование положительно и отрицательно заряженных ионов за счет колебательного возбуждения молекул и инициирования реакции автопротолиза. Вместе с тем продемонстрирован совершенно другой канал формирования положительных и отрицательных ионов при столкновении кластеров полярных молекул с поверхностью. Поэтому для более детального выяснения природы формирования и разделения зарядов при столкновении кластеров воды с твердой поверхностью необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

## 5. Столкновение высокоэнергетических кластеров с поверхностью

### 5.1. Эмиссия электронов

Одним из процессов, сопровождающих столкновение высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью, является эмиссия электронов [198–215], а также других нейтральных и заряженных частиц (атомов, молекул, кластеров) [215, 384, 385]. Причем, если в качестве поверхности используется тонкая фольга (толщиной 5–300 нм), эмиссия частиц наблюдается с обеих ее сторон — с входной и выходной по отношению к падающему пучку [211, 215]. Механизмы эмиссии частиц при бомбардировке твердых тел кластерами во многом аналогичны механизмам, которые имеют место при столкновении с твердой поверхностью атомных [386, 387] и молекулярных [384, 388] ионов. Отметим, что эмиссия частиц при столкновении быстрых ионов с твердым телом уже давно является областью довольно активных исследований (см., например, обзорные статьи [388–394]). Это в значительной мере относится именно к эмиссии электронов [198–215, 384, 386, 387], рассмотрению которой и посвящен данный раздел.

Исследование эмиссии электронов и ионов от твердого тела позволяет получать информацию о механизмах взаимодействия частиц высокой энергии с атомами и электронами материала мишени, о механизмах торможения падающих частиц внутри твердого тела, о механизмах формирования каналов и разрушения материала мишени, а также о механизмах ионизации атомов мишени и сталкивающейся частицы. Эмиссия электронов позволяет также исследовать электронные свойства твердого тела. Кроме того, исследования эмиссии частиц важны с практической точки зрения. Процесс эмиссии электронов от твердых поверхностей лежит в основе работы детекторов частиц. Поэтому исследование эмиссии электронов особенно важно в связи с разработкой методов детектирования больших биологических молекул, а также низкоэнергетических частиц космической пыли (туманов) [215, 384]. Эмиссия электронов повсеместно используется в масс-спектрометрии для детекти-

рования ионов. Она является важным фактором при работе газовых разрядов, а также в эффектах электризации летательных аппаратов и других тел в космосе.

Отметим, что в отличие от столкновения с поверхностью быстрых атомных ионов при столкновении высокоэнергетических кластеров с поверхностью реализуется такая ситуация, когда на небольшой участок поверхности практически одновременно падает большое количество атомов. В результате этого в зоне столкновения с поверхностью концентрируется большая энергия. По существу, столкновение высокоэнергетического кластера с поверхностью является уникальной возможностью реализации высокой концентрации энергии на небольшом (площадью  $\leq 5-10 \text{ нм}^2$ ) участке поверхности. При этом могут достигаться очень высокие плотности мощности ( $\geq 10^{16} \text{ Вт см}^{-2}$ ). При столкновении кластера с поверхностью, как и в случае многоатомного иона, происходит наложение во времени процессов, которые сопровождают столкновение единичного атомарного иона с поверхностью. При этом могут проявляться кооперативные, а также когерентные во времени и пространстве эффекты. За счет этих эффектов скорости и выходы процессов, происходящих при столкновении кластеров с поверхностью, могут сильно отличаться от таковых для случая столкновения единичных атомных ионов. В разделах 5.1.1–5.1.3 мы кратко рассмотрим характер и механизмы электронной эмиссии, методы ее исследования и некоторые результаты по исследованию электронной эмиссии, полученные при взаимодействии кластеров с поверхностью.

**5.1.1. Характер и механизмы электронной эмиссии.** Эмиссия электронов с твердых поверхностей довольно хорошо изучена как экспериментально, так и теоретически для случая столкновений с поверхностью атомных и молекулярных ионов (см., например, обзоры [384, 393–396]). Результаты исследований показывают, что эмиссия электронов — очень сложный процесс, поскольку существует много механизмов и особенностей эмиссии электронов от твердой поверхности и от поверхности сталкивающегося кластера. Эти механизмы зависят как от типа (элементного состава), скорости, заряда и размера сталкивающейся частицы, так и от типа, структуры и чистоты поверхности [215, 386]. Сталкивающиеся с поверхностью атомные, молекулярные и кластерные ионы могут вырывать электроны из твердого тела за счет двух процессов — за счет кинетической энергии путем передачи ее поверхностным атомам и электронам в результате двойных столкновений (кинетическая эмиссия) и за счет потенциальной энергии в результате процессов оже-нейтрализации или девозбуждения (потенциальная эмиссия) [384, 386, 387]. Полный выход электронов является суммой этих двух вкладов:  $\gamma_{\text{tot}} = \gamma_{\text{PE}} + \gamma_{\text{KE}}$ .

**5.1.1.1. Потенциальная эмиссия.** Потенциальная эмиссия электронов происходит за счет безызлучательных процессов оже-нейтрализации или девозбуждения иона вблизи твердой поверхности [384, 386, 387]. Приближаясь к твердому телу, атомная частица вступает с ним во взаимодействие, приводящее к различным электронным переходам. В случае, когда сталкивающаяся с поверхностью частица имеет довольно большую внутреннюю энергию и движется со скоростью, превышаю-

щей тепловую ( $E_{\text{col}} \geq 5-10 \text{ эВ}$ ), основными процессами являются резонансные и оже-переходы [384, 386, 387]. Вероятность излучательных переходов, протекающих за времена около  $10^{-8} \text{ с}$ , для указанного случая мала, поскольку время взаимодействия частицы с поверхностью на несколько порядков меньше. При наличии у бомбардирующей частицы незанятого энергетического уровня, лежащего ниже уровня Ферми в металле, можно рассматривать систему частица–металл как возбужденную, причем возбуждение может быть снято [215, 384, 386, 387] эффектом Оже. При этом на вакантный уровень частицы перейдет один из электронов, а освобождающаяся энергия будет передана другому электрону. Это может быть либо второй электрон металла, либо электрон, находившийся ранее на возбужденном уровне частицы. Последний случай может реализоваться тогда, когда с поверхностью сталкивается возбужденный атом, а также тогда, когда бомбардирующей частицей является ион, который сначала резонансно нейтрализовался (резонансные переходы при наличии соответствующих уровней более вероятны). Таким образом, потенциальная эмиссия электронов может происходить как с поверхности твердого тела, так и с поверхности сталкивающейся частицы.

Максимальная энергия, которая высвобождается в этом процессе и которая может быть передана второму электрону, составляет  $E_i - U$ , где  $E_i$  — энергия ионизации или возбуждения иона, а  $U$  — минимальная энергия связи электрона в твердом теле. В случае металлов  $U = \Phi_w$ , где  $\Phi_w$  — работа выхода, а в случае изоляторов  $U = \chi$ , где  $\chi$  — сродство к электрону. Выброс электрона из твердого тела в вакуум имеет место при условии  $E_i - U > U$ . Следовательно, в случае потенциальной эмиссии электронов существует порог для энергии возбуждения ( $E_i \geq 2U$ ), но не для скорости иона, хотя зависимость от скорости может проявиться при конкуренции между различными механизмами девозбуждения, особенно в случае небольших молекулярных ионов [384]. В работе [390] дано эмпирическое соотношение для выхода электронов из металла в случае потенциальной эмиссии, индуцированной столкновением атомарного иона:

$$\gamma_{\text{PE}} \approx 3 \times 10^{-2} (0,8E_i - 2\Phi_w). \quad (5.1)$$

Из этого соотношения следует, что величина  $\gamma_{\text{PE}}$  мала (меньше единицы) для большинства ионов с единичным зарядом. Чем больше энергия ионизации сталкивающейся частицы и меньше работа выхода материала мишени, тем больше выход потенциальной эмиссии.

Большие выходы потенциальной эмиссии могут наблюдаться при столкновении с поверхностью многократно заряженных атомных или кластерных ионов. При квазирезонансном захвате электронов от мишени атомарные ионы в процессе нейтрализации становятся многократно возбужденными "полыми" атомами (атомами с незаполненными или с не полностью заполненными внутренними электронными оболочками) [397], которые в последующем эмитируют электроны за счет автоионизации. Поскольку указанные процессы нейтрализации и автоионизации происходят очень быстро (за времена  $\leq 10^{-14} \text{ с}$ ), один и тот же многократно заряженный ион, имеющий большую внутреннюю энергию, может претерпеть несколько циклов нейтрализации и

автоионизации, пока он взаимодействует с поверхностью. Автоионизация "полых" атомов обычно дает основной вклад в потенциальную эмиссию [398].

Как и в случае столкновения с твердой поверхностью атомных ионов, при столкновении многократно заряженных молекулярных или кластерных ионов с поверхностью также возможно образование "полых молекул" или "полых кластеров" [212, 213]. Однако их последующее девозбуждение не обязательно происходит таким же путем, как у атомарного иона. Приобретенная потенциальная энергия может быстро перераспределиться за счет внутренней конверсии [399] между многочисленными колебательными модами, приводя к сильному нагреву сталкивающейся частицы. В результате может иметь место задержанная во времени электронная эмиссия (см. раздел 5.1.1.3). Так, например, кластер  $C_{60}^{5+}$  при столкновении с поверхностью золота ( $\Phi_w = 5,1$  эВ) обеспечивает достаточную энергию (около 50 эВ), чтобы наблюдать большой выход потенциальной эмиссии. "Полый атом" с такой внутренней энергией дает существенный вклад в выход потенциальной эмиссии [398]. В то же время в ряде экспериментов установлено [208, 209, 212, 213], что от медленных "полых фуллеренов", в том числе и от кластера  $C_{60}^{5+}$ , потенциальная эмиссия не наблюдается (см. также раздел 5.1.3).

**5.1.1.2. Кинетическая эмиссия.** При больших скоростях падающей частицы ( $v \geq 10^7$  см  $s^{-1}$ ,  $E_{col} \geq 50$  эВ на одну атомную единицу массы) превалирует кинетическая эмиссия электронов с поверхности твердых тел [213, 215, 384]. При указанных скоростях многоатомные частицы (молекулярные и кластерные ионы) фрагментируют при столкновении с поверхностью и проникают в материал мишени [215] (см. также раздел 5.7). Эмиссия электронов от твердого тела индуцируется каждым отдельным образовавшимся фрагментом. Выход эмиссии электронов зависит от механизмов взаимодействия (атомно-атомные или атомно-электронные столкновения) и от механизмов торможения (атомный или электронный). Возбужденные электроны создаются вдоль всего пути движения частицы в твердом теле, однако в вакуум электроны эмитируют из небольшой зоны глубиной  $\lambda_e$ , которая лишь в несколько раз (в 2–5 раз) больше средней длины свободного пробега электрона в твердом теле. Длина свободного пробега электрона в металлах и полупроводниках изменяется примерно от 0,5 до 2 нм. В изоляторах из-за отсутствия свободных электронов средняя длина свободного пробега электрона значительно больше. Поэтому глубина области, из которой вырываются электроны, достигает 100 нм [215].

Кинетическая эмиссия обычно описывается как процесс, состоящий из трех следующих стадий [215]: 1) создание возбужденных электронов, 2) транспортировка освобожденных электронов в твердом теле, включая их умножение, и 3) прохождение электронов через потенциальный барьер поверхности. Возбужденные электроны могут быть обусловлены множеством процессов, которые можно разделить на прямые столкновения падающей частицы с атомами и электронами твердого тела и на вторичные процессы. К первым из названных процессов относятся возбуждение "свободных" валентных электронов твердого тела в бинарных столкновениях падающей частицы с электронами, ионизация внутренних оболочек атомов мишени, ионизация

самой падающей частицы. Они могут также включать потерю электронов из частицы-снаряда, если эта частица содержит электроны. К вторичным процессам относятся каскадное умножение первичных электронов внутри материала мишени, возбуждение электронов мишени отскакивающими атомами и рассеянной назад частицей-снарядом после ее столкновений с атомами мишени, одноэлектронный распад плазмонов и оже-распад электронного возбуждения из внутренних оболочек в частице-снаряде и в атомах мишени [215]. В отличие от потенциальной эмиссии для кинетической эмиссии электронов характерен порог по скорости (кинетической энергии) столкновения. Чтобы кинетическая эмиссия имела место, реализуемая при столкновении с поверхностью энергия должна, по крайней мере, превышать работу выхода электрона из материала мишени. В рамках модели свободных электронов пороговая скорость определяется [215] из соотношения

$$v_{th} = v_F \frac{1}{2} \left[ \left( 1 + \frac{\Phi_w}{E_F} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (5.2)$$

где  $v_F$  и  $E_F$  — соответственно скорость и энергия Ферми электронов. Для большинства металлов, где  $\Phi_w = E_F$  и  $v_F \approx 10^8$  см  $s^{-1}$ , скорость  $v_{th} \approx 0,2v_F \approx 2 \times 10^7$  см  $s^{-1}$ . Порог по энергии при этом составляет около 200–250 эВ на одну атомную единицу массы. Однако кинетическая эмиссия электронов может наблюдаться и ниже указанного порога [213, 215]. Это может быть связано с тем, что при скоростях ниже пороговых доминирующим источником кинетической эмиссии становится квазимолекулярная автоионизация в близких столкновениях между нейтральной падающей частицей и ядром иона мишени [215]. Выход электронов при кинетической эмиссии может достигать значительно больших величин по сравнению с потенциальной эмиссией — до одного–нескольких десятков электронов на один сталкивающийся ион [213–215].

**5.1.1.3. Термоэлектронная эмиссия.** При столкновении с твердой поверхностью больших кластеров или многоатомных молекул, а также их ионов возможен еще один вид эмиссии электронов — термоэлектронная [198–206]. Когда кластеры, которые являются сильно связанными, сталкиваются с поверхностью при умеренных скоростях ( $v \leq 10^6$  см  $s^{-1}$ ,  $E_{col} \leq 0,5$  эВ на одну атомную единицу массы), они довольно сильно нагреваются в результате столкновения (до 3000–5000 К), но рассеиваются от поверхности без разрушения. Как было показано в разделе 4, ван-дер-ваальсовы кластеры уже при энергии столкновения  $E_{col} \leq 0,5$  эВ на атом фрагментируют при соударении с поверхностью. В отличие от этого кластеры, характеризующиеся сильной связью (металлические, полупроводниковых материалов и углерода), выдерживают столкновение с твердой поверхностью без фрагментации вплоть до энергий столкновения  $E_{col} \approx 10$  эВ на атом (см. также раздел 5.7). Эта энергия сравнима с порогом разрушения твердого тела (2–10 эВ). Такие кластеры отскакивают от бомбардируемой поверхности в сильно возбужденном состоянии. Последующий процесс их диссоциации описывается теорией мономолекулярного распада [400], согласно которой большие возбужденные кластеры довольно долго живут до диссоциации. В результате могут наблюдаться задер-

жанная во времени фрагментация (диссоциация), а также ионизация кластеров. Указанная ионизация кластера является источником задержанной электронной эмиссии (термоэлектронной эмиссии) [399]. Процессы ионизации и фрагментации могут конкурировать и влиять друг на друга.

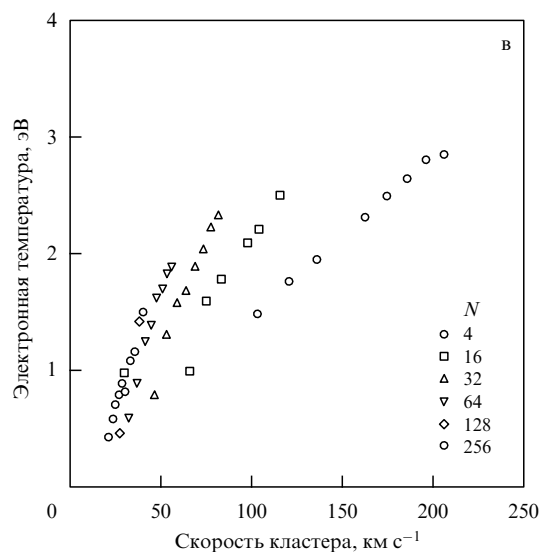
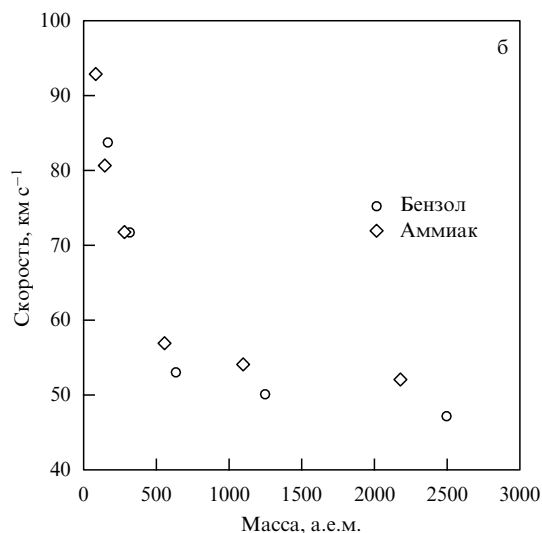
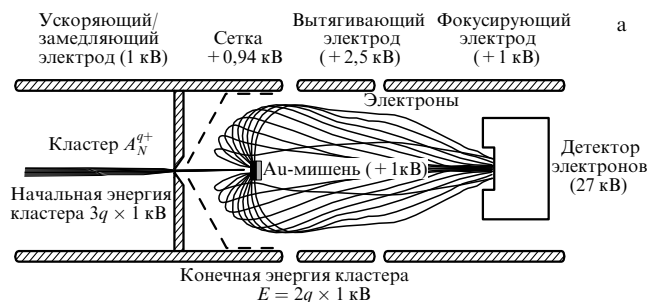
Наконец отметим, что при столкновении высокоэнергетических частиц с твердой поверхностью возможно также возбуждение составляющих их атомов или молекул в автоионизационные состояния. Последующий распад этих состояний также может привести к электронной эмиссии. Причем такая эмиссия электронов может наблюдаться как из зоны столкновения в момент соударения, так и от рассеянных частиц.

**5.1.2. Методы исследования электронной эмиссии.** Процессы потенциальной эмиссии длятся не дольше типичного времени  $\sim 10^{-13}$  с [401], а последующие (более поздние) процессы кинетической эмиссии электронов завершаются в течение  $10^{-12} - 10^{-11}$  с [402, 403]. Таким образом, процессы потенциальной и кинетической эмиссии электронов протекают довольно быстро при столкновении бомбардирующих частиц с поверхностью. Электроны, образующиеся в результате потенциальной и кинетической эмиссии, достигают детектор за время меньше его времени разрешения, которое обычно составляет  $\geq 10^{-9}$  с. Термоэлектронная эмиссия от рассеянного кластера может длиться до нескольких микросекунд [198–200, 399]. Следует отметить также, что размеры области, из которой происходит потенциальная и кинетическая эмиссия электронов, малы ( $\leq 2-5$  нм для кинетической эмиссии). Термоэлектронная эмиссия возможна и на большом пути движения возбужденного кластера, рассеянного от твердой поверхности. Следовательно, методы измерения электронной эмиссии в этих двух случаях должны быть различными.

Термоэлектронная эмиссия чаще всего измеряется времяпролетным методом с помощью времяпролетных масс-спектрометров [198–207]. При этом можно получить распределение эмитированных электронов по энергии [198, 199], измерить скорость эмиссии [200], определить квантовый выход эмиссии [207].

Для измерения кинетической и потенциальной эмиссии применяются другие методы [208, 209, 404–406]. Вместе с тем остается проблема разделения кинетической и потенциальной эмиссии. Такое разделение необходимо для понимания механизмов эмиссии. Существующие экспериментальные методы измерения выхода эмиссии электронов при столкновении с поверхностью атомных или кластерных ионов позволяют разделить вклады от потенциальной и кинетической эмиссии [407]. Для этого в экспериментах измеряется полный выход эмиссии с учетом статистики эмитированных электронов [208, 209, 404–407]. Экспериментальные методы позволяют также определять верхний порог для кинетической эмиссии. Как отмечено в разделе 5.1.1.2, он может не совпадать с энергетическим порогом для кинетической эмиссии, определяемым на основе процесса прямой передачи энергии от сталкивающейся частицы валентным электронам материала поверхности [407].

На рисунке 7а приведена схема установки для измерения потенциальной и кинетической эмиссии электронов. В экспериментах по измерению статистики числа эмитированных электронов падающий на мишень поток



**Рис. 7.** (а) Схема эксперимента по измерению статистики выхода электронов [209]. (б) Скорости кластеров, необходимые для индуцирования эмиссии электронов с температурой 2 эВ, в зависимости от массы кластеров. Энергия столкновения составляет 12,8 кэВ. Протонированные кластеры аммиака  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$  и ионные кластеры бензола  $(\text{C}_6\text{H}_6)_N^+$  сталкивались с поверхностью золота. (в) Зависимости электронной температуры от скорости и размера кластеров. Протонированные кластеры аммиака  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$  сталкивались с поверхностью золота. Число молекул в кластере указано на вставке. Область энергии столкновений 2–13 кэВ [207].

должен быть не больше нескольких тысяч частиц в секунду. Это ограничение позволяет увеличить время между столкновениями отдельных ионов с поверхностью и отдельно измерять сигналы, индуцированные каждым отдельным сталкивающимся ионом. Практиче-



ски все электроны с энергией  $< 60$  эВ, эмитированные мишенью, а также ионом, находящимся вблизи поверхности мишени, в переднюю полусферу, поворачиваются электрическим полем в обратном направлении, ускоряются и попадают на детектор с поверхностным барьером. Поворачивающим электроны полем является электрическое, приложенное между конусной сеткой (имеющей прозрачность 96%) и мишенью. Детектор электронов находится под напряжением 26 кВ по отношению к мишени. Время разрешения системы регистрации составляет  $\geq 10^{-6}$  с [209, 404, 405]. Таким образом,  $n$  электронов, которые эмитируются в результате столкновения отдельного иона с поверхностью, регистрируются как отдельный электрон с энергией  $n \times 26$  кэВ. Следовательно, области  $c_n$  под каждым  $n$ -м пиком измеренных таким образом сигналов (пропорциональные суммарному числу счетов) непосредственно связаны с вероятностью  $W_n$  эмиссии  $n$  электронов. Связь между  $W_n$  и полным числом эмитированных электронов при столкновении с поверхностью одного иона устанавливается [209, 404, 405, 407] соотношением

$$\gamma = \sum_{n=1}^{\infty} nW_n, \quad \sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1. \quad (5.3)$$

Вероятность  $W_0$  эмиссии нулевого числа электронов в указанных экспериментах обычно мала, и при сравнительно больших выходах электронов ( $\gamma \geq 3$ ) ею можно пренебречь [406].

Потенциальную эмиссию можно отделить от кинетической эмиссии двумя способами. Во-первых, потенциальная эмиссия наблюдается при сравнительно малых скоростях  $v \leq 10^6 - 10^7$  см  $s^{-1}$ , когда кинетическая эмиссия еще не имеет места. Во-вторых, при больших скоростях столкновения ( $v \geq 10^7$  см  $s^{-1}$ ) кинетическая эмиссия довольно быстро растет с увеличением скорости столкновения, в то время как потенциальная эмиссия менее критична к скорости столкновения. Ее вклад в суммарный сигнал представляет собой "постоянный фон", который легко может быть выделен из суммарного сигнала, измеренного методом статистики числа электронов [407].

**5.1.3. Экспериментальные результаты.** К основным целям экспериментальных исследований относится не только изучение механизмов, но и непосредственное измерение выхода и скорости электронной эмиссии, а также изучение зависимости этих параметров от типа, состава, заряда и размера кластера и свойств и состава материала поверхности. Важной характеристикой является зависимость выхода электронов  $\gamma_N$  от числа атомов в кластере. В качестве меры этой характеристики обычно принимают [210, 211] нормированное на одну частицу отношение  $R_N$  выхода электронов от кластера к выходу электронов от единичной составляющей кластер частицы:

$$R_N = \frac{\gamma_N}{N\gamma_1}. \quad (5.4)$$

В зависимости от скорости, структуры и типа связи сталкивающегося кластера (атомный, молекулярный, ван-дер-ваальсов или металлический), а также от структуры, чистоты и материала поверхности кооперативные

эффекты могут по-разному влиять на выход электронов. В результате в экспериментах наблюдаются как нелинейные ( $R_N > 1$  или  $R_N < 1$ ), так и линейные ( $R_N = 1$ ) зависимости выхода электронов. Значительный интерес представляет также определение доли кинетической энергии кластера, которая преобразуется в энергию внутреннего движения атомов (молекул) при столкновении кластера с поверхностью, поскольку от нее существенным образом зависит выход электронов.

Впервые эмиссия электронов, индуцированная столкновением высокоэнергетических кластеров с поверхностью, наблюдалась в работе [198] (см. также работу [199] этой же группы авторов). В ней дано и качественное объяснение эффекта. Высокоэнергетические молекулярные кластеры формировались при истечении молекул из импульсного сопла в смеси с легким газом-носителем (гелием). Скорость атомов гелия, истекающих из сопла при комнатной температуре газа над соплом, составляет около 1600 м  $s^{-1}$ . При такой скорости энергия кластера массой 600 а.е.м. составляет примерно 10 эВ. Исследования проводились с молекулярными кластерами  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$  и  $CH_3CN$ . Эмиссия электронов возникала при бомбардировке кластерами поликристаллических поверхностей Cu, Ni и Al, а также монокристалла Si. Кристаллы располагались на манипуляторе, находящемся в высоковакуумной камере, где давление составляло около  $10^{-8}$  торр. Камера была снабжена спектрометром рентгеновского излучения, электронной и аргонной ионной пушками и анализатором энергии электронов. Энергия эмитированных электронов могла измеряться с помощью спектрометра с разрешением около 0,3 эВ. Электроны детектировались многоканальным счетчиком.

Эмиссия электронов наблюдалась со всех исследуемых поверхностей. В пределах точности измерений распределение электронов по энергии было примерно одинаковым. Относительные выходы находились в последовательности Ni > Cu, Al > Si. Абсолютные выходы измерить было невозможно, поскольку не было известно распределение нейтральных кластеров по массам в исходном пучке. Эмиссия сильно зависела также от типа молекул, составляющих кластер. Например, кластеры бензола индуцировали сигнал меньшей интенсивности, чем кластеры  $CCl_4$  или  $CH_3CN$ . Обнаружено также, что при бомбардировке неочищенных поверхностей выход эмиссии был примерно на 20% больше.

Измеренное авторами распределение электронов по энергии довольно хорошо описывалось зависимостью

$$Y = Y_0 \exp\left(-\frac{E - \Phi_w}{kT_s}\right) \quad (E \geq \Phi_w),$$

где  $Y$  — выход электронов,  $Y_0$  — выход при  $E = \Phi_w$ ,  $E$  — энергия электронов,  $\Phi_w$  — работа выхода и  $T_s$  — "температура" поверхности, которая как раз и определялась в эксперименте. В измерениях с кластерным пучком  $CCl_4$  авторы установили, что температура поверхности составляет  $T_s \cong 5000$  К и что она слабо зависит от давления газа над соплом и материала поверхности.

Наблюдаемый эффект авторы объяснили тем, что энергия сталкивающихся кластеров частично передается атомам поверхности и она нагревается. В отличие от процесса столкновения с поверхностью одиночных молекул, при котором поверхности передается небольшая

доля энергии (около 1 % [408]), в случае столкновения кластеров передаваемая энергия может быть существенно больше. Это связано с тем, что низкочастотные колебания кластеров находятся в более хорошем резонансе с частотами колебаний атомов поверхности, чем это имеет место в случае свободных молекул, в особенности, характеризующихся высокочастотными колебаниями. По мнению авторов, при расстоянии взаимодействия между кластером и поверхностью, равном примерно  $1 \text{ \AA}$ , сила, действующая на кластер, летящий со скоростью около  $1600 \text{ м с}^{-1}$ , содержит частотные компоненты вплоть до  $1,6 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , которые значительно выше типичных ван-дер-ваальсовых частот, но едва достигают частот колебаний решетки [409]. Поэтому "фононы" ван-дер-ваальсова кластера могут быть сильно возбуждены, происходит поглощение энергии столкновения, и кластеры деформируются при столкновении. Вместе с тем деформация поверхности будет ограничена, поскольку частота поверхностных фононов выше.

Таким образом, в рассмотренной работе впервые было установлено, что при столкновении с поверхностью молекулярных кластеров с кинетической энергией, превышающей работу выхода металлов или полупроводников, наблюдается процесс эмиссии электронов. По мнению авторов, хотя эмиссия электронов в ряде процессов наблюдалась и ранее [410], индуцированные столкновением высокоэнергетических кластеров с поверхностью электроны наблюдались впервые и их можно назвать экзоелектронами.

Отметим, что, с одной стороны, эмиссия электронов возбужденными атомами или молекулами происходит практически мгновенно (за время  $\leq 10^{-16} \text{ с}$ ) [200]. С другой стороны, термическая эмиссия электронов с поверхности конденсированных веществ (например, вольфрамовой нити) характеризуется скоростями активации, плавно возрастающими с увеличением энергии возбуждения или температуры. Статистическая теория термоэлектронной эмиссии обычно дает хорошее микроскопическое описание этого процесса [411]. Исследования с кластерами показали, что имеет место медленная электронная эмиссия из сильно связанных атомных кластеров, включая вольфрам [201, 202], углерод [203, 204] и кремний [205, 206]. В этих исследованиях установлено, что задержанная эмиссия электронов является простым активированным процессом, который зависит от внутренней энергии и размера кластера, и что он имеет в своей основе общий механизм. Однако формула Аррениуса, выведенная для скорости эмиссии электронов в кластерах, не согласуется с таковой, используемой для скорости эмиссии от поверхности объемных сред. Эти результаты ставят вопрос о корректном количественном микроскопическом описании наблюдаемого процесса электронной эмиссии в кластерах.

Чтобы установить природу скорости электронной эмиссии и тем самым получить корректную микроскопическую теорию, в работе [200] исследовалась зависимость скорости эмиссии от энергии и температуры кластеров. Эксперименты проводились с кластерами углерода. В ходе исследований обнаружено [200], что при скорости столкновения менее  $14 \text{ км с}^{-1}$  эмиссия электронов происходит от рассеянных неразрушенных отрицательно заряженных кластеров. Скорость эмиссии была изучена в функции энергии столкновения для

кластеров разного размера ( $N = 58, 60, 70, 80$  и  $96$ ). Установлено, что она довольно сильно зависит как от энергии, так и от размеров кластеров. При этом эмиссия электронов наблюдалась в течение довольно большого времени и после момента столкновения кластеров с поверхностью. Показано, что скорость эмиссии имеет не вполне экспоненциальный характер. Это отражает тот факт, что внутренняя энергия кластеров после столкновения с поверхностью распределена в некотором диапазоне.

Как показано в работе [200], скорость эмиссии в зависимости от энергии столкновения довольно хорошо описывается формулой Аррениуса

$$k(E_i) = A \exp\left(-\frac{E_a}{\lambda E_i}\right), \quad (5.5)$$

в которой энергия столкновения  $E_i$  играет роль температурного параметра, а предэкспонента  $A$  и энергия активации  $E_a$  имеют обычный смысл. Полученная в работе [200] линейная зависимость  $\log k$  от  $1/E_i$  подтверждает, что процесс действительно является активированным и что именно энергия столкновения определяет температуру кластера. Для эмиссии электронов энергия активации, очевидно, равна энергии сродства к электрону для молекул  $C_{60}$  или  $C_{70}$  ( $2,65 \text{ эВ}$  [412]). Безразмерный параметр  $\lambda$  в соотношении (5.5) характеризует процесс передачи энергии столкновения в эффективную температуру ( $k_B T$ ) молекулы:  $\lambda = s/\alpha$ , где  $\alpha = U/E_i$  — доля энергии столкновения, перешедшая во внутреннюю энергию кластера, а  $s = 3n - 6$  — число колебательных мод в молекуле. Из экспериментально полученного наклона и известной величины сродства к электрону определено значение  $\alpha \cong 0,5$ . Это предельная величина для больших кластеров. Для среднего размера молекул величина  $\alpha$  составляет от  $0,1$  до  $0,15$ , а для более крупных сталкивающихся частиц, состоящих из значительно большего числа атомов, она лежит в пределах  $0,15 - 0,3$ .

В работе [200] установлено также, что при фиксированной энергии столкновения скорость эмиссии электронов сильно снижается с уменьшением размера кластера. Это также легко объяснить, используя формулу Аррениуса. Параметром, контролирующим процесс, теперь является энергия столкновения на один атом. Все зависимости, полученные в эксперименте, пересекают ось абсцисс примерно при одном и том же значении вблизи  $10^8 \text{ с}^{-1}$ , указывая на одинаковый (общий) механизм, лежащий в основе процесса. Однако эта величина не согласуется с предсказаниями статистической теории термоэлектронной эмиссии от поверхностей металлов [200]. Авторы показали, что статистическая теория скорости эмиссии электронов не подходит для описания эмиссии электронов от отрицательно заряженных фуллеренов. По мнению авторов, возможно, энергия после столкновения кластера с поверхностью передается в колебательные степени свободы кластера. В результате лимитирующим электронную эмиссию процессом может быть процесс передачи энергии из колебаний в электронное возбуждение. В этом случае предэкспонента должна включать константу электронно-колебательной связи, которая и составляет около  $10^{-8} \text{ с}$ , что находится в согласии с полученным в эксперименте результатом.

Детальные исследования эмиссии электронов, индуцированной столкновением высокоэнергетических молекулярных кластеров с поверхностью, выполнены в работе [207]. В ней заряженные, селективные по массе кластеры ускорялись в линейном ускорителе до скоростей 3–100 км с<sup>-1</sup>. Измерялся квантовый выход эмиссии электронов, а также распределение их кинетической энергии. Результаты измерений позволили оценить степень конверсии кинетической энергии ионов во внутреннюю энергию.

Кластеры генерировались при сверхзвуковом расширении легкого газа-носителя, содержащего определенное количество молекулярного газа, и заряжались электронным ударом. Эксперименты проводились с положительно заряженными кластерами бензола, содержащими до 100 молекул, и протонированными кластерами аммиака, содержащими до 250 молекул, которые получались из смеси газов, содержащей до 10% NH<sub>3</sub>. Отрицательно заряженные кластеры, в которых на один атом йода приходилось до 120 молекул воды, производились путем бомбардировки электронами паров йодбензола, содержащих небольшое количество воды. Мишени располагались в фокусе магнитного времяпролетного спектрометра электронной энергии, с помощью которого измерялась энергия электронов, эмитированных с поверхности мишеней.

Исследовалась эффективность эмиссии электронов с положительными и отрицательными кластерными ионами, распределение электронов по энергии (температура сгустка электронов), а также зависимость выхода электронов от типа и массы кластеров. Установлен ряд закономерностей. На рисунке 7б приведены скорости столкновений, которые необходимы для того, чтобы индуцировать электроны с температурой 2 эВ, в функции массы кластерных ионов. Показаны результаты для двух типов кластерных ионов — бензола и протонированного аммиака, сталкивающихся с поверхностью золота. Приведенные данные указывают на проявление кооперативного эффекта. Наблюдается различие в поведении изолированной молекулы и кластеризованных молекул. Эти данные указывают также на важность массы сталкивающихся кластеров для эмиссии электронов. На рисунке 7в показана ширина распределения кинетической энергии (температуры) эмитированных электронов при столкновении протонированных кластеров аммиака разного размера с поверхностью золота в функции скорости (энергии) кластерных ионов. Из приведенных зависимостей видно, что скорость, необходимая для достижения данной температуры электронов, уменьшается с увеличением размера кластеров.

Таким образом, в результате проведенных в работе [207] исследований установлено, что детальная информация о кластере или о качестве поверхности играет второстепенную роль в выходе вторичных электронов. Вероятно, это обусловлено довольно высокой концентрацией энергии в процессе столкновения. Во всех случаях, когда превышалась пороговая скорость, наблюдалась эмиссия электронов. Отрицательно заряженные кластеры индуцировали примерно в 3 раза больше электронов, чем положительно заряженные кластерные ионы. Этот эффект, вероятно, объясняется тем, что в отрицательных кластерах меньше энергия связи электронов. Число эмитированных электронов не пропорционально числу мономеров в кластере. Это указывает на коопе-

ративную природу процесса эмиссии электронов. Электронные температуры экстремально высокие (несколько десятков тысяч градусов), но меньше температур, которые получаются из вычислений, включающих единственную потенциальную поверхность. Отметим, что результаты измерений авторов количественно подтверждают хорошо известный в масс-спектрометрии факт, а именно: большие молекулы трудно детектируются (за счет эмиссии вторичных электронов), если они не ускорены до высоких скоростей.

В работах [208, 209] исследовалась эмиссия электронов при столкновении ионизованных кластеров различных элементов и с разными типами связи (ван-дер-ваальсовы атомные кластеры Ne<sub>N</sub><sup>+</sup> (N ≤ 100), вандер-ваальсовы молекулярные кластеры (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub><sup>+</sup> (N ≤ 120) и валентные кластеры типа фуллеренов C<sub>60,70</sub><sup>q+</sup> (q = 1–4)) с атомарно-чистой кристаллической поверхностью золота при кинетической энергии до 6 кэВ на единицу заряда кластера (qe). Основная цель этих исследований состояла в том, чтобы определить полные выходы электронов вблизи соответствующих порогов для их эмиссии. Выбор этих кластеров был обусловлен тем, что они имеют совершенно разные энергии связей (≈ 7,1 ± 0,4 эВ для разрыва связи C<sub>58</sub>–C<sub>2</sub> в кластерах углерода [413], ≈ 0,24 эВ для кластеров (N<sub>2</sub>)<sub>N=50</sub><sup>+</sup> [414]). Более того, в случае (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub> и C<sub>60,70</sub> значительное количество энергии столкновения может запасаться в колебательных модах, что, как ожидалось, может привести к различному характеру перераспределения энергии и разной кинетике эмиссии электронов. Установлено, что для трех рассматриваемых типов кластеров при примерно равных значениях массы и скорости выходы электронов различаются. По мнению авторов, это связано с разным характером, во-первых, распределения кинетической энергии кластера после столкновения между частицами кластера и атомами поверхности и, во-вторых, внутримолекулярного колебательного возбуждения кластеров. Для кластеров (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub><sup>+</sup> наблюдалось увеличение выхода электронов на частицу с ростом размера кластеров, в то время как для кластеров (Ne)<sub>N</sub><sup>+</sup> эта зависимость была практически линейной.

Интересный эффект обнаружен в работе [210], в которой исследовалась эмиссия электронов от твердой поверхности изолятора (CsI) при столкновении с ней кластеров золота Au<sub>N</sub> (N = 1–5) с очень большой энергией E<sub>col</sub> = 33–11000 кэВ на атом. Установлено, что число эмитированных электронов на один атом уменьшается с увеличением размера и энергии кластера. Авторы объяснили этот эффект "выметанием" (sweeping-out) на своем пути электронов из внешних оболочек атомов поверхности летящим с большой скоростью (~ 10<sup>7</sup> см с<sup>-1</sup>) кластером. Этот процесс индуцируется преимущественно фронтальными атомами кластера. В результате уменьшается число электронов на пути кластера, которые могли бы дать вклад в эмиссию при последующей ионизации атомов поверхности разреженными атомами кластера. Отметим, что аналогичный эффект уменьшения выхода эмиссии электронов на один атом кластера наблюдался также в работе [211] при бомбардировке пленки из углерода кластерами водорода H<sub>N</sub><sup>+</sup> (N = 1–13) с энергией в области 40–120 кэВ на протон.

В работах [212, 213] исследовался выход эмиссии электронов при бомбардировке поверхности кристаллического золота кластерами  $C_N^{q+}$  ( $N \leq 60$ ,  $q = 1-5$ ) с кинетической энергией 165 кэВ. Установлено, что выход электронов линейно зависит от размера кластера ( $R_N = 1$ ) в диапазоне  $15 \leq N \leq 60$ . В то же время выход электронов практически не зависит от заряда кластера. Это находится в явном противоречии с результатами по столкновению многократно заряженных атомных ионов с поверхностью. Отсутствие зависимости выхода электронов от заряда кластера авторы объясняют тем, что энергия возбуждения, которую приобретает кластер в процессе столкновения, быстро передается в колебательные степени свободы кластера, приводя к его сильному нагреву и фрагментации. Согласно проведенным авторами [212, 213] расчетам молекулярной динамики релаксация энергии идет, в основном, не через эмиссию электронов, а через более быстрый процесс фрагментации кластеров.

Итак, результаты исследований показывают, что электронная эмиссия критически зависит от многих факторов. Различается поведение электронной эмиссии в случае кластеров с ван-дер-ваальсовой связью и кластеров с ковалентной связью. Так, например, для кластерных ионов  $(N_2)_N^+$  и  $(Ne)_N^+$  выход электронов пропорционален скорости кластеров, а для кластерных ионов фуллеренов эта зависимость является нелинейной [208, 209]. В случае кластерных ионов  $(N_2)_N^+$  и  $C_{60,70}^{q+}$  их начальная кинетическая энергия может переходить, по крайней мере частично, во внутренние связи кластера. На каждой колебательной связи может запасаться до 1 эВ энергии. Эта энергия не сразу высвобождается через быструю электронную эмиссию. Однако после небольшого временного интервала она может вызвать термоэлектронную эмиссию от нагретого кластера. С другой стороны, быстрый нагрев кластера может привести к "мгновенной" его фрагментации и в результате — к уменьшению выхода электронной эмиссии.

В заключение этого раздела отметим, что в результате проведенных исследований достигнуто довольно глубокое понимание механизмов электронной эмиссии при столкновении кластеров с твердой поверхностью. Однако ряд вопросов остается открытым [385]. Так, ансамбль быстрых совместно движущихся атомов, который может быть сильно ионизован в первых слоях твердой мишени, не ведет себя как индивидуальный атом. Поэтому индуцированные на поверхности и в твердом теле процессы уже не являются предсказуемыми при высоких скоростях. Скорость эмиссии сильно увеличивается с ростом числа частиц в сталкиваемом кластере, но выход эмиссии не напрямую связан с количеством энергии, вложенной в материал. Давно известна сильная зависимость электронной эмиссии от адсорбированных на поверхности частиц газа, однако причины ее остаются не вполне выясненными [390].

## 5.2. Фрагментация кластеров при столкновении с поверхностью

Фрагментация кластеров и кластерных ионов при столкновении с поверхностью исследовалась в ряде экспериментальных и теоретических работ [46, 119, 120, 216–235]. Наиболее детально процесс фрагментации исследовался в [46]. В ней изучалось распределение по размерам заряженных кластерных фрагментов, формирующихся

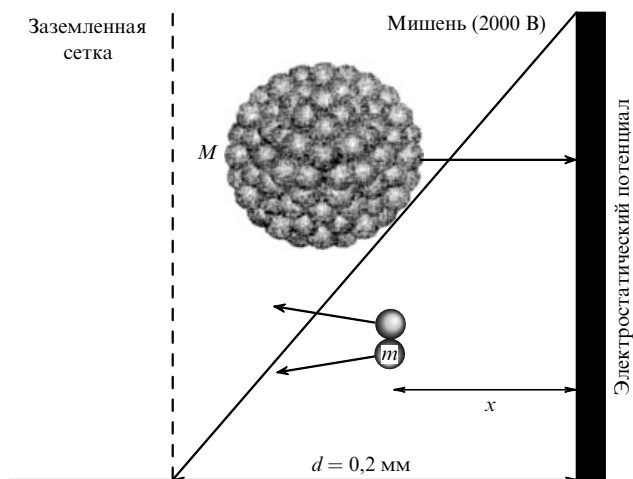
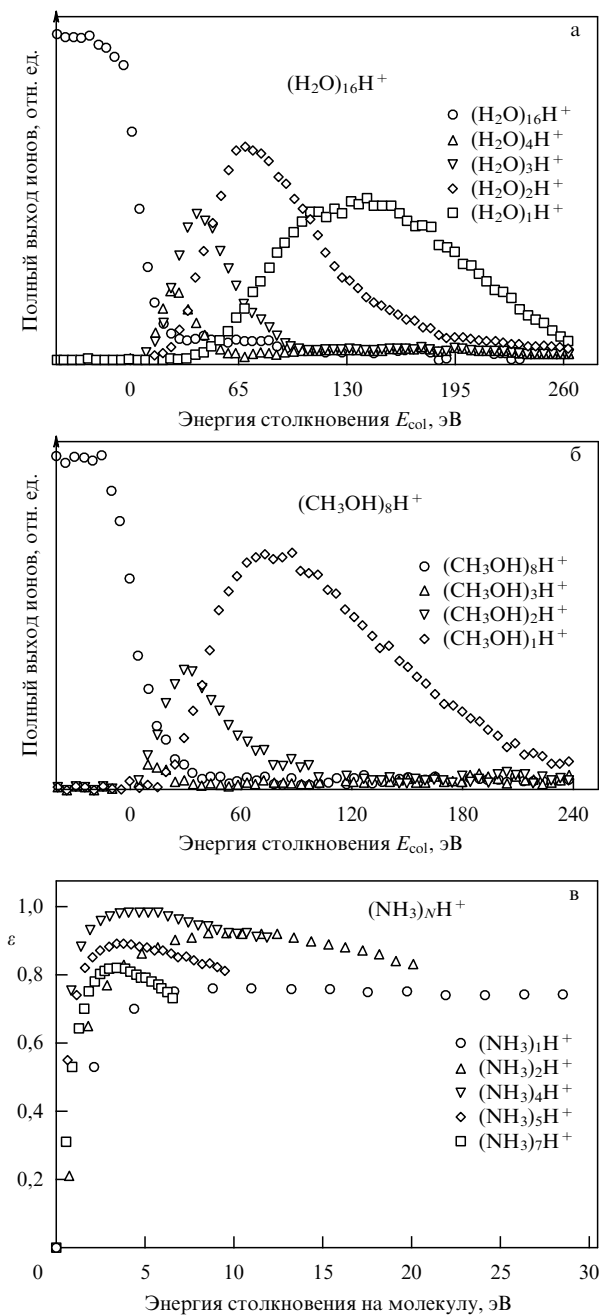


Рис. 8. Схема установки для измерения времени фрагментации кластеров при столкновении с поверхностью. Метод измерения основан на анализе кинетической энергии ионов фрагментов (см. текст) [46].

при столкновении кластерных ионов с кинетической энергией 1–100 эВ на молекулу с поверхностью алмазной пленки р-типа. Кластеры формировались при сверхзвуковом расширении молекулярного газа с носителем. На выходе из сопла производилась ионизация кластеров электронами от импульсного источника. Из расширяющейся струи выделялся молекулярный пучок, поступающий далее в первичный времяпролетный масс-спектрометр, в котором ионы вытягивались из пучка в направлении, перпендикулярном оси пучка, и ускорялись до кинетической энергии около 2000 эВ. Селекция ионов по массам производилась путем импульсного изменения высоковольтного напряжения на плоском ионном зеркале в определенные моменты времени, что позволяло отклонять кластерные ионы выбранного размера на  $90^\circ$  и направлять их в камеру рассеяния (примерно  $10^6$  ионов за импульс). Выделенные из пучка кластерные ионы направлялись перпендикулярно на поверхность мишени, которая нагревалась до температуры примерно 400 К. Энергия столкновения кластерных ионов могла изменяться за счет их замедления тормозящим потенциалом, прикладываемым между поверхностью и заземленной сеткой, расположенной перед поверхностью (рис. 8). Это же высоковольтное поле использовалось и для эффективного сбора и ускорения рассеянных ионов, что позволяло проводить анализ ионных фрагментов на основе их времени пролета от мишени до детектора с помощью вторичного времяпролетного масс-спектрометра, который был снабжен анализатором энергии, основанном на тормозящем потенциале. В экспериментах определялось распределение кинетической энергии ионных фрагментов. Разброс по энергии падающих на мишень кластерных ионов составлял менее 1% от их средней кинетической энергии.

Если потенциал  $U_{tar}$ , приложенный к мишени, больше кинетической энергии падающих ионов, то они упруго отражаются, не соприкасаясь с поверхностью. Чтобы инициировать столкновение ионов с поверхностью, приложенное напряжение должно быть меньше их кинетической энергии. Таким образом, энергия столкновений  $E_{col}$  определяется разностью между средней кинетической



**Рис. 9.** (а) Выход заряженных кластерных фрагментов при столкновении протонированных кластерных ионов воды  $(H_2O)_{16}H^+$  с поверхностью алмаза в зависимости от энергии столкновения  $E_{col}$ . Измеряемый сигнал от рассеянных кластерных ионов интегрировался для каждой массы. Результаты, показанные слева от значения  $E_{col} = 0$  эВ, относятся к отраженным кластерным ионам. (б) Выход фрагментов при столкновении протонированных кластерных ионов  $(CH_3OH)_8H^+$  с поверхностью алмаза в функции энергии столкновения  $E_{col}$  [46]. (в) Коэффициент упругости столкновения  $\epsilon = E_{rec}/E_{col}$  для протонированных кластерных ионов аммиака  $(NH_3)_N H^+$  в функции энергии столкновения  $E_{col}$  [46].

ской энергией падающих ионов  $E_i$  и потенциалом мишени  $U_{tar}$ :  $E_{col} = E_i - eU_{tar}$ , где  $e$  — элементарный заряд. Отрицательные энергии столкновений означают отражение.

На рисунке 9а приведены результаты исследований фрагментации протонированных кластеров, состоящих из 16 молекул воды, при различных энергиях столкнове-

ния. Установлено, что при малых энергиях столкновения ( $E_{col} \cong 0$ ) большинство сталкивающихся кластерных ионов  $(H_2O)_{16}H^+$  не фрагментируют при столкновении с поверхностью. Однако уже при незначительном увеличении энергии столкновения лишь небольшая доля падающих ионов сохраняется без фрагментации. Одновременно образуются небольшие ионные фрагменты  $(H_2O)_N H^+$ , где  $N = 1-4$ . Более крупные кластерные фрагменты не наблюдаются. С увеличением энергии столкновения размер кластерных ионных фрагментов уменьшается. При энергиях столкновений в области  $E_{col} = 0-10$  эВ, вероятно, имеет место эффективная нейтрализация медленных кластерных ионов, вследствие чего наблюдается "провал" в выходе фрагментов (рис. 9а) [46].

Общий результат исследования таков: в случае кластеров любого состава и размера образуются ионные фрагменты небольших размеров (в основном, это мономеры). Не наблюдаются ионные фрагменты, размеры которых на один либо два мономера меньше падающих на поверхность кластерных ионов. Отсутствуют также кластерные ионы промежуточных размеров. Очевидно, существует резкий переход от режима столкновений без фрагментации к режиму столкновений, когда кластеры полностью разрушаются. Следует отметить, что в рассматриваемой работе измерения производились только с положительно заряженными кластерными ионами.

Аналогичная картина фрагментации наблюдается и в случае других кластерных ионов, которые характеризуются водородной связью, таких как ионы кластеров аммиака [216, 217], воды [218] и метанола [46] (рис. 9б). Например, в случае столкновения с поверхностью небольших кластеров  $(CH_3OH)_8H^+$  формируются ионные фрагменты, содержащие вплоть до трех мономеров. Это отражает общую тенденцию, которая состоит в том, что чем больше размер падающего кластера, тем большего размера фрагменты могут формироваться. Тем не менее даже для кластеров, содержащих до 64 молекул, в самых крупных фрагментах было не более 6 молекул [46].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что распределения кластерных фрагментов, формирующихся при столкновении высокоэнергетических кластеров (или кластерных ионов) с поверхностью, сильно отличаются от распределений фрагментов, наблюдаемых при малых энергиях столкновений. В последнем случае процесс взаимодействия кластеров с поверхностью объясняется в рамках модели испарения кластеров, согласно которой происходит постепенная потеря (испарение) единичных мономеров из кластера [415] (см. раздел 4.3).

В рассматриваемой работе [46] распределение ионных фрагментов исследовалось в широких пределах от режима многократной фрагментации [219–224] до режима полного разрушения кластеров [225]. Резкий переход от режима, когда фрагментация отсутствует, к режиму, при котором имеет место полная фрагментация кластера, с увеличением энергии столкновения предсказывался теоретически в работах [226, 227]. Он объясняется конкуренцией двух зависящих от энтропии системы эффектов. При теоретическом рассмотрении предполагается, что происходит довольно быстрый процесс термализации поступательных степеней свободы [228]. Термодинамическое рассмотрение системы

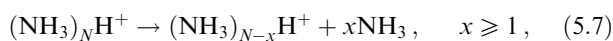
позволяет объяснить такой резкий переход в режим, при котором наблюдается полное разрушение кластера. Более того, теория предсказывает также, что процесс фрагментации кластера при столкновении с поверхностью происходит практически мгновенно (за время, меньшее 1 пс).

**5.2.1. Измерение времени фрагментации.** В работе [46] время фрагментации определялось экспериментально на примере протонированных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$ . Исследования основывались на измерении кинетической энергии (скорости) образующихся фрагментов. В исследованиях учитывался тот факт, что при мономолекулярном распаде кластерных ионов  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$  реализуемая кинетическая энергия составляет не более 10 мэВ [229, 230], и поэтому энергией отдачи можно пренебречь. Если принять, что электрическое поле между заземленной сеткой и поверхностью мишени однородно, то кинетическая энергия  $E_{\text{kin}}$  кластерных ионных фрагментов массой  $m$  в зависимости от расстояния, где этот фрагмент образовался, будет определяться соотношением

$$E_{\text{kin}} = eU_{\text{tar}} \left( \frac{xm}{dM} - \frac{x}{d} + 1 \right). \quad (5.6)$$

Здесь  $x$  — расстояние от мишени до точки, где произошла фрагментация, а  $M$  — масса сталкивающегося кластерного иона. Авторы измеряли кинетическую энергию иона фрагмента  $\text{NH}_4^+$ , возникающего при фрагментации кластерного иона  $(\text{NH}_3)_2\text{H}^+$ , при трех различных энергиях столкновения (30, 40 и 48 эВ). Во всех случаях средняя кинетическая энергия  $\text{NH}_4^+$  была примерно равна приложенному к поверхности потенциалу. Учитывая конечную величину временного разрешения установки (которая составляла около 120 пс), авторы установили, что процесс фрагментации кластеров происходит за времена, меньшие 120 пс. Авторы измеряли также среднюю кинетическую энергию ионов димеров и мономеров, как наиболее поздно образующихся осколков при фрагментации кластерного иона  $(\text{NH}_3)_{10}\text{H}^+$ , и установили, что фрагментация происходит за время меньше 80 пс.

Следовательно, процесс фрагментации кластерных ионов при столкновении с поверхностью идет гораздо быстрее, чем процесс испарения, при котором, в основном, имеет место последовательная потеря единичных мономеров (см. раздел 4.3) [415], как это было показано расчетами молекулярной динамики [217]. Следует отметить [46], что время метастабильной диссоциации протонированных кластерных ионов аммиака, которую можно представить в виде



составляет микросекунды [230–232]. Таким образом, при столкновении высокоэнергетических кластеров с поверхностью происходит ультрабыстрый нагрев кластера, перераспределение энергии внутри него и диссипация энергии в результате разрушения кластера. Это находит применение в индуцированных столкновением химических реакциях (см. раздел 5.3). Например, продукты протекающих при столкновении кластеров с поверхностью химических реакций будут кинетически

стабильными, поскольку кластер после столкновения быстро распадается, и поэтому отсутствуют условия для удержания продуктов в кластере и их релаксации.

**5.2.2. Потери энергии за счет передачи ее поверхности.** При исследовании столкновений высокоэнергетических кластеров или кластерных ионов с поверхностью важно знать, какая энергия передается от кластера к поверхности. Этот вопрос можно исследовать, например, путем измерения энергии отдачи рассеянных от поверхности неразрушенных кластерных ионов [46]. Энергия отдачи  $E_{\text{rec}}$  определяется разностью между средней кинетической энергией рассеянных ионов  $E_s$  и потенциалом мишени  $U_{\text{tar}}$ :  $E_{\text{rec}} = E_s - eU_{\text{tar}}$ .

На рисунке 9в приведены результаты исследований [46] коэффициента упругости столкновения  $\epsilon$ , который определяется как отношение энергии отдачи  $E_{\text{rec}}$  к энергии столкновения  $E_{\text{col}}$ :  $\epsilon = E_{\text{rec}}/E_{\text{col}}$ , для протонированных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$  ( $N = 1, 2, 4, 5, 7$ ) в функции энергии столкновения. Видно, что при малых энергиях столкновения ( $< 2,5$  эВ на молекулу) кластерные ионы, рассеянные от поверхности мишени, теряют значительную часть ( $\geq 60-70\%$ ) своей кинетической энергии, в то время как при больших энергиях столкновения теряется небольшая доля ( $< 20-30\%$ ) кинетической энергии кластера. Следовательно, при высоких значениях  $E_{\text{col}}$  упругость столкновения кластер–поверхность довольно высока. Как правило, около 75% кинетической энергии столкновения остается в рассеянных исходных кластерных ионах. Для случая очень твердой поверхности алмаза этот результат не является неожиданным. Он согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики [119, 120, 143].

В конце этого раздела кратко рассмотрим довольно интересные, на наш взгляд, результаты работ [233–235]. В [233] исследовалось столкновение кластерных ионов  $\text{Na}_{14}\text{F}_{12}^+$  с поверхностью графита при сравнительно низких энергиях столкновения (0–20 эВ). Наблюдалось образование фрагмента  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ , т.е. в результате столкновения происходила демееталлизация кластера. Такой канал фрагментации авторы объяснили как процесс десорбции атома  $\text{Na}^{(0)}$  с поверхности кластера. Существование такого (низкоэнергетического) канала фрагментации было предсказано ранее в работе [416]. Энергия фрагментации кластера по указанному каналу составляет около 1,1 эВ, что значительно меньше энергии испарения  $\text{NaF}$  (2,5–3,5 эВ) или энергии связи электрона (3,5–4 эВ) [233].

В работе [234] в экспериментах с кластерными ионами углерода ( $\text{C}_{60}^\pm$ ,  $\text{C}_{70}^+$ ,  $\text{C}_{84}^+$ ) установлено, что даже при довольно высоких энергиях столкновения (более 200 эВ) кластеры рассеиваются от поверхности кремния (100) и графита (001) без фрагментации. При энергиях столкновения кластера  $\text{C}_{60}^-$  свыше 120 эВ рассеяние материнских ионов сопровождалось эмиссией электронов. Аналогичные результаты по фрагментации получены в работе [235], в которой исследовалась динамика столкновения кластера  $\text{C}_{60}$  с поверхностью алмаза (111). Установлено, что, хотя значительная часть (25–30%) энергии столкновения ( $E_{\text{col}} = 150-200$  эВ) трансформируется во внутреннюю энергию кластера и он сильно нагревается (до 3000–4000 К), кластер выдерживает столкновение без фрагментации. Отметим, что подобный результат (высокая прочность) наблюдался также при совершенно

другом способе возбуждения кластера  $C_{60}^+$ , а именно при лазерном УФ-возбуждении за счет многофотонного поглощения [417]. Эти эксперименты показывают, что кластеры (молекулы) углерода, имеющие замкнутую полую структуру, характеризуются чрезвычайно высокой стабильностью по отношению к фрагментации (см. также работы [418–420]).

### 5.3. Индуцированные столкновением кластеров химические реакции

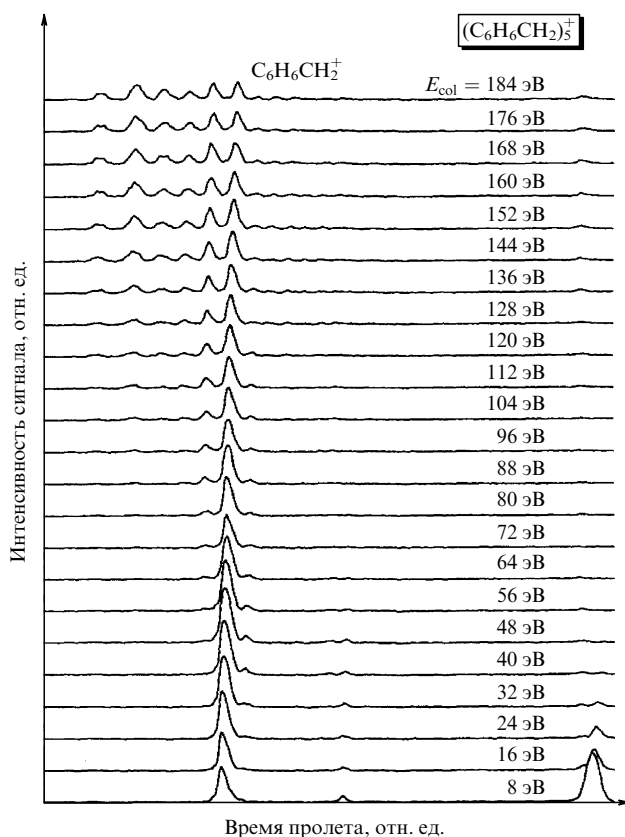
**5.3.1. Диссоциация молекул.** Приведенные выше результаты показывают, что при столкновении кластерных ионов с поверхностью имеет место быстрая и эффективная их фрагментация, а также быстрое перераспределение энергии внутри кластерного иона и небольшие потери кинетической энергии за счет ее передачи поверхности мишени. Другим показателем того, что внутри кластерного иона содержится много энергии, является разрыв молекулярных связей внутри сталкивающегося кластера (см., например, [110–120]). В качестве примера рассмотрим диссоциацию кластерных ионов толуола при столкновении с поверхностью [46]. На рисунке 10 приведены времяпролетные спектры ионов, рассеянных от поверхности в результате столкновения ионов пентамера толуола  $(C_6H_6CH_2)_5^+$ . При малых энергиях столкновения  $E_{col} \leq 30$  эВ, в основном, детектируются небольшое количество рассеянных нераспавшихся материнских кластерных ионов, некоторое количество ионов димеров  $(C_6H_6CH_2)_2^+$ , а также ионы мономера толуола. При энергиях столкновений в диапазоне примерно 16–

160 эВ ионный пик мономера толуола доминирует. В то же время при энергиях столкновения более 60 эВ начинается диссоциация кластерных ионов. В масс-спектре преобладают ионы фрагментов  $C_6H_6^+$ . При энергиях столкновения более 120 эВ молекулы распадаются полностью и образуется полная серия фрагментов  $C_nH_i^+$  с  $n = 2–6$ .

**5.3.2. Размерные эффекты. Молекулярный клин.** Диссоциация молекул при столкновении высокоэнергетических кластеров с поверхностью наблюдалась и для других молекул в кластерах [115–117]. Мощный импульс силы, возникающий в кластере при столкновении, может инициировать специфические химические реакции в кластере, которые не реализуются в термических условиях возбуждения. Простейшим примером специфических реакций, индуцированных столкновением кластеров с поверхностью, является диссоциация двухатомных молекул или ионов, внедренных в кластеры, состоящие из химически инертных сольватных молекул или атомов (solvent-assisted dissociation) [110, 111]. Действительно, например, расчеты молекулярной динамики [118–120] показывают, что диссоциация молекул  $I_2$  внутри кластера  $I_2(Rg)_N$  при его столкновении с твердой поверхностью значительно ускоряется сольватными атомами инертного газа, т.е. химически инертные атомы способствуют диссоциации молекул  $I_2$ . Такой процесс диссоциации должен сильно зависеть от пространственного расположения сольватных атомов (от геометрической структуры) и, следовательно, от числа атомов, окружающих реакцию молекулу.

Можно полагать [116], что размерный эффект лучше проявляется при диссоциации ионных кластеров, чем нейтральных, поскольку в ионном кластере сольватные молекулы находятся ближе друг к другу в пространстве. Кроме того, в случае ионных кластеров легче производить селекцию кластеров по размерам с помощью масс-спектрометра. Чтобы изучить механизмы таких реакций, в работах [115–117] были выполнены экспериментальные исследования и компьютерные расчеты по диссоциации двухатомного реагента  $I_2^-$ , внедренного в кластерный анион  $I_2^-(CO_2)_N$ , при его столкновении с поверхностью кремния. Этот кластерный анион очень подходит для указанной цели, поскольку молекулы  $CO_2$  ориентированы около молекулярного иона  $I_2^-$  вполне определенным образом [421, 422]. Поэтому в данном случае легче выяснить роль сольватной молекулы в диссоциации двухатомного реагента при столкновении кластера с поверхностью.

В экспериментах [115–117] кластерные анионы  $I_2^-(CO_2)_N$  ( $N = 0–30$ ) взаимодействовали с поверхностью кремния при энергиях столкновений в расчете на один молекулярный анион  $I_2^-$  от 1 до 80 эВ в высоковакуумной камере, снабженной времяпролетным масс-спектрометром с тормозящим потенциалом. С помощью масс-спектрометра детектировались рассеянные от поверхности анионы продуктов. В результате исследований установлено, что при столкновении кластера  $I_2^-(CO_2)_N$  с поверхностью происходит диссоциация центрального иона  $I_2^-$ . Изучена доля  $f_{dis}$  продиссоциировавших анионов  $I_2^-$  в функции энергии столкновения и числа  $N$  молекул  $CO_2$  в кластере. Наблюдалась довольно сильная зависимость  $f_{dis}$  как от энергии столкновения, так и от числа  $N$  (при  $E_{col} \geq 30$  эВ) (рис. 11). Следует



**Рис. 10.** Времяпролетные спектры ионов, рассеянных от поверхности алмаза при столкновении кластерных катионов  $(C_6H_6CH_2)_5^+$  с поверхностью при различных энергиях столкновения  $E_{col}$  [46].

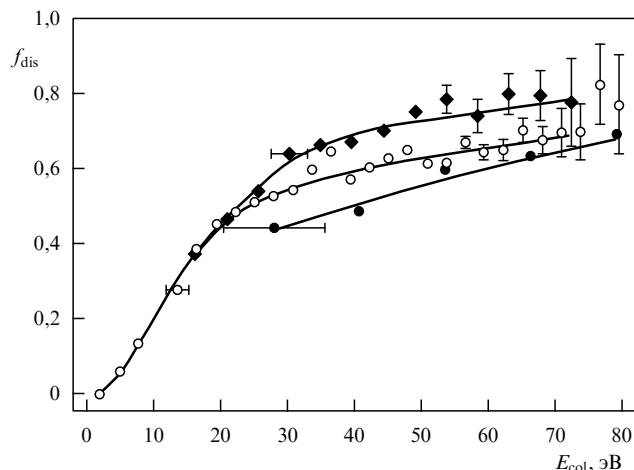


Рис. 11. Доля  $f_{dis}$  продиссоциировавших молекулярных ионов  $I_2^-$  в зависимости от энергии столкновения на одну молекулу  $I_2^-$  при столкновении  $I_2^- (CO_2)_N$  с поверхностью кремния: ● —  $N = 0$ , ○ —  $N = 10$ , ◆ —  $N = 20$  [116].

отметить, что заметную зависимость  $f_{dis}$  от  $N$  авторы объясняют эффектом клина (wedge effect). Этот эффект заключается в том, что определенное количество молекул  $CO_2$  ( $N = 5-10$ ), находящихся вблизи связи  $I_2^-$ , как бы образуют молекулярный клин и при столкновении кластера разрывают эту связь механически таким образом, как будто с помощью клина ударом молотка раскалывается кусок дерева. Установлено также [115–117], что, когда сольватная оболочка заполнена полностью, диссоциация  $I_2^-$  подавляется. Имеет место эффект оболочки (cage effect). Диссоциация  $I_2^-$  в этом случае подавлена из-за рекомбинации продуктов диссоциации (атомов I и  $I^-$ ) в полностью заполненной сольватной оболочке. Результаты экспериментов и наблюдаемые эффекты были подтверждены также расчетами молекулярной динамики [115–117]. В том числе показано [116], что если геометрия кластерного аниона, сталкивающегося с поверхностью, является подходящей, то даже одной молекулы  $CO_2$ , локализованной вблизи "тали" молекулярной связи  $I_2^-$ , достаточно, чтобы разорвать эту связь.

Установлено, что диссоциация аниона  $I_2^-$  происходит за счет преобразования энергии столкновения в колебательную энергию молекулярного аниона. Окружающие же реагент сольватные атомы или молекулы помогают концентрировать внутреннюю энергию кластера на молекулярной связи, увеличивая тем самым колебательную энергию реагента. Таким образом, результаты исследований показывают, что эффекты окружения и размерные эффекты (геометрия кластера) существенно влияют на эффективность протекания химических реакций, индуцированных столкновением кластеров с поверхностью.

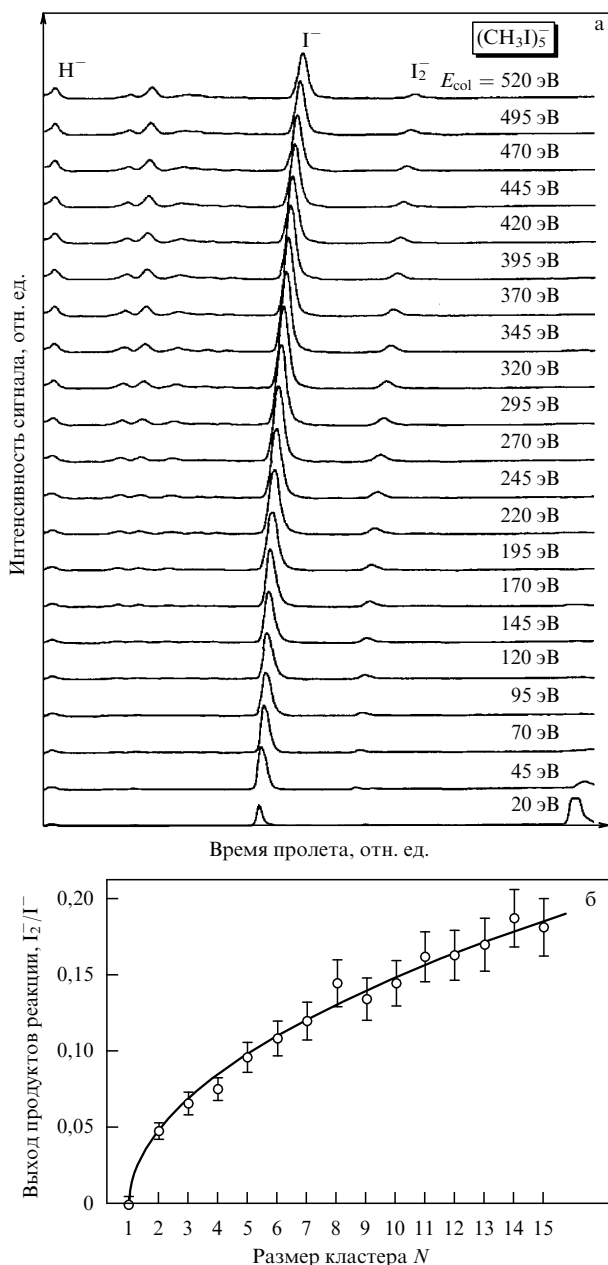
**5.3.3. Образование химических связей.** В то время как индуцированные столкновением реакции диссоциации довольно хорошо известны также из исследований взаимодействия индивидуальных молекул с поверхностью (см., например, [423–425]), при столкновении высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью имеют место характерные только для кластеров специфические коллективные явления, такие как, напри-

мер, образование химических связей [121–128, 426]. В работах [122, 123, 125] показано, что в результате столкновения кластеров с твердой поверхностью можно индуцировать реакции с высоким барьером. В этом подходе холодный, связанный ван-дер-ваальсовой связью кластер, в котором сольватированы реагенты, сталкивается с твердой стенкой при сверхзвуковых скоростях [143, 198, 236, 426–428]. При столкновении кинетическая энергия перераспределяется внутри кластера, в результате чего он ультрабыстро (за десятки фемтосекунд) нагревается. Исходя из эквивалентности температуры и кинетической энергии случайного движения, можно грубо оценить температуру внутри кластера при столкновении. Если вся кинетическая энергия направленного движения кластера при столкновении переходит в энергию случайного движения составляющих его частиц, то, например, при скорости столкновения  $4 \text{ км с}^{-1}$  кластер может нагреться до температуры более  $10^4 \text{ К}$ . Даже если часть кинетической энергии столкновения передается поверхности [46, 179], высокие температуры внутри кластера все равно достижимы. Через небольшой промежуток времени после этого нагрева кластер распадается на фрагменты [216, 217, 227, 429].

Согласно компьютерным вычислениям и данным эксперимента [46, 115–117, 120] (см. также раздел 5.3.1) может иметь место разрыв химической связи внутри кластера. Гораздо менее очевидным является факт формирования новых связей внутри кластера за то очень короткое время, в течение которого живет кластер с момента нагрева до фрагментации. Этот промежуток времени слишком мал, поскольку кластер быстро (за времена  $\approx 100 \text{ фс}$ ) распадается [217, 227]. Однако компьютерные расчеты показывают, что, поскольку имеется время для 3–5 столкновений частиц между собой, такие реакции возможны. Это справедливо даже для четырехцентровых реакций [123], которые протекают только в случае колебательного возбуждения реагентов [121]. Необходимое для реакции колебательное возбуждение становится возможным, когда реагенты сольватированы в химически инертном кластере. Расчеты четко показывают [123], что до начала реакции реагенты активируются окружающими их частицами.

Первый пример такой реакции — реакция кластерных ионов йодометана  $(CH_3I)_N^-$ , в результате которой образуется ион молекулярного йода  $I_2^-$  [46] (см. также работы [114, 128]). На рисунке 12а приведены вторичные времяпролетные спектры кластерных анионов  $(CH_3I)_5^-$ , рассеянных от поверхности алмазной мишени при различных энергиях столкновения. При малых энергиях столкновения ( $E_{col} < 20 \text{ эВ}$ ) кроме родительских кластерных ионов присутствуют анионы водорода, атомарного йода и незначительное количество ионов димера  $(CH_3I)_2^-$ . С увеличением энергии столкновения выход ионов димера прекращается и при энергиях столкновения  $E_{col} > 45 \text{ эВ}$  появляется новый пик, соответствующий иону молекулярного йода  $I_2^-$ . Максимальная величина этого пика наблюдается при  $E_{col} \approx 200 \text{ эВ}$ , а при дальнейшем увеличении энергии столкновения происходит насыщение выхода  $I_2^-$ . На рисунке 12б приведена зависимость нормированного выхода реакции от размера сталкивающегося кластера [46]. Она хорошо описывается [46] функциональной зависимостью вида  $I_2^-/I^- \propto \sqrt{N-1}$ .





**Рис. 12.** (а) Вторичные времяпролетные спектры кластерных анионов йодометана  $(\text{CH}_3\text{I})_5^-$ , сталкивающихся с поверхностью алмаза, при различных энергиях столкновения  $E_{\text{col}}$ . (б) Выход продукта реакции молекулярного  $\text{I}_2^-$ , нормированный на выход атомарного йода  $\text{I}^-$ , в функции размера  $N$  кластерных анионов йодометана  $(\text{CH}_3\text{I})_N^-$ . Энергия столкновения  $E_{\text{col}} \cong 200$  эВ соответствует максимальному выходу продуктов. Сплошная линия — подгонка к экспериментальным результатам [46].

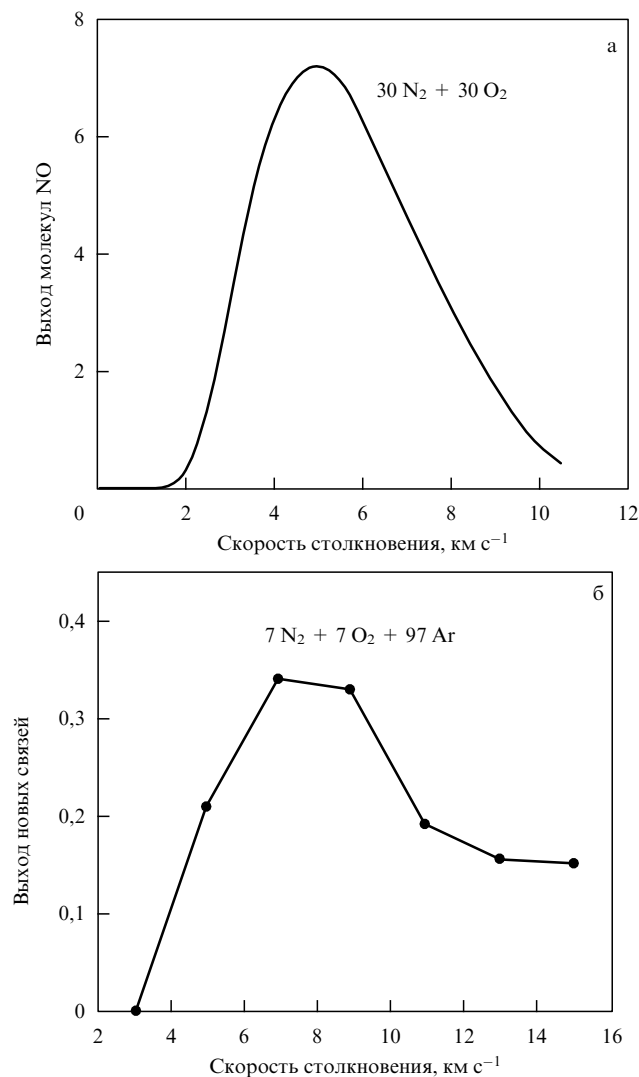
Следует отметить некоторые важные особенности приведенных выше результатов [46]. Во-первых, существует порог величиной около 3 эВ для образования молекулярного йода при столкновении аниона пентамера йодометана (рис. 12а) с поверхностью. Во-вторых, имеет место довольно сильная зависимость выхода реакции от размера кластера. В то время как в случае столкновения молекулярных ионов йодометана с поверхностью реакция образования молекулярного йода не наблюдается, при столкновении кластерных ионов, состоящих из 15 молекул йодометана, относительный

выход реакции увеличивается до 15 %. Следует отметить также, что в рассматриваемых экспериментах поток кластерных ионов на поверхности был довольно мал. Поэтому, даже если принять, что коэффициент прилипания равен единице, вероятностью образования молекулярной связи за счет рекомбинационной десорбции можно пренебречь [46].

Чтобы изучить влияние растворителя (молекулярного состава кластера) на реакционную способность, авторы работы [46] исследовали также столкновение с поверхностью алмазной пленки анионов трифлюорометана  $(\text{CHF}_3)_N^-$ . Установлено, что при энергиях столкновения больше 25 эВ детектируются анионы  $\text{C}_2\text{H}_2^-$ , количество которых достигает максимума при промежуточной энергии столкновения около 150 эВ. Такое поведение существенно отличается как от поведения ионного пика фрагмента  $\text{F}^-$ , так и от поведения ионного пика продукта  $\text{F}_2^-$ . В последнем случае интенсивность пика растет с увеличением энергии столкновения.

Полученные в рассматриваемой работе результаты можно сопоставить с результатами компьютерного моделирования процесса образования молекулярного йода при столкновении нейтральных кластеров  $(\text{CH}_3\text{I})_N$  с твердой поверхностью [128]. Строго говоря, сравнивать эти результаты между собой нельзя, поскольку в одном случае кластеры заряжены, а в другом нейтральны. Однако из расчетов следует, что именно тяжелые высокоэнергетические ядра атомов определяют динамику кластера. В расчетах установлено, что выход молекулярного йода составляет около 10 % на одну молекулу  $\text{CH}_3\text{I}$ . При  $N \geq 15$  выход молекулярного йода не растет с увеличением размера кластера. Согласно результатам расчета, как и в эксперименте, выход молекулярного йода уменьшается при высоких энергиях столкновения. Хотя не вполне одинаково, но аналогичным образом ведет себя и отношение выходов молекулярного и атомарного йода в зависимости от размера кластера. Высокий барьер для четырехцентровой реакции или для диссоциации означает, что существует большой порог для образования продуктов, однако при некотором значении избытка энергии будет происходить диссоциация образующегося молекулярного йода. Расчетами показано также, что механизм возбуждения кластера и образования молекулярного йода хорошо описывается моделью, которая основана на учете жестких двойных столкновений между частицами в кластере (см. раздел 4.2).

**5.3.4. Горение воздуха.** Рассмотрим теперь кратко результаты работы [125], в которой методом компьютерного моделирования исследовалась возможность индуцировать реакцию горения воздуха ( $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ ) при столкновении кластеров с твердой поверхностью (см. также работы [122, 124] этих же авторов). Отметим, что энергетический барьер для протекания указанной реакции составляет около 13 эВ [125]. В работе [125] показано, что при некоторой комбинации условий, которые реализуются внутри кластера, нагретого за счет столкновения с поверхностью при сверхзвуковых скоростях, можно индуцировать реакцию горения воздуха. Расчеты проводились как с беспримесными кластерами  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , так и с кластерами инертного газа, содержащими внутри себя несколько молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ . При этом в обоих случаях наблюдается образование



**Рис. 13.** Формирование новых связей в перегретой кластерной системе O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> в функции скорости столкновения: (а) зависимость выхода молекул NO от скорости столкновения для кластера, состоящего из 30 молекул N<sub>2</sub> и 30 молекул O<sub>2</sub>. Зависимость получена с помощью формализма максимума энтропии, (б) выход новых связей (нормированный на количество первоначальных связей), полученный методом молекулярной динамики в условиях, когда кластер, состоящий из 7 молекул N<sub>2</sub> и 7 молекул O<sub>2</sub>, внедренный в кластер, состоящий из 97 атомов аргона, сталкивается с холодной (30 К) поверхностью [125].

довольно большого количества NO (до 30 % от исходных молекул) и небольшого количества N<sub>2</sub>O в результате нагрева кластеров при столкновении с поверхностью (рис. 13). К образованию N<sub>2</sub>O приводит четырехцентровая реакция N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>O + O. По результатам расчетов N<sub>2</sub>O образуется довольно горячим и распадается по мере фрагментации кластера. Эффективное образование продуктов начинается при скоростях столкновения около 3 км с<sup>-1</sup>, что соответствует числу Маха M около 11. Этот результат находится в согласии с данными [430] о том, что интенсивное горение воздуха имеет место в носовой части космических летательных аппаратов при их вхождении в атмосферу при скоростях около 15 М. Поскольку космический аппарат при вхождении в атмосферу нагревается очень сильно, возможно, что он индуцирует реакцию горения воздуха

и при меньших скоростях. Согласно результатам работы [125] в случае чистой, плоской и химически инертной поверхности порог для выхода продуктов почти не зависит от температуры поверхности вплоть до довольно высоких температур. Это не удивляет, поскольку при таких скоростях кинетическая энергия молекул очень большая. Таким образом, в рассматриваемой работе [125] теоретически показано, что кластеры, состоящие из молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> или молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> и инертного газа, при доступных скоростях столкновения с поверхностью будут довольно эффективно воспламеняться. Насколько нам известно (см. также работы [125, 129]), реакция "горения воздуха" при столкновении кластеров с поверхностью экспериментально еще не наблюдалась. В расчетах на примере кластеров 30 N<sub>2</sub> + 30 O<sub>2</sub> показано также, что при скоростях столкновения, больших 7–8 км с<sup>-1</sup>, наблюдается образование электронно-возбужденных частиц и ионов O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> и NO<sup>+</sup>.

В заключение отметим, что недавно в работе [129] методом молекулярной динамики исследовалось колебательное возбуждение молекул N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при столкновении кластеров (N<sub>2</sub>)<sub>N</sub> и (O<sub>2</sub>)<sub>N</sub> с твердой поверхностью. Установлено, что заметное колебательное возбуждение и диссоциация мономеров в кластере наблюдаются только при скоростях столкновения более 5000 м с<sup>-1</sup>, при этом рост размера кластера не приводит к увеличению вероятности колебательного возбуждения мономеров и их диссоциации, а скорее способствует релаксации колебательного возбуждения. Полученные авторами результаты указывают на существование оптимального размера кластеров, который наиболее предпочтителен для экспериментального исследования химических реакций, катализированных кластерами.

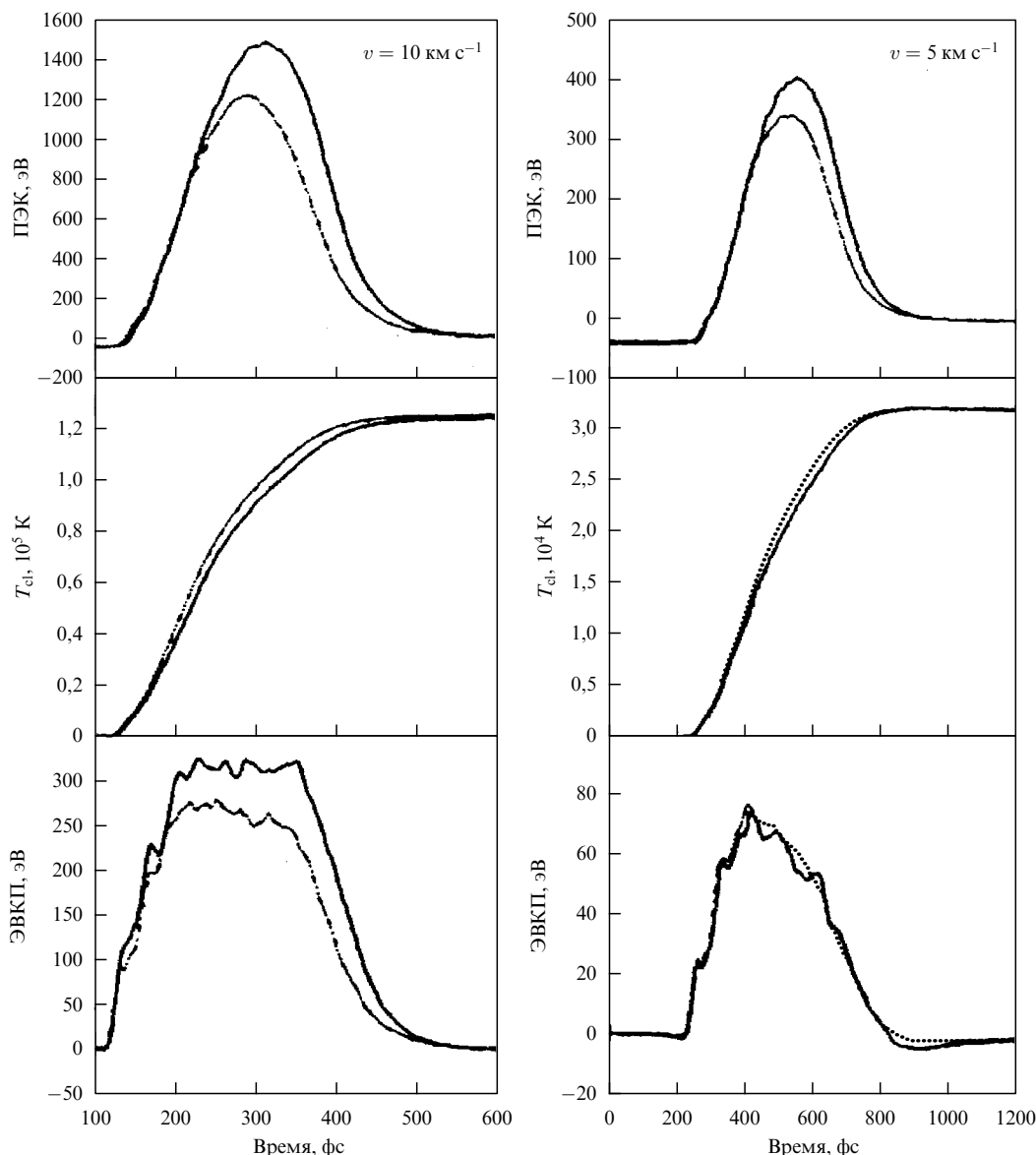
#### 5.4. Формирование и распространение микроударной волны в кластерах

Формирование и распространение микроударной волны в кластерах при столкновении с твердой поверхностью подробно исследовались в работах [236, 237] (см. также работу [118]). В [236] методом компьютерного моделирования молекулярной динамики исследовалось формирование микроударной волны при столкновении с жесткой поверхностью платины высокоэнергетических кластеров криптона Kr<sub>N</sub> (N = 8–512), имеющих начальную скорость и кинетическую энергию соответственно  $v = 5 \times 10^4 - 10^7$  см с<sup>-1</sup> и  $E_{\text{kin}}^0 = 10 - 10^6$  эВ. В [237] исследовалось формирование микроударной волны в кластерах аргона Ar<sub>N</sub> (N = 55–555) при их столкновении с поверхностью платины при скоростях  $v = 10^5 - 10^6$  см с<sup>-1</sup>. В [236] взаимодействие описывалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.8)$$

с параметрами  $\sigma_{\text{Kr, Kr}} = 3,60$  Å,  $\epsilon_{\text{Kr, Kr}} = 0,0147$  эВ,  $\sigma_{\text{Kr, Pt}} = 2,00$  Å и  $\epsilon_{\text{Kr, Pt}} = 0,272$  эВ. Начальное расстояние между центром масс кластера и поверхностью было взято равным 20 Å, при таком расстоянии взаимодействие между кластером и поверхностью пренебрежимо мало.

В работе [237] расчеты велись с двумя типами потенциала взаимодействия, а именно, потенциалом



**Рис. 14.** Сравнение временной эволюции потенциальной энергии кластера (ПЭК), температуры ( $T_{cl}$ ) и энергии взаимодействия кластер–поверхность (ЭВКП) при двух скоростях столкновения кластера  $\text{Ag}_{555}$  с поверхностью ( $10 \text{ км с}^{-1}$  (слева) и  $5 \text{ км с}^{-1}$  (справа)) для двух модельных потенциалов: exр-6 (сплошная линия) и Леннарда-Джонса (пунктирная линия) [237].

Леннарда-Джонса и потенциалом формы exр-6:

$$U(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}. \quad (5.9)$$

В случае потенциала Леннарда-Джонса  $\sigma_{\text{Ag, Ag}} = 3,40 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{\text{Ag, Ag}} = 1,044 \times 10^{-2} \text{ эВ}$ ,  $\sigma_{\text{Ag, Pt}} = 4,01 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{\text{Ag, Pt}} = 5,18 \times 10^{-3} \text{ эВ}$ . В случае потенциала exр-6 параметры потенциала взаимодействия  $\text{Ag} - \text{Ag}$  составляли  $\varepsilon_{\text{Ag, Ag}} = 1,19 \times 10^{-2} \text{ эВ}$ ,  $r_m = 3,77 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 14,8$ , а параметры потенциала взаимодействия  $\text{Ag} - \text{Pt}$  были равны  $\varepsilon_{\text{Ag, Pt}} = 1,50 \times 10^{-2} \text{ эВ}$ ,  $r_m = 4,13 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 14,8$ . Такие параметры потенциала exр-6 обеспечивали полуэмпирический потенциал, который разумным образом удовлетворял требованиям отталкивающего потенциала. Скорость столкновения была ограничена сверху величиной  $v < 10 \text{ км с}^{-1}$ , чтобы исключить необходимость учета эффектов, связанных с электронным возбуждением кластеров, и ограничиться процессами в основном электрон-

ном состоянии. При такой скорости кинетическая энергия на частицу составляла  $E_{kin}/N < 26 \text{ эВ}$ .

**5.4.1. Процесс набора энергии.** В ходе исследования была изучена эволюция потенциальной энергии кластера (ПЭК), температуры ( $T_{cl}$ ) и энергии взаимодействия кластер–поверхность (ЭВКП) (рис. 14). Расчеты были выполнены как с потенциалом Леннарда-Джонса, так и с потенциалом exр-6. Отметим наиболее характерные черты эволюции этих параметров [236, 237]. Установлено, что для двух используемых потенциалов характер зависимости указанных выше величин от времени отличается менее чем на 20%. В момент столкновения при  $t_0$  все указанные величины (ПЭК,  $T_{cl}$  и ЭВКП) начинают расти. Максимумы ПЭК и ЭВКП практически совпадают. Имеет место выход на насыщение максимального значения  $T_{cl}$ . Время  $\tau$  нахождения кластера вблизи поверхности определяется шириной контура кривой ПЭК, которая довольно близка к ширине контура

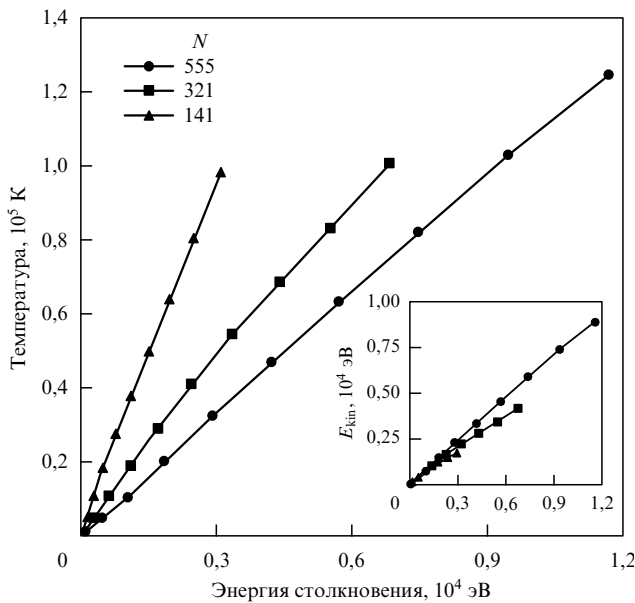


Рис. 15. Максимальная температура кластеров  $\text{Ar}_N$  ( $N = 141, 321, 555$ ), сталкивающихся с поверхностью Pt, в зависимости от энергии столкновения. На вставке показаны максимальные кинетические энергии кластеров [237].

кривой ЭВКП. Время  $\tau_{\text{max}}$ , соответствующее максимальному значению ПЭК, определяет время, в течение которого приобретает энергию кластером (cluster energy acquisition time),  $\tau_{\text{CEA}} = \tau_{\text{max}} - \tau_0$ .

**5.4.2. Микроударная волна внутри кластера.** Возбужденный при столкновении с поверхностью кластер представляет собой систему малого размера, находящуюся в условиях экстремальных температуры и давления. При этом достигаются поразительно высокие температуры кластеров. Например, при скорости кластеров  $\text{Ar}_N$  ( $N = 555$ )  $v \cong 10 \text{ км с}^{-1}$  ( $E_{\text{kin}}/N = 21 \text{ эВ}$ ) в моменты времени, соответствующие максимуму ПЭК, температура кластеров  $T_{\text{cl}} = 1,2 \times 10^5 \text{ К}$  (рис. 15).  $T_{\text{cl}}$  растет линейно с увеличением  $E_{\text{kin}}$ , удовлетворяя соотношению  $T_{\text{cl}} = \alpha(E_{\text{kin}}/N)$ , где  $\alpha = (5 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ эВ}^{-1} \text{ К}$  и не зависит от размера кластера для значений  $E_{\text{kin}}/N = 0,2\text{--}22 \text{ эВ}$ .

Чтобы изучить распространение микроударной волны внутри кластера, авторы работ [236, 237] рассматривали кластер как состоящий из множества пространственных слоев по аналогии с исследованием сплошных сред [431]. Поскольку в данном случае задача характеризуется цилиндрической симметрией (ось симметрии перпендикулярна поверхности и совпадает с направлением скорости столкновения), кластер делится на слои, параллельные поверхности, каждый из которых содержит примерно 1–3 атомных слоя (рис. 16), так что число атомов в каждом слое составляет примерно 10–40. Далее рассчитывается полная (суммарная) энергия каждого слоя. Рисунок 16 демонстрирует типичную корреляцию между внутренней энергией (кинетическая + потенциальная энергия) указанных слоев и расстоянием этих слоев от металлической поверхности, полученную для различных моментов времени. За начало временной шкалы взято  $\tau_0 = 0$ .

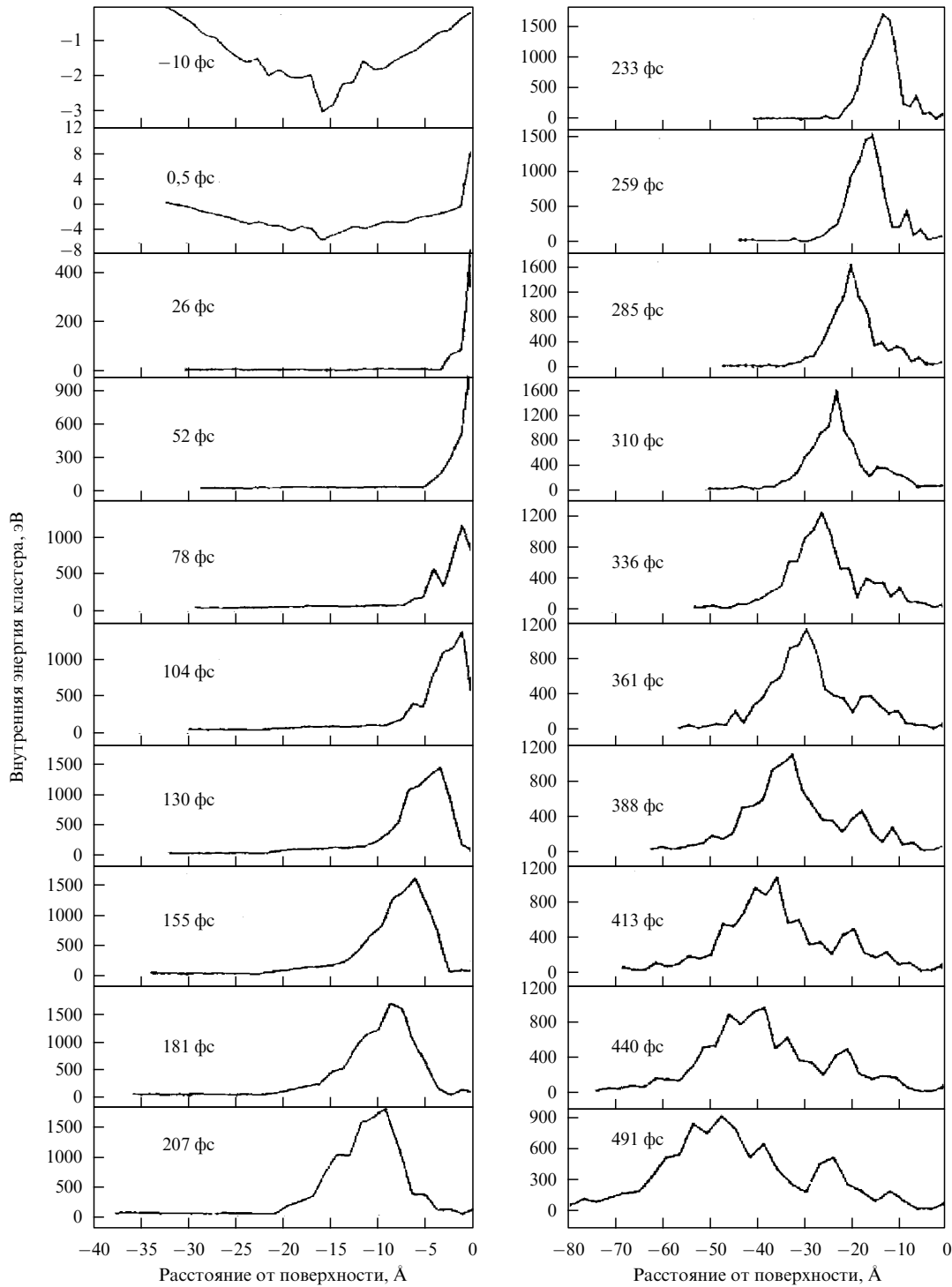
В моменты времени, предшествующие моменту столкновения кластера с поверхностью ( $t < 0$ ), энергия

равномерно распределена внутри кластера (см. рис. 16). Сразу после столкновения кластера с поверхностью большая часть энергии аккумулируется в пространственной области кластера, которая наиболее близка к поверхности. До столкновения (рис. 16, верхний левый снимок,  $t = -10 \text{ фс}$ ) энергетический профиль кластера отражает тот факт, что сферический кластер разделен на тонкие слои, параллельные поверхности. При этом центральный слой содержит наибольшее число атомов (30–40 атомов) и имеет минимальную энергию. После столкновения область с высокой энергией распространяется на внешние слои кластера (см. рис. 16), демонстрируя тем самым распространение микроударной волны внутри кластера в момент его сжатия в процессе столкновения. В моменты времени до достижения максимума ПЭК, т.е. в моменты  $t < \tau_{\text{CEA}}$  и  $t < \tau$  (например, вплоть до  $t \sim 200 \text{ фс}$  для  $\text{Ar}_{555}$  при скорости столкновения  $v = 10 \text{ км с}^{-1}$ ) ударная волна сжатия распространяется в сторону кластера в виде одиночной волны (левая колонка рис. 16). При больших временах, а именно при  $t > \tau_{\text{CEA}}$  и  $t > \tau$ , на первичную волну накладывается вторичная волна, которая зарождается около поверхности Pt и распространяется вперед от нее. В последующие моменты первичная и вторичная волны локально расходятся (см. рис. 16). Еще позднее генерируются третичная волна и волны более высокого порядка за счет столкновения с поверхностью соответствующих волн более низкого порядка. Распространение и отражение ударных волн высокого порядка приводит к разрушению кластера.

Авторы работы [237] определили скорость  $u_s$  ударной волны в кластерах и показали, что она линейно зависит от скорости  $v$  столкновения кластера с поверхностью и имеет вид  $u_s = \eta v$ . Параметр  $\eta$  зависит от размера кластера. Анализ полученных авторами результатов позволил заключить, что в случае сравнительно больших кластеров ( $N \geq 321$ )  $u_s/v = 1 \pm 0,15$ , т.е. скорость распространения микроударной волны внутри кластера примерно равна скорости столкновения кластера с поверхностью. На первый взгляд, оценка для скорости распространения микроударной волны внутри кластера противоречит результатам теории для скорости распространения волны сжатия в макроскопических телах [431, 432]. В случае распространения одномерной ударной волны при скорости  $U_s$ , которая индуцируется поршнем, движущимся со скоростью  $U_p$  внутри макроскопического тела, при термодинамическом равновесии закон сохранения массы приводит [432, 433] к следующему соотношению между скоростью ударной волны и скоростью поршня:

$$\frac{U_p}{U_s} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_1},$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_1$  — соответственно первоначальная плотность среды и плотность в ударной волне. В попытке провести эвристически аналогию между распространением ударной волны в кластере и в объемном веществе авторы [237] посчитали, что скорость соударения кластера можно связать со скоростью поршня, т.е.  $v = U_p$ , а скорость распространения ударной волны внутри кластера — со скоростью распространения ударной волны в объемной среде, т.е.  $U_s = u_s$ . Поскольку в случае соударения кластеров  $\rho_0/\rho_1 \ll 1$ , можно получить, что  $U_p/U_s \cong v/u_s \cong 1$ . Этот вывод довольно хорошо совпадает с результатами



**Рис. 16.** Снимки профилей внутренней энергии кластера  $Ag_{555}$ , сталкивающегося с поверхностью Pt при скорости  $10 \text{ км с}^{-1}$ , в моменты времени до столкновения, в течение столкновения и после времени пребывания на поверхности ( $-10 \text{ фс} < t \lesssim 500 \text{ фс}$ ). Начало отсчета  $t = 0$  соответствует порогу увеличения потенциальной энергии кластера [237].

исследования распространения микроударной волны внутри кластера. В работе [237] установлено также, что для кластеров достаточно большого размера ( $N > 300$ ) зависимости температуры от давления внутри кластера (соотношения  $p(T_{cl})$ ) имеют характер, аналогичный характеру соответствующих зависимостей для макроскопического вещества.

Кратко обсудим, почему справедливы выводы [237], приведенные выше. Большой ограниченного размера

кластер или ограниченную систему можно рассматривать как неограниченную среду в том случае, когда средняя длина свободного пробега до формирования ударной волны меньше, чем другие физические размеры [433]. Сечение межатомного столкновения в кластере  $Ag_N$  или в объемном аргоне составляет  $\sigma = \pi r_0^2 \cong 45 \text{ \AA}^2$ , где  $r_0 \cong 3,77 \text{ \AA}$  — межатомное расстояние, оцененное на основе параметров потенциала exp-6. Следовательно, средняя длина свободного пробега  $\lambda = (\sigma \rho_0)^{-1} \cong 0,74 \text{ \AA}$ ,

где  $\rho_0 = 3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Как следует из результатов, представленных на рис. 16, ширина фронта  $l_s$  микроударной волны равна примерно 5–8 Å. Это составляет  $\sim 2r_0$ . Соответственно  $\lambda \ll l_s$ , вследствие чего внутренней структурой ударной волны можно пренебречь, и поэтому приведенное выше рассмотрение кластера как сплошной среды оказывается оправданным.

В конце этого раздела следует отметить [237], что весьма привлекательно применение микроударных волн в системах ограниченного размера и небольшого времени существования, например для сжатия ядерной материи при столкновениях высокоэнергетических ядер между собой [434], которые являются близкими аналогами столкновений кластеров с поверхностью. Некоторые вопросы такого плана мы рассмотрим кратко в следующем разделе.

### 5.5. Ядерный синтез, индуцированный столкновением кластеров с поверхностью

В конце 80-х – начале 90-х годов XX века, сразу же после начала бума с холодным ядерным D–D-синтезом [435–438] (см. также критическую статью [439] в журнале *УФН*), начался новый бум, связанный с теплым D–D-синтезом. В 1989 году исследователи из Брукхейвенской национальной лаборатории (США) опубликовали работу [100], в которой было сделано очень важное и интригующее сообщение. В экспериментах с пучком кластеров  $(\text{D}_2\text{O})_N^+$  (с размерами  $N$  в диапазоне от 25 до 1300), которые ускорялись до суммарной энергии  $\sim 300 \text{ кэВ}$  (до скорости  $\sim 10^7 \text{ см с}^{-1}$ ) и сталкивались с поверхностью мишени TiD (титановая мишень, допированная атомами дейтерия), авторы наблюдали протоны с энергией 3 МэВ. По мнению авторов, эти протоны являлись продуктами реакции синтеза ядер дейтерия  $[\text{D}(d, p)\text{T}]$ , индуцированного при столкновении кластеров тяжелой воды с мишенью. По сути, это было реализацией довольно старой идеи об иницировании ядерной реакции за счет столкновения ускоренных до больших скоростей частиц, содержащих ядерную материю [440]. Как известно, сильное сжатие и разогрев вещества в ударной волне, возникающей при соударении макрочастицы с преградой (или себе подобной), могут обеспечить создание условий прохождения реакций синтеза. Подробно эта проблема обсуждалась в работе [441]. Оцененный авторами [100] выход протонов составил порядка  $10^{-11}$  на каждый сталкивающийся кластер. Этот выход был более чем на десять порядков величины больше выходов, ожидаемых из оценок, основанных на учете величины сечения для D–D-синтеза при энергии дейтронов менее 1 кэВ в условиях указанного эксперимента. Было показано также [100], что для кластеров  $\text{D}_2\text{O}$ , состоящих из 150 молекул, выход протонов увеличивается более чем на порядок при росте энергии кластеров от 220 до 300 кэВ. Максимальный выход протонов наблюдался для кластеров, содержащих примерно от 150 до 500 молекул.

Эта работа вызвала большой резонанс в научном мире (см., например, [101, 102, 442–445]) и инициировала появление многочисленных публикаций на эту тему. Заманчивость идеи заключалась в простоте реализации реакции синтеза по сравнению с таковой в экспериментах по управляемому термоядерному синтезу, в которых используются очень большие лазерные системы и массивные магниты. Среди одних исследователей это на-

блюдение вызвало определенный скепсис, среди других — сдержанность или оптимизм (см., например, публикации [101, 102, 443–445]). Вскоре после опубликования работы [100] рядом исследователей были сделаны расчеты (либо оценки) скорости D–D-синтеза в условиях указанного эксперимента [102, 442, 446], а также проведен более детальный анализ результатов работы [100]. В расчетах и оценках использовалось известное выражение для сечения реакции синтеза [447]

$$\sigma(E) = \frac{S(E)}{E} \exp\left(-\frac{A}{E^{1/2}}\right) = \frac{S(E)}{E} \times 10^{-B/E^{1/2}}, \quad (5.10)$$

где  $E$  — относительная энергия столкновения,  $S(E) = 0,55 \times 10^{-22} \text{ см}^2 \text{ кэВ}$ ,  $A = 31,28 \text{ кэВ}^{1/2}$ ,  $B = 13,58 \text{ кэВ}^{1/2}$ . Были выполнены также аналогичные исследования с кластерами дейтерия  $(\text{D}_{200}^+ - \text{D}_{300}^+)$  [448],  $(\text{CD}_4)_N^+$  [449] и  $(\text{N}_2)_N^+$  [450]. Результаты практически всех выполненных исследований и проведенных оценок (за исключением работы [451]) указывали на то, что столь высокие выходы реакции синтеза не достижимы в условиях, которые реализованы в [100]. В ряде публикаций обсуждался вопрос о возможных артефактах в работе [100]. Так, в [102, 442, 444, 446] указывалось на возможность генерации протонов в [100] за счет столкновения с поверхностью более легких ионных фрагментов (например,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{OD}^+$ ,  $\text{D}_2\text{O}^+$ ). Легкие фрагменты могут присутствовать либо в исходном пучке, либо формироваться при столкновении кластеров с поверхностью, а затем, отражаясь от поверхности мишени, попадать в кластерный пучок (в том числе в зону ускорения) и ускоряться до очень высоких энергий. Однако авторы работы [100] утверждали [103, 104], что вероятность формирования небольших фрагментов в условиях их эксперимента очень мала, и поэтому полученные ими результаты не подвержены влиянию фрагментов. Ими были получены также [103, 104] дополнительные результаты по синтезу ядер, в частности, при бомбардировке кластерами  $\text{D}_2\text{O}$  других мишеней  $((\text{C}_2\text{D}_4)_N, \text{ZrD}_{1,65})$ , а также при бомбардировке мишени  $(\text{C}_2\text{D}_4)_N$  кластерами  $\text{H}_2\text{O}$  [102]. После анализа результатов [103, 104] и появления первых критических работ [102, 442–444, 448] авторы [100] сделали заключение [452], что скорость реакции D–D-синтеза ими была завышена примерно на два порядка.

Отметим, что о наблюдении реакции синтеза ядер дейтерия и результатах, аналогичных полученным в работах [100, 103, 104], было сообщено также другой группой исследователей [105], которые производили бомбардировку мишеней из дейтерированного полиэтилена  $((\text{C}_2\text{D}_4)_N)$  кластерами  $(\text{D}_2\text{O})_N$  и  $(\text{H}_2\text{O})_N$  ( $N = 1 - 150$ ) при энергии кластеров 135–225 кэВ. Следовательно, экспериментальные условия в [105] мало отличались от условий, реализованных в работах [100, 103, 104]. Авторы [105] сообщили также, что они наблюдали увеличение скорости синтеза ядер дейтерия даже с кластерами  $(\text{D}_2\text{O})_N$  малого размера ( $N < 10$ ). Однако результаты работы [105] не подтвердились в последующих экспериментах [106, 107, 449].

Чтобы прояснить ситуацию с результатами работы [100], в [453] методом молекулярной динамики были выполнены расчеты столкновений кластеров  $\text{Al}_{63}$  с поверхностями мишеней из алюминия и золота, а также кластеров  $\text{Al}_{32}$  с поверхностью мишени из золота.

Энергия столкновения на атом в обоих случаях составляла 1 кэВ. Было установлено, что максимально достигаемые параметры удержания  $nt$  (произведение плотности ядер на время удержания) составляют около  $3 \times 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}$ , т.е. примерно на семь-восемь порядков величины меньше критерия Лоусона. Расчеты показали также, что к увеличению скорости реакции синтеза ядер могут привести нелинейные эффекты в последовательности столкновений атомов. В то же время, по мнению авторов, даже с учетом нелинейных эффектов чисто столкновительными механизмами нельзя объяснить большие скорости синтеза, наблюдавшиеся в работе [100]. Поэтому лишь коллективный эффект или какой-либо неизвестный экзотический механизм может быть ответствен за наблюдаемые результаты. В работе [107] на примере атомов и кластеров углерода показано, что выход реакции синтеза (при энергиях столкновения 20–320 кэВ на атом) не подвержен влиянию коллективных эффектов: выход на один атом одинаков для кластеров и атомов. В работе [102] рассматривалась возможность увеличения вероятности туннельного перехода при сближении атомов дейтерия за счет перекачки энергии от атома кислорода к атому дейтерия в результате реализации "коррелированных" столкновений в цепочке (Ti–D–D–O). При таких столкновениях легкие атомы дейтерия оказываются между тяжелыми атомами Ti (мишени) и O (кластера), т.е. как бы между молотом и наковальней, что приводит к большему сближению атомов дейтерия. Авторам работы [451] удалось объяснить высокие скорости реакции в [100] на основе ударного механизма разогрева вещества. В ней, по сути (постулируя аномально высокую (500 эВ) температуру вещества при столкновении), за счет вклада высокоэнергетического "хвоста" максвелл-большмановского распределения кластеров по энергии расчетные значения скорости реакции и энергетическая зависимость выхода протонов подогнаны к наблюдаемым значениям.

В последующем были рассмотрены также и другие механизмы, приводящие к увеличению скорости реакции D–D-синтеза. Так, например, в работе [108] численным методом исследовалась возможность достижения условий для инициирования реакции D–D-синтеза при столкновении кластеров дейтерия с твердой поверхностью. Авторы полагали, что при столкновении кластеров с поверхностью при скоростях  $(0,6–6) \times 10^7 \text{ см с}^{-1}$ , когда очень быстро (за времена порядка  $10^{-14} \text{ с}$ ) генерируется сильная ударная волна, возникновение свободных электронов и их нагрев замедляются (поскольку время ионно-электронной релаксации составляет около  $10^{-12} \text{ с}$ ). Поэтому происходит преимущественно нагрев только ионов. В этом случае (т.е. когда электронная температура  $T_e = 0$ ) выход нейтронов D–D-синтеза для кластеров размерами  $N = 100–200$  может быть на 10–12 порядков величины больше, чем в условиях равенства электронной и ионной температур. Недавно в работе [109] показано, что "аномально высокий" выход продуктов D + D-реакции с кластерами большого размера можно получить за счет неравновесных эффектов, возникающих в результате коллективного взаимодействия атомов D с тяжелыми атомами O, Ti по механизму Ферми — многократного отражения и ускорения атомов дейтерия при взаимодействии с атомами кислорода. На основе анализа экспериментальных данных и теоретических результатов авторы предложили способ реали-

зации процесса синтеза ядер при относительно низких энергиях, приходящихся на один нуклон в кластере (0,005–0,8 кэВ). Следует, однако, отметить, что, несмотря на большое число исследований по обсуждаемой проблеме, реакция синтеза ядер дейтерия при столкновении кластеров с поверхностью до сих пор на практике не реализована.

В конце этого раздела отметим также, что в настоящее время интенсивно исследуется (как экспериментально, так и теоретически) синтез кластеров, главным образом фуллеренов, при их столкновении с поверхностью или между собой (см., например, работу [99] и приведенные в ней ссылки). Так, в работе [99] наблюдался синтез кластеров  $C_{120}$ ,  $C_{130}$  и  $C_{140}$  при взаимном столкновении фуллеренов  $C_{60}^+ + C_{60}$ ,  $C_{60}^+ + C_{70}$  (или  $C_{70}^+ + C_{60}$ ) и  $C_{70}^+ + C_{70}$ . Одна из основных целей этих работ — исследование сечений реакций, а также процесса фрагментации образующихся горячих продуктов синтеза.

### 5.6. Эмиссия ИК-излучения при столкновении кластеров с поверхностью

При высокоэнергетическом столкновении с твердой поверхностью кластер возбуждается. Из-за большой плотности возбужденных состояний первичное электронное и колебательное возбуждение (если оно имеет место) быстро диссипирует, в результате чего кластер сильно нагревается. Нагретый до высокой температуры кластер, как и сильно нагретое "черное тело", излучает свет. Спектр излучения определяется температурой кластера. За счет этого излучения кластер охлаждается. Такое равновесное излучение кластеров наблюдается и при их возбуждении, например, электронным ударом [454–456], лазером [457] или в результате химической реакции [458]. Излучение света металлическими кластерами наблюдается также в случае, когда они находятся в горячем или ионизованном газе при температуре  $T \cong 3000–3600 \text{ К}$  [44]. При высоких температурах ( $T \cong 3200–3500 \text{ К}$ ) спектр излучения кластера концентрирован в видимой области [454–457]. Мощность излучения кластера (малой макроскопической частицы)  $\sim T^5$  [44]. Это отличается от температурной зависимости для больших систем ( $\sim T^4$ ) с абсолютно черной поверхностью.

Сечение поглощения для кластера или малой макроскопической частицы пропорционально числу частиц в этой системе [44]. Отсюда следует, что удельное сечение поглощения (сечение поглощения на один атом) не зависит от размера кластера. Поэтому мощность излучения частиц на единицу объема пропорциональна полному числу связанных атомов в единице объема. Это число не зависит от функции распределения частиц или кластеров по размерам. Таким образом, полная мощность излучения заданного объема газа или плазмы определяется полным числом находящихся в нем связанных атомов и не зависит от размера образованных ими кластеров или частиц. Это общее заключение [459–461] основано на пропорциональности сечения поглощения числу связанных атомов и справедливо как для кластеров, так и для макроскопических частиц.

Кластеры или малые частицы, введенные в горячий или ионизованный газ, могут быть ответственны за излучение этих систем. Например, это происходит в пламени, где излучение создается небольшими частицами сажи [459–462]. Таким же образом создается излучение в продуктах сгорания твердого топлива. Кластеры из туго-

плавких материалов, например вольфрама или рения, используются также как излучатели в кластерных источниках света (см., например, [44, 463–466]).

В данном разделе мы рассмотрим излучение кластером света, в основе которого лежит совершенно иной механизм. Излучение возникает за счет кратковременного наведения дипольных моментов при столкновении разнородных атомов инертного газа внутри кластера в момент сильного сжатия кластера при столкновении с поверхностью. Спектр излучения в основном сконцентрирован в ИК-области. Однако при высоких скоростях столкновения кластеров ( $\geq 15 \text{ км с}^{-1}$ ) излучение может простирается в видимую область спектра. Недавно в работе [238] методом компьютерного моделирования исследовалась эмиссия ИК-излучения, возникающая при столкновении высокоэнергичных кластеров Ag–Xe с твердой поверхностью. Скорости столкновений составляли 5, 10 и 15 км с<sup>-1</sup>. Рассмотрим кратко основные результаты указанной работы.

Отметим, что смеси инертных газов при комнатной температуре поглощают излучение в дальней ИК-области [467, 468]. Зависимости поглощения от плотности, температуры и химического состава газа дают основание полагать, что поглощение связано с наведением дипольного момента в результате столкновения двух разнородных атомов. Ширина полосы поглощения (а также наиболее вероятная частота) пропорциональна корню квадратному из температуры [468], поскольку наведенный диполь существует только в течение времени столкновения. Время столкновения равно  $\tau_{\text{col}} \sim a/v$ , где  $a$  — расстояние, на котором действуют силы межмолекулярного взаимодействия, а  $v$  — скорость атома в момент столкновения. Поэтому ширина спектра определяется диапазоном частот, которые соответствуют, согласно преобразованию Фурье движению диполя. Следовательно, можно ожидать, что ширина спектра определяется величиной  $1/\tau_{\text{col}} \sim v/a$  или, в случае ансамбля атомов, величиной  $\sqrt{T}$ , где  $T$  — поступательная температура. Это подтверждается также экспериментальными исследованиями (см., например, [467]).

Скорость хаотического теплового движения атомов внутри кластера после столкновения с поверхностью сравнима со скоростью столкновения, если энергия, переданная поверхности мишени, мала. Поэтому нагретый за счет столкновения кластер в течение короткого времени представляет собой среду, в которой происходят очень горячие столкновения. В результате таких столкновений может иметь место колебательное возбуждение молекул внутри кластера (см. раздел 5.3). При высоких скоростях столкновения возможно и электронное возбуждение атомов или молекул в кластере. Однако попытки зарегистрировать в экспериментах излучение из возбужденных электронных состояний пока не увенчались успехом. Одна из причин этого состоит в том, что электронное возбуждение эффективно тушится поверхностью.

Другой возможный механизм, который может привести к возникновению излучения, обусловлен диполями, наведенными на короткое время в кластере столкновением разнородных атомов в момент соударения кластера с поверхностью. В работе [238] показано, что излучение от горячего кластера может иметь максимум в ближней ИК или даже в видимой области спектра. В вычислениях предполагалось, что система остается в

основном электронном состоянии в течение всего процесса столкновения. При скоростях столкновения более 10 км с<sup>-1</sup> такое допущение не является оправданным. Однако в [238] авторы рассматривали только индуцированное столкновением излучение.

При моделировании молекулярной динамики полагалось, что кластеры находятся в равновесии при температуре 30 К. Взаимодействие атомов в кластере описывалось потенциалом 12,6 Леннарда-Джонса. Авторы проводили расчеты с кластерами разного размера и состава. В работе [238] представлены результаты для кластеров, состоящих из 256 атомов Ag и Xe, взятых в равных количествах. Параметры для кластера Ag–Xe приведены в табл. 4. Взаимодействие атомов с поверхностью также описывалось потенциалом 12,6 Леннарда-Джонса с глубиной ямы  $\epsilon = 0,966 \text{ кДж моль}^{-1}$  и параметром взаимодействия  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ . Трение между атомами и поверхностью не учитывалось, так что процесс передачи энергии от кластера к поверхности отсутствовал. После небольшого (субпикосекундной длительности) интервала времени столкновение кластера с поверхностью приводило к его полной фрагментации. При расчете интегрировались уравнения движения атомов до момента времени, когда скорости всех атомов уравнивались и дальнейшие столкновения прекращались.

Таблица 4. Параметры потенциала 12,6 Леннарда-Джонса [238]

Атом	$\epsilon$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\sigma$ , \AA
Ag	0,996	3,41
Xe	1,377	3,735
	1,904	4,04

В результате столкновения кинетическая энергия поступательного движения кластера трансформируется в хаотическое тепловое движение атомов внутри него. На рисунке 17а показано увеличение температуры (или энергии случайного движения атомов в кластере) в зависимости от времени с момента начала движения. Все траектории движения начинаются с одинакового расстояния от поверхности, так что медленные атомы достигают поверхность в более поздние моменты времени. Под энергией случайного движения понимается кинетическая энергия движения атомов относительно центра масс кластера:

$$T_{\text{rand}} = \sum_{\text{all atoms}} \frac{1}{2} m(v - v_{\text{c.m.}})^2, \quad (5.11)$$

которая представляет собой часть кинетической энергии кластера, эквивалентную температуре:

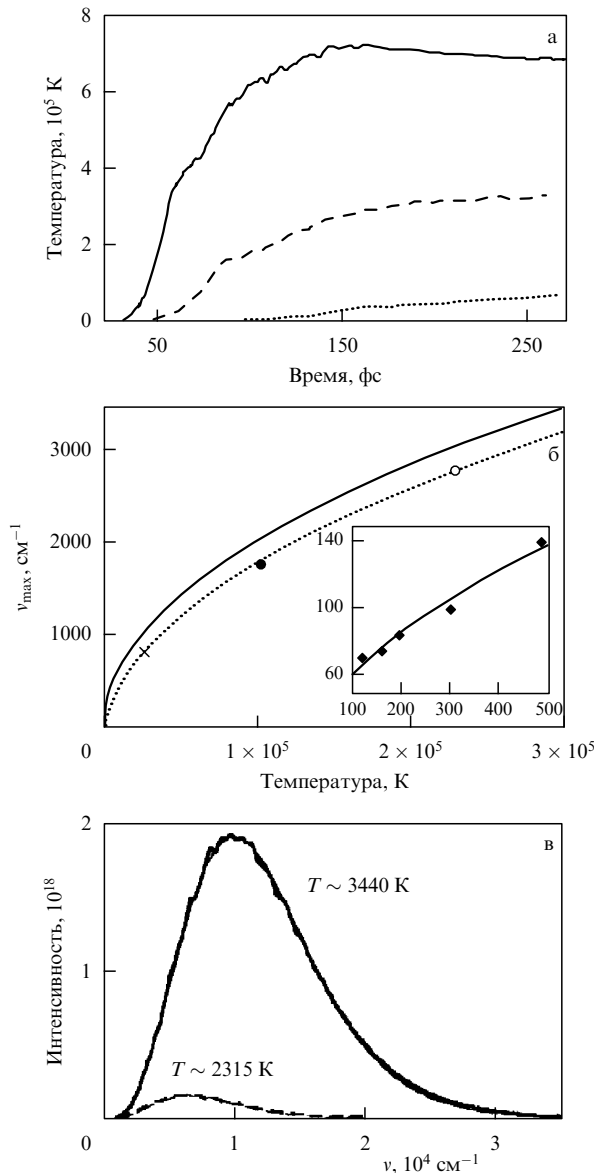
$$T_{\text{rand}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \sum_{\text{all atoms}} 1. \quad (5.12)$$

Поскольку кластер до столкновения довольно холодный ( $T \cong 30 \text{ К}$ , см. выше), его кинетическая энергия примерно равна энергии движения центра масс кластера:

$$T_{\text{init}} = \frac{1}{2} v_{\text{imp}}^2 \sum_{\text{all atoms}} m. \quad (5.13)$$

На рисунке 17б показана зависимость наиболее вероятной частоты в индуцированном столкновением кластера





**Рис. 17.** (а) Зависимости поступательной температуры кластера от времени при трех скоростях столкновения:  $5 \text{ km s}^{-1}$  ( $\cdots$ ),  $10 \text{ km s}^{-1}$  ( $-\cdots-$ ) и  $15 \text{ km s}^{-1}$  ( $-$ ). (б) Наиболее вероятная частота в спектре поглощения кластера в зависимости от поступательной температуры при трех скоростях столкновения:  $5 \text{ km s}^{-1}$  ( $\times$ ),  $10 \text{ km s}^{-1}$  ( $\bullet$ ) и  $15 \text{ km s}^{-1}$  ( $\circ$ ). Спектр индуцирован столкновением кластера с поверхностью. Пунктирная кривая — подгонка к зависимости  $\sqrt{T}$ . На вставке приведены экспериментальные результаты из работы [467], полученные при обычных температурах. Сплошная линия — подгонка экспериментальных результатов к зависимости  $\sqrt{T}$ . Эта линия, экстраполированная в область на три порядка больших величин, показана на основном рисунке. (в) Расчетные спектры излучения кластера при скоростях столкновения  $5 \text{ km s}^{-1}$  ( $-\cdots-$ ) и  $10 \text{ km s}^{-1}$  ( $-$ ) [238].

с поверхностью спектре поглощения от поступательной температуры. Результаты получены при трех скоростях столкновения —  $5$ ,  $10$  и  $15 \text{ km s}^{-1}$ . На рисунке 17в приведены зависимости интенсивности излучения горячего кластера от частоты при двух скоростях столкновения —  $5$  и  $10 \text{ km s}^{-1}$ . Из представленных результатов следует, что при больших скоростях столкновения кластера с поверхностью спектр излучения кластера простирается в видимую область.

Согласно результатам исследований [238] горячий кластер можно характеризовать двумя температурами. Одна — это поступательная температура, которая характеризует кинетическую энергию случайного движения атомов в кластере после столкновения. При столкновении большая часть кинетической энергии направленного движения кластера эффективно трансформируется в кинетическую энергию случайного движения атомов внутри него. Поэтому поступательная температура атомов в кластере пропорциональна энергии столкновения. Другая температура — это температура, которая характеризует деформацию электронной оболочки сталкивающихся атомов в моменты времени после сильного сжатия кластера. Эта температура измеряется шириной спектра излучения кластера. Спектральная ширина излучения пропорциональна скорости столкновения кластера с поверхностью (рис. 17в). Поэтому электронная температура, которая вычисляется при моделировании процесса столкновения, пропорциональна скорости кластера. В случае сверхзвуковых скоростей столкновения электронная температура во много раз выше комнатной (рис. 17в), но значительно ниже поступательной температуры атомов в кластере (ср. рис. 17а и 17в).

Возможно также возникновение излучения за счет наведения дипольного момента в результате столкновения атомов кластера с атомами поверхности. Однако это излучение эффективно гасится поверхностью [238]. Таким образом, в рассмотренной работе [238] показано, что даже без электронного возбуждения кластеров можно наблюдать излучение в ближней ИК и видимой областях спектра, индуцированное быстрым движением атомов относительно друг друга внутри горячего кластера. Индуцированное столкновением излучение длится только в течение небольшого промежутка времени, пока кластер настолько плотный, что атомы сталкиваются друг с другом. Поскольку горячий кластер быстро распадается после столкновения, фотоны излучаются в течение очень короткого интервала времени. Поэтому экспериментальное наблюдение этого свечения, вероятно, возможно только с помощью синхронных детекторов и метода стробирования [238].

### 5.7. Получение микроленок и новых материалов, обработка поверхности

Взаимодействие низко- и высокоэнергетических кластерных пучков металлов, полупроводников и сплавов с твердой поверхностью интенсивно исследуется в последнее время в связи с широким применением кластерных пучков в технических приложениях. В основном, они применяются для модификации свойств поверхности за счет осаждения пленок или ее обработки, а также при получении новых материалов. Этот интерес обусловлен большой важностью иметь поверхность с определенными свойствами в различных областях современной технологии, включая микроэлектронику, оптоэлектронные устройства, электрохимию, системы с большой памятью, плазменные дисплеи (см., например, [469–472]). Главное применение кластерных пучков связано с получением материалов, собранных из кластеров, которые характеризуются специфическими свойствами и образуют один из двенадцати существующих типов наноструктур [473].

Таким образом, процесс столкновения кластеров с поверхностью интересен для приложений в трех отноше-

ниях — для получения микропленок, новых материалов и обработки (чистки) поверхности. Уже в 1980-х годах была разработана кластерная технология изготовления микропленок для микроэлектроники (см., например, работы [10, 130–138]). Осаждение пленок на твердой поверхности с помощью кластерных пучков вызвало громадный интерес, поскольку таким способом можно создавать пленки со специфическими свойствами, которые нельзя получить методом обычной эпитаксии с атомными или молекулярными пучками. Отметим, что указанные выше направления исследований с кластерными пучками довольно подробно рассмотрены в работах [1, 10, 44, 56, 154, 172].

Существует два метода нанесения тонких пленок: осаждение нейтральных кластеров при низкой энергии (LECBD — Low Energy Cluster Beam Deposition) [152–166] и осаждение кластерных ионов (ICBD — Ion Cluster Beam Deposition) [10, 130–151], энергия которых изменяется в широких пределах. Кроме того, во втором случае можно работать с селективными по массе кластерами. Вместе с тем второй метод характеризуется значительно меньшими (примерно на порядок) скоростями роста пленки [44, 56, 154]. Поэтому его применение, в основном, интересно для микроэлектроники. По сравнению с осаждением пленок нейтральными атомами, молекулами или ионами мономеров в случае кластерных пучков размер кластеров является дополнительным варьируемым параметром. Отметим, что однородные тонкие пленки можно нанести на поверхность любым из указанных выше методов. Однако тонкие пленки с внедренными в них твердыми кластерами, которые представляют собой "материалы, собранные из кластеров" [160–164], могут быть изготовлены только методом осаждения низкоэнергетических кластерных пучков.

Процессы, происходящие при столкновении кластера с поверхностью, являются довольно сложными. Они определяются энергией столкновения, размером кластера и типом поверхности. В предельном случае при очень высоких энергиях столкновения доминируют процессы разрушения твердой поверхности. Поэтому можно использовать высокоэнергетические кластерные пучки для эрозии поверхности. При понижении энергии кластеров эрозия поверхности уменьшается. Выделение энергии в области столкновения приводит к значительной фрагментации кластера, образованию локальных дефектов на поверхности (которые затем либо могут "вылечиться" за счет высокой температуры, либо нет) и имплантации кластерных фрагментов в материал поверхности. В разделах 5.7.1–5.7.3 мы рассмотрим влияние кинетической энергии, размера и состава кластеров на указанные процессы и проанализируем это влияние на конкретных примерах. Одним из преимуществ кластерных пучков в указанных выше приложениях является возможность заряжать кластеры и управлять ими с помощью электрического поля. При этом можно изменять также энергию кластеров.

**5.7.1. Осаждение пленок.** С помощью кластерных пучков можно изготавливать однородные тонкие пленки различных материалов — металлические, диэлектрические, полупроводниковые, органические (см., например, [10, 130–166] и раздел 5.7.1.2). Экспериментальные методы, которые применяются для напыления пленок,

довольно подробно описаны в работах [152–154] в случае использования низкоэнергетических кластерных пучков и в работах [10, 143, 144, 146–149] — в случае высокоэнергетических пучков кластерных ионов. В первом случае энергия кластеров, сталкивающихся с поверхностью, определяется, главным образом, массой атомов используемого для получения кластеров вещества, типом газа-носителя и условиями в лазерном источнике кластерного пучка. Энергия кластеров в пучке составляет  $\leq 0,1–0,5$  эВ на атом. Во втором случае энергия кластерных ионов определяется электрическим потенциалом, ускоряющим ионы. В этом случае металлические кластеры (Al, Co, Cu, Fe, Mo или Ti), содержащие один заряд и от  $10^3$  до  $10^4$  атомов, ускоряются в электрическом поле до энергии  $\geq 10$  эВ на атом и осаждаются на поверхность. В экспериментах установлено [146–148], что морфология осаждаемой пленки сильно зависит от кинетической энергии падающих на поверхность кластеров.

Рассмотрим более детально процесс формирования тонких пленок на примере работы [144], в которой путем компьютерного моделирования исследовались следующие процессы: 1) столкновение одиночного кластера  $Mo_{1043}$  с поверхностью Mo (001) при энергиях столкновения 0,1, 1 и 10 эВ на атом, 2) последовательное столкновение 50 кластеров  $Mo_{1043}$ , 3) процесс роста пленки. Температура поверхности во всех случаях составляла  $T_s = 300$  К. Не вдаваясь в подробности процедуры выполненных расчетов, рассмотрим наиболее важные полученные результаты.

**5.7.1.1. Столкновение одиночного кластера с поверхностью.** При исследовании процесса столкновения одиночного кластера  $Mo_{1043}$  с поверхностью Mo (001) временной интервал в вычислениях составлял 1 фс. Рисунок 18 демонстрирует результат осаждения кластеров. Энергетический диапазон процесса столкновения простирается от режима мягкой посадки кластера на поверхность при энергии 0,1 эВ на атом, через посадку со сплющиванием кластера при 1 эВ на атом, до режима метеорического столкновения при 10 эВ на атом. Даже при наиболее высокой энергии столкновения не наблюдается выбрасывание атомов. При энергии 10 эВ на атом в области столкновения создается давление около 100 ГПа (1 Мбар) и формируется ударная волна, которая распространяется в глубину материала и поглощается в нем. Температура кластера достигает максимальных значений около 596 К при энергии соударения 0,1 эВ на атом, 1799 К при энергии 1 эВ на атом и 6607 К при энергии 10 эВ на атом в течение нескольких первых пикосекунд после касания кластера с поверхностью. При энергиях 1 и 10 эВ на атом происходит перекристаллизация кластера после 20 пс. Если считать, что этот процесс идет в условиях температурного равновесия, то при энергии столкновения 10 эВ на атом должно иметь место плавление кластера. Однако концепция установления температурного равновесия не является оправданной в течение первых нескольких пикосекунд. Она справедлива только для более длительных времен. При энергии столкновения 10 эВ на атом кластер полностью разрушается, и конечное распределение атомов является в высшей степени неравновесным.

Приведем результаты моделирования процесса последовательного столкновения 50 кластеров  $Mo_{1043}$  с

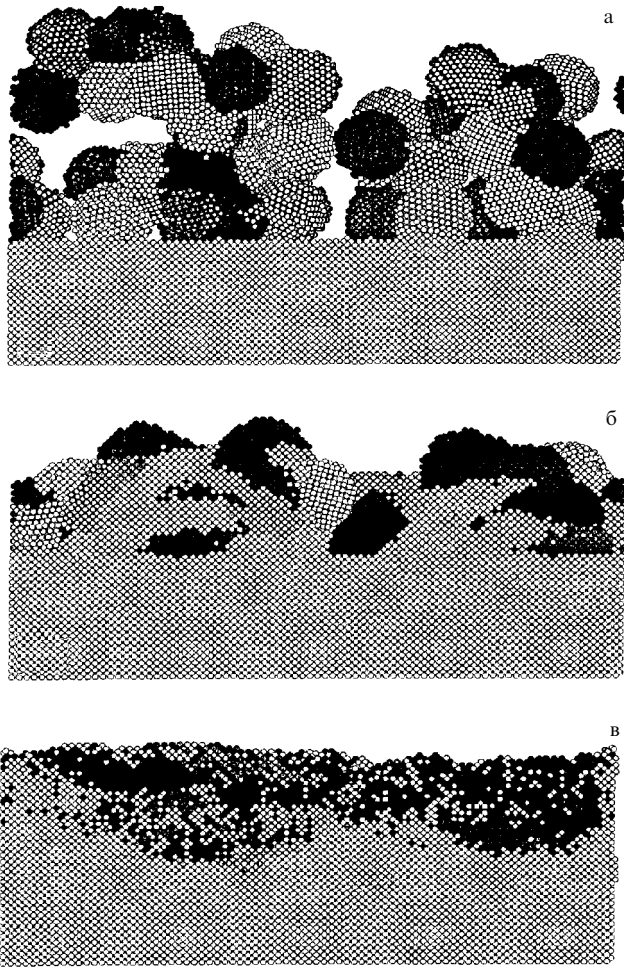


Рис. 18. Пленки, формируемые кластерами  $\text{Mo}_{1043}$  с кинетической энергией 0,1 эВ на атом (а), 1 эВ на атом (б) и 10 эВ на атом (в) при взаимодействии с поверхностью  $\text{Mo}(001)$  [144].

поверхностью  $\text{Mo}(001)$  при температуре поверхности  $T_s = 300$  К для указанных выше трех значений энергии столкновения: в случае кластеров с низкой кинетической энергией формируются пористые пленки, в то время как в случае кластеров с наиболее высокой кинетической энергией происходит формирование плотных, зеркального типа поверхностей. Этот результат находится в хорошем согласии с данными экспериментов [146–148].

#### 5.7.1.2. Моделирование процесса формирования пленки.

При моделировании процесса столкновения одиночного кластера с поверхностью  $\text{Mo}(001)$  авторы работы [144] установили, что результат расчета не сильно изменяется при увеличении временного интервала до 5 фс. Это позволило им провести моделирование процесса роста пленки. Результаты моделирования для трех разных энергий столкновения дают три разные картины для морфологии пленки (см. рис. 18). Медленные кластеры (0,1 эВ на атом) не распадаются при столкновении, а мягко садятся один на другой. Образуется дендритоподобная пленка черная по цвету, которая имеет очень большую поверхность. Наблюдается лишь незначительное перемешивание атомов кластера и поверхности, так что эту пленку можно легко удалить с поверхности механическим путем. Кроме того, пленка обладает

плотностью, которая примерно в 2 раза меньше объемной плотности.

Кластеры со средней энергией столкновения (1 эВ на атом) осаждаются в более плотную эпитаксиальную пленку, содержащую лишь несколько полостей [144]. Наибольшие полости имеют размер порядка размера падающего кластера. Атомы кластера и поверхности перемешиваются на расстояниях, соизмеримых с постоянной решетки. Это приводит к лучшей адгезии по сравнению с низкоэнергетическими столкновениями. Плотность пленки достигает 80 % от объемной плотности.

Кластеры с энергией 10 эВ на атом формируют плотную эпитаксиальную пленку, которая имеет плотность, близкую к плотности объемного вещества. Возникает лишь несколько небольших пустот. На пленке трудно различить первоначальную форму отдельного кластера, поскольку в процессе столкновения кластер разрушается. Наблюдается сильное перемешивание материалов кластера и поверхности, что приводит к очень хорошему сцеплению материала кластера с поверхностью.

Таким образом, модельные расчеты дают микроскопическую картину процесса роста тонких пленок, а также конечный результат. Вычисленная зависимость микроструктуры пленки от энергии кластеров молибдена находится в хорошем согласии с экспериментом [146–148]. Можно ожидать, что процесс формирования тонких пленок является аналогичным также для других материалов. По крайней мере, в экспериментах не наблюдается большой разницы при замене молибдена на Al, Cu, Ti или TiN [148].

В экспериментах [146–148] на подложку падает поток около  $10^{12}$  кластеров  $(\text{см}^2 \text{с})^{-1}$ . Это приводит к скорости роста пленки примерно 1 слой в секунду. Иначе говоря, на каждый небольшой участок поверхности, а также его ближайшие области каждую секунду падает один кластер. В случае, когда температура поверхности довольно высокая, за время напыления возможна значительная диффузия атомов на поверхности и (или) недиффузионное выравнивание поверхности. Столь большие времена невозможно моделировать методами молекулярной динамики. Расчеты были выполнены в интервале только до 20 пс. Это на 11 порядков величины меньше времени эксперимента. Поэтому конечный результат, полученный в эксперименте, может отличаться от результатов вычислений. Однако в указанном случае [144] эксперимент и расчет были выполнены для температуры поверхности 300 К, которая составляет примерно 10 % от температуры плавления объемного молибдена. При столь низкой температуре подвижностью атомов или кластеров молибдена на поверхности можно пренебречь. Поэтому результаты исследований процесса роста пленки методом молекулярной динамики при комнатной температуре поверхности действительно дают правильное объяснение экспериментально наблюдаемой структуры тонких пленок.

Интересный метод контролируемого выращивания наночастиц (наноструктурных) материалов предложен в работе [149]. Наночастицами называются твердые тела, состоящие из структурных единиц нанометрового размера, которые сохраняют свои индивидуальные характеристики после их объединения [149]. В [149] методом компьютерного моделирования исследо-

валась динамика и процессы передачи и перераспределения энергии при столкновении кластеров  $\text{Cu}_{147}$  с чистой поверхностью  $\text{Cu}$  (111), а также с поверхностью, покрытой адсорбированной жидкой пленкой. Установлено, что при столкновении упорядоченных икосаэдральной структуры кластеров  $\text{Cu}_{147}$  с чистой поверхностью при скоростях, превышающих тепловые скорости, происходит ряд процессов, включающих внедрение атомов кластера в поверхность, углубление поверхности, разупорядочение структуры и расширение кластеров. В то же время осаждение кластеров на жидкую пленку малой плотности (пленку, состоящую из атомов аргона) приводит к эффективной передаче энергии жидкой пленке. При скоростях столкновения кластеров с поверхностью до  $2-4 \text{ км с}^{-1}$  этот процесс может приводить к контролируемому мягкому осаждению кристаллического кластера на твердую поверхность. При скорости падения до  $2 \text{ км с}^{-1}$  кластер не расплавляется и сохраняет свою структуру, в то время как при скорости столкновения  $4 \text{ км с}^{-1}$  он перегревается и расплавляется. В последующем кластер мягко садится на поверхность  $\text{Cu}$  (111) и снова кристаллизуется. При столкновении кластера с пленкой плотной жидкости (ксенона) со скоростями  $2-4 \text{ км с}^{-1}$  большая (чем в случае пленки из аргона) часть поступательной энергии кластера переходит во внутреннюю энергию. Такие столкновения приводят к быстрому уменьшению скорости падающих кластеров пленкой жидкости. Это сопровождается ультрабыстрым нагревом кластера до высокой температуры, его перегревом и плавлением. Вместе с тем при некоторых скоростях падения кластеров, например при  $2 \text{ км с}^{-1}$ , на пленку из ксенона может происходить его быстрое охлаждение за счет передачи энергии жидкой пленке. В результате твердый кластер может перейти в стекловидное состояние [149].

**5.7.2. Получение новых материалов.** С помощью низкоэнергетических кластерных пучков (методом LECBD) можно получать образованные из кластеров пленки с неизвестными ранее морфологией и свойствами [152–154]. Взаимодействие кластерного пучка с подложкой, на которую он направлен, зависит от энергии и размера кластеров [44, 172, 173]. Если энергия мала (обычно ниже  $1 \text{ эВ}$  на атом), кластер осаждается на поверхность без фрагментации. Он прилипает к поверхности, и его атомы расплываются по ней. В этом случае кластер сталкивается с поверхностью подобно жидкой капле и образует с поверхностью плоский контакт. Далее атомы наружной поверхности кластера расходятся по всей поверхности вследствие диффузионного движения. В результате атомы образуют тонкую пленку на поверхности подложки. В зависимости от условий (состава, размера и интенсивности потока падающих кластеров, природы и температуры поверхности, уровня вакуума в камере, где происходит осаждение пленки) можно получить наноструктурные пленки из материалов разного типа (металлов, полупроводников, органических материалов, сплавов) и с разными свойствами [152–154]. Пленки из новых материалов можно приготовить также путем нанесения на подложку твердой матрицы из инертного газа (например,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ) и последующей бомбардировки ее твердыми кластерами [154, 165, 166]. Эти материалы представляют собой однородные пленки с внедренными в них кластерами близких размеров (так

как в пучке преобладают "магические" кластеры). Они могут служить фильтрами, поскольку кластеры поглощают в определенной области спектра [159]. Спектральные характеристики таких фильтров зависят от сорта, размера и плотности кластеров. В случае прозрачной матрицы эти материалы могут применяться как элементы оптоэлектроники. В процессе поглощения кластеров, как и в случае поглощения атомов, возможно насыщение, поэтому рассматриваемые пленки могут служить оптическими затворами из-за их нелинейной прозрачности [44, 56, 154].

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) являются магнитными наноструктурами [44, 56, 154]. Они подобны магнитным материалам, состоящим из доменов. Однако поскольку размер отдельных зерен этих пленок, т.е. размер отдельных кластеров, в несколько раз меньше размера доменов в обычных магнитных материалах, магнитное поле насыщения для этих новых материалов меньше. К тому же близкие размеры зерен — внедренных кластеров — обеспечивают более высокую точность и избирательность приборов, в которых используются эти магнитные материалы. Кроме того, возможность менять тип и размер внедренных кластеров позволяет управлять параметрами магнитных пленок. Поэтому пленки с внедренными кластерами, как и собираемые из кластеров материалы, являются перспективными для изготовления точных приборов.

В связи с рассмотренными в данном разделе вопросами отметим, что кластеры, которые формируются путем агломерации атомов, в том числе на поверхности твердых тел, представляют собой новое состояние вещества. Они обладают новыми свойствами, которые зависят от их размера, формы, состава и характеристик составляющих их частиц [167, 168]. Химические свойства стабильных металлических кластеров могут быть похожими на свойства различных атомов периодической системы. Так, например, химические свойства кластера  $\text{Al}_{13}$  похожи на свойства атомов галогена, в то время как алюминий является металлом. Свойства кластера  $\text{CA}_{12}$  похожи на свойства атома инертного газа, а свойства кластера  $\text{NA}_{12}$  — на свойства атома щелочного металла. Следовательно, можно собирать кластеры как "суператомы". Вероятно, из таких кластеров как из "строительных блоков" можно синтезировать кристаллы. Реальное преимущество использования кластеров для этой цели заключается в том, что свойства кластеров можно изменять, варьируя их размер и состав. Сложные расчеты показывают (см. [168] и приведенные там ссылки), что кластерные твердые тела, созданные из этих "суператомов", действительно являются метастабильными. Интересно отметить, что хотя атомы, из которых сделаны кластеры, являются металлами, связь между кластерами может быть или довольно слабой (типа ван-дер-ваальсовой), или сильной (типа ионной), а сами кристаллы из этих кластеров могут быть неметаллами [168].

**5.7.3. Обработка поверхности.** Высокоэнергетические кластерные пучки используются также для обработки поверхности [169–187]. С помощью высокоэнергетических кластеров можно проделывать дырки в металлической фольге, изготавливая таким способом сита [169], формировать кратеры на поверхности твердых тел [186,

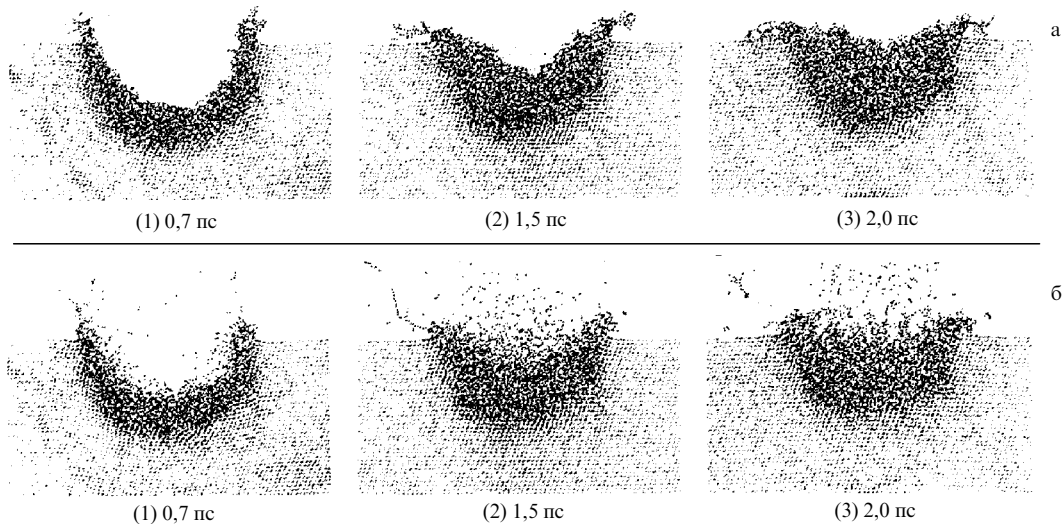


Рис. 19. Сравнение результатов столкновений кластеров Ag (а) и  $\text{CO}_2$  (б) с поверхностью алмаза (вид сбоку, увеличено) [186].

187], чистить [174, 175] и сглаживать поверхность [181, 183]. Высокоэнергетические кластерные пучки используются также для литографии [176, 177]. В случае сверления дырок и формирования кратеров каждый отдельный кластер подобен малому снаряду. Размер проделанной кластером дырки зависит от его размера и энергии. Чем больше энергия кластера, тем больше диаметр дырки. Тем самым можно управлять размером и плотностью дырок в сите. Однако в отличие от случая с атомными ионными пучками, когда размеры создаваемых дефектов сравнимы с размерами самих атомов, в случае кластерных пучков размеры формируемых ими отверстий существенно превышают размеры кластера. Так, если сфокусированный пучок атомных ионов галлия позволяет создать на поверхности пятно диаметром около 8 нм [170], то под действием быстрых металлических кластеров в микронной фольге образуется отверстие диаметром порядка 1 мкм [169, 171], хотя размеры отдельных кластеров не превышают 10 нм. Отметим, что механизмы образования столь больших отверстий остаются невыясненными. Как носители потока энергии кластерные пучки применяются также для чистки поверхности. В этом случае поверхностные атомы испаряются под действием быстрых кластеров [174, 175].

Формирование кратеров на поверхности твердых тел при бомбардировке высокоэнергетическими кластерами рассмотрим кратко на примере недавних работ [186, 187] (см. также [143]). В [186, 187] исследовался процесс столкновения высокоэнергетических кластеров  $\text{Ar}_N$  и  $(\text{CO}_2)_N$  ( $N \cong 960$ ) с поверхностью алмаза (111). При энергии столкновения 100 кэВ на кластер наблюдалось формирование кратеров полусферической формы, а также двух- или трехслойных ударных волн, возникающих на ранней стадии столкновения. Затем горячий расплавленный углерод очень быстро (в течение времени до 2 пс) снова заполнял кратер. В случае кластеров  $\text{CO}_2$  возникал пик на месте столкновения, который сохранялся в течение более продолжительных отрезков времени. Кратковременно формирующиеся кратеры образовывались также и при меньшей энергии столкновения ( $30 \leq E_{\text{col}} \leq 70$  кэВ на кластер), в то время как при энергии  $E_{\text{col}} = 10$  кэВ на кластер наблюдалась только

упругая деформация поверхности. Объем образовавшегося на короткое время кратера был примерно пропорционален энергии столкновения  $E_{\text{col}}$ , а объем пластически деформированной области и доля переданной поверхности кинетической энергии за счет ударной волны были линейными функциями  $E_{\text{col}}$  за вычетом пороговой энергии, которая составляла около 10 кэВ. При энергии столкновения 100 кэВ на кластер число эмитированных от поверхности атомов углерода было примерно в 3,4 раза больше в случае кластеров  $\text{CO}_2$ , чем в случае кластеров аргона. Однако после релаксации энергии поверхность кратера была более плотно упакованной в случае кластеров аргона (рис. 19). В работе [187] исследовалось также проникновение в материал поверхности кластеров аргона и абсолютно твердых круглых частиц одинакового размера. Поперечные сечения кластеров и частиц были одинаковыми и составляли 10 Å. Установлено, что кластер аргона проникает на глубину около 30 Å, а твердая частица глубже — примерно на 40 Å. Время проникновения частиц в материал поверхности в обоих случаях составляет около 0,7–0,8 пс. Разница в глубине проникновения, по мнению авторов, связана с формированием обратной ударной волны за сталкивающейся твердой частицей, которая уменьшает передачу момента импульса на поверхность.

Использование высокоэнергетических кластерных пучков в литографии позволяет получать очень гладкие поверхности и резкие границы. Например, в работе [176] были изготовлены шестигранные глухие отверстия (ямочки) на поверхности боросиликатного стекла (пирекса) с очень резкими краями. Поверхность дна ямок была такой же гладкой, как и исходная поверхность используемого материала. Детальные исследования показывают, что при столкновении кластера с поверхностью происходит плавление материала поверхности [178].

Эрозия поверхности кластерным пучком может быть ускорена, если реализовать так называемый метод RACE (Reactive Accelerated Cluster Erosion) [172, 176, 177]. В этом случае имеет место реакция между кластером и материалом поверхности. Например, эрозия поверхности алмаза под действием кластеров  $\text{CO}_2$  происходит примерно с такой же скоростью, как и эрозия

поверхности кремния, несмотря на более высокую прочность алмаза [177]. При высокой температуре, которая индуцируется в результате столкновения кластеров с поверхностью, молекулы  $\text{CO}_2$  диссоциируют с образованием атомов кислорода. Последний взаимодействует с углеродом, образуя  $\text{CO}$ . Летучие молекулы  $\text{CO}$  обеспечивают эффективный вынос углерода из области эрозии. Изготовленные таким образом поверхности не содержат остатков углерода. Эрозия поверхности кремния кластерами  $\text{SF}_6$  также является химически ускоренным процессом, поскольку при этом образуется летучее соединение  $\text{SiF}_4$ .

Высокоэнергетические кластерные пучки используются также для сглаживания грубых структурированных металлических поверхностей [181, 183]. Так, в работе [181] показано, что при обработке грубой поверхности структурированной пленки из меди высокоэнергетическими металлическими кластерными ионами  $(\text{Cu})_N^-$  ( $N = 1400$ ,  $E_{\text{kin}} = 18$  эВ атом $^{-1}$ ) поверхность пленки существенно сглаживается. Эффект процесса сглаживания возрастает по мере увеличения размеров кластеров от 15 до 72 нм. Согласно развитой авторами модели сглаживание происходит в результате формирования пленки из осаждаемых кластеров на обрабатываемой поверхности и последующего тока частиц кластера и материала поверхности от вершин к подножию холмиков структурированной поверхности. При этом верхние части холмиков транспортируются в долины.

### 5.8. Выводы

При столкновении высокоэнергетических атомных или молекулярных кластеров и кластерных ионов с поверхностью изоляторов, полупроводников или металлов образуется среда с экстремально высокими плотностью, температурой и высокой плотностью энергии. Эта среда генерируется в течение короткого времени ( $\leq 50$ – $500$  фс), когда в кластере распространяется микроударная волна, индуцированная столкновением с поверхностью. Исследование экстремальных процессов, индуцированных при столкновении кластеров с поверхностью (эмиссия электронов, фрагментация кластеров, генерация микроударной волны, разрыв и образование химических связей, синтез ядер, эмиссия света, бомбардировка поверхности), дает информацию о некоторых гомогенных и гетерогенных процессах вложения и распределения энергии, которые имеют место в ультракороткой временной шкале молекулярного движения.

В результате проведенных исследований установлено, что рассеяние молекулярных кластерных ионов от твердой поверхности может быть почти упругим с передачей мишени лишь небольшой доли кинетической энергии. В частном случае протонированных катионов кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$ , сталкивающихся с поверхностью покрытой алмазом кремниевой мишени, как правило, около 75 % первоначальной кинетической энергии остается в нераспавшемся рассеянном кластерном ионе. Однако, как только сталкивающиеся кластерные ионы получают достаточную внутреннюю энергию, они распадаются преимущественно на мономеры. Этот резкий переход от режима рассеяния без разрушения к режиму полного разрушения кластера, в зависимости от энергии столкновения, является очень заметным из-за отсутствия фрагментов промежуточных размеров или размеров, близких к размеру материнского иона. Ве-

роятно, такое поведение характерно для всех кластерных ионов с водородной связью.

Благодаря ультрабыстрому перераспределению энергии внутри кластерных ионов можно приготовить "супергорячие" кластеры с энергией, достаточной для разрыва почти всех межмолекулярных связей. Метод столкновения высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью представляет собой новый энергетический режим, позволяющий вкладывать энергию порядка 1–50 эВ на молекулу за времена 10–100 фс. Эта энергия может быть использована для разрыва молекулярных связей или даже образования новых химических связей. Показано, что химические реакции, индуцированные столкновением кластеров с поверхностью, идут с довольно большим выходом продуктов. Даже в случае небольшого кластерного иона  $(\text{CH}_3\text{I})_N^-$  ( $N < 15$ ) относительный выход ионов  $\text{I}_2^-$  на один ион  $\text{I}^-$  достигает 15%. Аналогичные реакции имеют место и с другими кластерными ионами [122–125]. Поэтому можно утверждать, что индуцированные столкновениями кластеров с поверхностью химические реакции могут представлять собой новый и довольно общий механизм фемтосекундной химии.

В результате исследований по взаимодействию кластерных пучков металлов и полупроводников с твердой поверхностью установлено, что с их помощью можно обрабатывать поверхность, получать тонкие пленки и изготавливать совершенно новые материалы. Получаемые с помощью кластерных пучков наноструктуры, тонкие пленки и кластерные материалы характеризуются специфическими свойствами и структурой, что весьма важно для современной технологии. Эти материалы открывают широкие перспективы для создания на их основе новых элементов для микроэлектроники, оптики и оптоэлектроники, приборов и устройств с совершенно новыми характеристиками.

## 6. Сравнение возбуждения кластеров при столкновении с поверхностью с возбуждением сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами

### 6.1. Характер взаимодействия кластеров с лазерным импульсом

В разделах 4 и 5 мы обсуждали процессы в больших кластерах, которые индуцируются при их столкновении с твердой поверхностью. В контексте рассмотренных там вопросов представляется полезным сравнить возбуждение кластеров при столкновении с поверхностью с их возбуждением ультракороткими лазерными импульсами большой интенсивности. Это позволит составить более полное представление об имеющихся способах "мгновенного" сильного возбуждения кластеров и лучше понять схожие и различительные черты процессов, происходящих при возбуждении кластеров двумя этими методами. Отметим сразу, что возбуждению кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами посвящены многочисленные исследования. Поэтому в рамках небольшого раздела статьи невозможно обсудить даже наиболее важные результаты работ, тем более дать сколько-нибудь полное представление о состоянии исследований в этой области, о последних достижениях и существующих проблемах. Такая цель здесь и не ставится. Довольно детальный анализ процессов, происходящих при возбуждении кла-

стеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами, дан в обзорных работах В.П. Крайнова и Б.М. Смирнова [53–56] и Т. Дитмайра с сотрудниками [57–59]. Здесь мы остановимся лишь кратко на нескольких наиболее интересных и важных результатах и отметим сходные и различительные черты возбуждения кластеров этими двумя методами.

Исследования по возбуждению кластеров мощными ультракороткими лазерными импульсами стали возможны благодаря быстрому развитию в последнее время сверхмощных лазерных систем с ультракороткой длительностью импульсов [474, 475]. Эти исследования представляют собой сравнительно новое и быстро развивающееся направление [53–59, 77–83, 476–478]. Результаты исследований [53–59, 478] показывают, что между двумя этими типами возбуждения кластеров существует довольно глубокая аналогия.

Типичные плотности потока лазерной энергии в таких экспериментах (см., например [53–59, 478]) составляют  $10^{16} - 10^{20}$  Вт см<sup>-2</sup> при длительности импульса  $\tau_p \sim 30 - 300$  фс. Напряженность электрического поля в лазерной волне при этом заметно превышает характерную напряженность электрического поля в атоме водорода (около  $10^9$  В см<sup>-1</sup>). Поэтому лазерный импульс способен ионизовать атомы кластеров в результате надбарьерного перехода электронов. Более того, это относится и к образовавшимся ионам. В результате при взаимодействии с лазерным импульсом кластеры превращаются в систему многозарядных ионов и свободных электронов [53–59]. Часть электронов покидает кластер, и он заряжается положительно, а другая часть электронов удерживается самосогласованным полем кластера. Образующаяся система из многозарядных ионов и электронов неустойчива и распадается в результате разлета ионов. Однако поскольку разрушение этой системы происходит с ионными скоростями, время ее распада может существенно превышать длительность лазерного импульса. Эта стадия развития образовавшейся плазмы отражается на ее свойствах [53–59]. Характер рассматриваемого взаимодействия кластерного пучка с мощным и коротким лазерным импульсом позволяет вложить в электронную подсистему большую удельную энергию, достигающую  $\geq 1$  кэВ на электрон. Тем самым процесс поглощения кластерным пучком энергии лазерного импульса ведет к образованию специфической горячей плазмы [56].

Следует отметить, что взаимодействие сверхмощного ультракороткого лазерного импульса с кластерными пучками существенно отличается от его взаимодействия с изолированными атомами [53–59, 478], а также твердотельными мишенями (см., например, работы [479–481] и приведенные в них ссылки). Кластерный пучок по своему строению занимает промежуточное положение между газовыми и твердотельными мишенями. Он состоит из отдельных атомов или молекул и кластеров размерами меньше 10–100 нм, которые содержат от нескольких сотен до нескольких миллионов атомов. Средняя плотность атомов в пучке составляет  $10^{16} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, а локальная плотность, т.е. плотность атомов в кластере, — около  $2 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Доля атомов в пучке, связанных в кластеры, находится (в зависимости от условий получения кластерного пучка) в пределах от 10 до 100 % общего числа частиц [53–59].

При облучении кластерного пучка мощным ультракоротким лазерным импульсом он трансформируется в плазму с уникальными свойствами [478]. С одной стороны, в местах, где находятся кластеры, образуется

плазма с плотностью, существенно превосходящей критическую плотность [55, 58, 482, 483]. Она состоит из многозарядных ионов и электронов с килоэлектронвольтовыми энергиями [476]. С другой стороны, в силу докритической средней электронной плотности среды и малого размера отдельных кластеров электромагнитная волна свободно распространяется и взаимодействует со всеми атомами мишени, т.е. она свободно проникает в области с электронной плотностью выше критической, а не отражается, как это происходит в случае твердотельных мишеней [484]. Таким образом, в кластерном пучке удастся достичь высокого удельного поглощения лазерной энергии и, соответственно, более высокого удельного возбуждения вещества, т.е. большего вклада энергии на каждый атом, по сравнению с другими мишенями. Это позволило наблюдать результаты, которые существенно отличаются от результатов, полученных как с твердотельными, так и с газовыми мишенями [53–59, 478].

## 6.2. Процессы в кластерах при возбуждении лазерными импульсами

При возбуждении кластеров ультракороткими лазерными импульсами атомарные ионы в начальный момент воздействия лазерного импульса практически не нагреваются. После быстрой начальной многократной ионизации в течение основной части лазерного импульса вещество кластерного иона представляет собой идеальную плазму, состоящую из электронов и многозарядных атомарных ионов. В течение возбуждения лазерным импульсом и после него в таком сильно возбужденном кластере развивается целый ряд неравновесных экстремальных процессов [53–59]. Происходит внутренняя и внешняя фотоионизация кластера, кулоновский и гидродинамический взрывы, генерация высоких гармоник и рентгеновского излучения, синтез ядер и генерация нейтронов. Остановимся кратко на некоторых из указанных процессов.

**6.2.1. Кулоновский и гидродинамический взрывы.** Формирование однородной кластерной плазмы и указанные выше процессы происходят после взрыва (расширения) кластеров. Рассмотрим механизмы взрыва [57, 83, 485, 486]. Существуют две силы, действующие на кластер, вызывающие его расширение в течение возбуждающего импульса и после него. Одна из них обусловлена давлением горячих электронов. Горячие электроны расширяются и толкают холодные и тяжелые ионы наружу вместе с собой. Характерная скорость этого расширения равна скорости звука в плазме:

$$v_{\text{exp}} \sim \left( \frac{ZkT_e}{m_i} \right)^{1/2}, \quad (6.1)$$

где  $Z$  — заряд кластерного иона,  $kT_e$  — электронная температура кластера и  $m_i$  — масса иона. Другая сила, действующая на кластер, обусловлена образованием электрического заряда на кластере. Под действием лазерного поля происходит быстрая ионизация кластерных атомов. Причем образующиеся электроны и ионы внутри кластера создают самосогласованное поле, которое, взаимодействуя с лазерным полем, приводит к выбросу части электронов за пределы кластера. Формирующийся при этом заряд кластера создает электрическое поле, которое обеспечивает разлет внутренних атомных ионов кластера, т.е. приводит к кулоновскому взрыву кластера [54–56].

Поскольку электронное давление дается выражением

$$p_e = n_e k T_e \quad (6.2)$$

( $n_e$  — концентрация электронов), то скорость уменьшения температуры кластера за счет расширения будет определяться [57, 83] следующим соотношением:

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial t} \right|_{\text{exp}} = -2 \frac{T_e}{r} \frac{\partial r}{\partial t}, \quad (6.3)$$

где  $r$  — радиус кластера.

Чтобы оценить силу, действующую на расширение кластера от накопленного заряда, кластерную плазменную сферу рассматривают [57] как идеальный проводник и принимают, что накопленный заряд  $Q_e$  находится на поверхности кластера. Запасенная энергия сферического "конденсатора"

$$E_{Q_e} = \frac{Q_e^2 e^2}{2r^2}. \quad (6.4)$$

Тогда сила, действующая на единицу площади поверхности,

$$p_{\text{Coul}} = \frac{Q_e^2 e^2}{8\pi r^4}. \quad (6.5)$$

Множитель  $1/r^4$  в соотношении (6.5) показывает, что кулоновская сила является доминирующей в случае небольших кластеров. Полезно сравнить относительные вклады сил, действующих на кластер от кулоновского и гидродинамического давления, и понять, какая из них доминирует в кластерах интересующего нас размера. Из соотношений (6.2) и (6.5) следует, что для кластера размером  $100 \text{ \AA}$  с электронной плотностью  $10^{23} \text{ см}^{-3}$  и температурой  $1000 \text{ эВ}$  кулоновское давление становится сравнимым с гидродинамическим давлением, когда  $Q \cong 10^5$ . Это соответствует возбуждению в кластере только около 20% электронов (для  $Z = 8$ ). Поэтому вклад кулоновской силы в скорость расширения кластера может быть важным. Однако по мере того как кластер расширяется, гидродинамическая сила становится преобладающей, поскольку гидродинамическое давление пропорционально  $1/r^3$  (за счет  $n_e$ ), в то время как кулоновское давление —  $1/r^4$  [57].

Следует отметить, что независимо от механизма взрыва расширения кластера происходит довольно быстро после того, как он сильно нагрелся [57]. Например, кластер дейтерия, имеющий размер  $100 \text{ \AA}$ , при электронной температуре  $1 \text{ кэВ}$  расширится в 2 раза за счет кулоновского взрыва в течение  $\leq 20$  фс. Анализ показывает [57, 83], что большие кластеры расширяются медленнее, чем маленькие. Большие кластеры в общем случае предпочтительнее для лазерного возбуждения, поскольку они дольше не распадаются во время нагрева лазерным импульсом и поэтому могут поглотить больше энергии из импульса. Расширение влияет на динамику кластера за счет уменьшения электронной температуры согласно соотношению (6.3). Однако следует рассматривать также другой механизм охлаждения электронов. Он связан с переходом энергии от термически горячих электронов к холодным ионам в процессе столкновительной термализации [53–58].

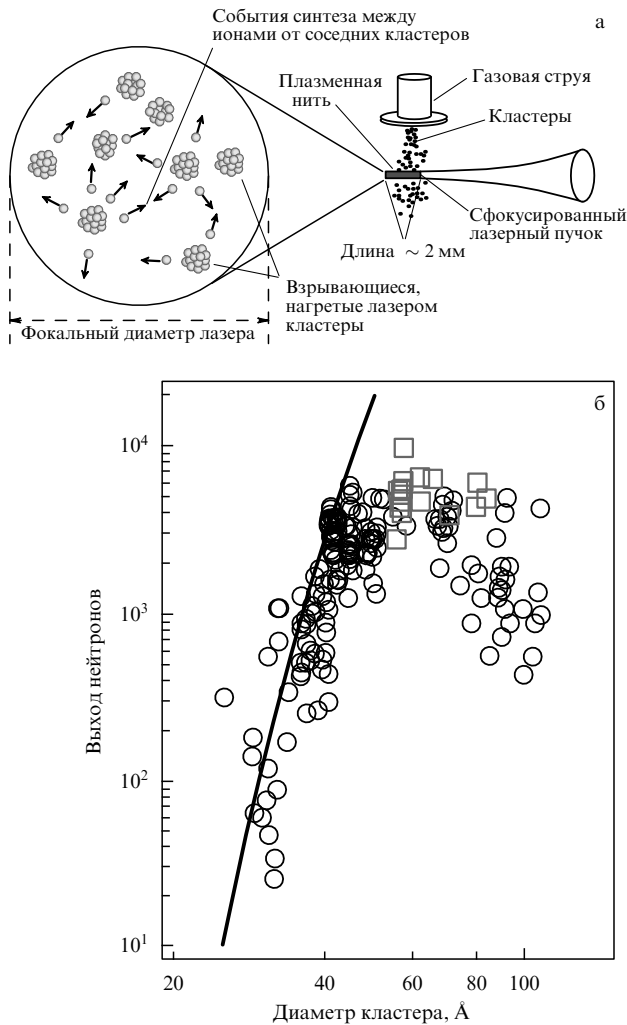
### 6.2.2. Генерация рентгеновского излучения и нейтронов. Взаимодействие кластерного пучка с высокоинтенсив-

ными лазерными импульсами фемтосекундной длительности используется для создания эффективного и компактного источника рентгеновского излучения [84–92, 487–490]. Как было отмечено в разделе 6.1, в результате поглощения кластерами лазерного излучения образуется неоднородная горячая плазма, состоящая из многозарядных ионов и захваченных ими электронов [53–59]. Последующее развитие плазмы после прекращения лазерного импульса сопровождается образованием возбужденных многозарядных ионов и других возбужденных состояний с дальнейшим испусканием ими коротковолновых фотонов. Отметим, что возможность испускать коротковолновое излучение свойственно любой горячей плазме [56], а особенностью рассматриваемой плазмы является быстрое протекание процессов, так что длительность первых стадий ее эволюции короче времени испускания фотонов. Это предопределяет специфику излучательных процессов. Возбуждение возникает на первых стадиях эволюции плазмы, тогда как сами фотоны формируются на ее последующих стадиях. Тем не менее рассматриваемая плазма обеспечивает высокую эффективность преобразования энергии лазерного импульса в энергию рентгеновского излучения, которая составляет от одного до нескольких процентов [53–59, 478].

Аналогичным образом развиваются процессы в рассматриваемой плазме, когда она используется в качестве источника нейтронов [56–59, 93–97]. В этом случае пучок кластеров дейтерия облучается лазерным импульсом. Высокий электрический потенциал плазмы, образующейся на каждом кластере, создает энергичные ионы при разлете этой плазмы под действием самосогласованного поля кластеров. Энергия таких ионов достигает десятков килоэлектронвольт, и столкновение энергичных ионов дейтерия на следующей стадии развития плазмы, когда после разлета кластеров она становится однородной, может привести к термоядерной реакции с участием этих ионов. Такая схема не позволяет построить термоядерный реактор, поскольку критерий Лаусаона для параметров рассматриваемой плазмы оказывается на четыре-пять порядков ниже порогового значения этого критерия для самоподдерживаемой термоядерной реакции. Тем не менее на основе пучка кластеров дейтерия или содержащих дейтерий молекул эта схема позволяет создать источник нейтронов [56, 59, 93–97].

Впервые высокоэнергетические ионы для получения нейтронов D–D-синтеза были использованы в работе [93]. На рисунке 20а приведена схема эксперимента. В экспериментах большие кластеры дейтерия формировались в газодинамической струе при истечении газа из сопла. Высокоинтенсивный ( $\geq 10^{16} \text{ Вт см}^{-2}$ ) ультракороткий (35 пс) лазерный импульс с энергией в импульсе  $120 \text{ мДж}$  (частота повторения импульсов —  $10 \text{ Гц}$ ) фокусировался в струю, содержащую кластеры дейтерия, и быстро нагревал их. Кластеры затем взрывались. Это приводило к формированию ионов с энергией в несколько килоэлектронвольт. В результате этого процесса формировался плазменный шнур с диаметром, примерно равным диаметру лазерного пятна в фокусе (около  $200 \text{ мкм}$ ), и длиной, примерно равной ширине струи кластеров дейтерия ( $\cong 2 \text{ мм}$ ). Быстрые ионы дейтерия, которые отлетают от взрывающихся кластеров, могут затем сталкиваться с ионами, отлетающими от других кластеров в плазме. Если энергия ионов довольно высокая (больше нескольких килоэлектронвольт), с большой вероятностью начинают происходить





**Рис. 20.** (а) Схема эксперимента по синтезу кластеров дейтерия [93]. (б) Зависимость выхода нейтронов от среднего диаметра кластеров дейтерия. Давление газа над соплом 55 атм. Квадратиками показаны результаты, полученные в условиях, когда за счет изменения расстояния от сопла до зоны возбуждения достигался максимальный выход нейтронов. Сплошная линия — ожидаемая зависимость [94].

реакции D–D-синтеза. Хорошим индикатором этого процесса является один из каналов реакции D–D-синтеза  $D + D \rightarrow {}^3\text{He} + n$ , в которой образующиеся нейтроны имеют энергию 2,45 МэВ.

В качестве детекторов нейтронов в указанной работе использовались сцинтилляторы, соединенные с фотомножителем. Энергия нейтронов определялась на основе времяпролетных измерений. Установлено, что время пролета нейтронов составляло 46 нс на метр, что соответствует энергии нейтронов 2,45 МэВ, выход — около  $1 \times 10^4$  нейтронов за импульс [93, 94] (рис. 20б). Такая эффективность генерации нейтронов (около  $10^5$  нейтронов на 1 Дж лазерной энергии) сравнима с эффективностью выхода нейтронов, получаемой на крупномасштабных установках (см., например, ссылки в работе [93]).

Следует отметить, что генерация нейтронов при возбуждении кластеров мощными ультракороткими лазерными импульсами исследуется в последнее время очень интенсивно (см., например, работы [59, 95–97] и приведенные там ссылки). Есть основания полагать, что комбинация кластерных пучков с мощными ультрако-

роткими лазерными импульсами позволит создать компактные источники рентгеновского излучения и нейтронов.

Таким образом, рассмотренные в данном разделе и в разделе 5 результаты показывают, что возбуждение кластеров мощными ультракороткими лазерными импульсами и их возбуждение при столкновении с поверхностью при высоких скоростях имеют много общего. В частности, сопоставимы вклады энергии, сравнимы скорости возбуждения кластеров ( $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ) и времена их жизни по отношению к распаду ( $\sim 10^{-13} \text{ с}$ ). В обоих случаях происходят эмиссия заряженных частиц (электронов и ионов), фрагментация кластеров, излучение света, реакции синтеза ядер и генерация нейтронов. Однако в случае лазерного возбуждения кластеров, вероятно, можно реализовать большие удельные вклады энергии на частицу [59], получить более плотную кластерную плазму и в больших объемах. Возбуждение кластеров лазерными импульсами представляется более предпочтительным для получения высокотемпературной кластерной плазмы, генерации рентгеновского излучения и нейтронов.

### 7. Заключение

В результате проведенных исследований детально изучен процесс рассеяния ван-дер-ваальсовых кластеров от твердой поверхности при умеренных (тепловых) скоростях столкновения. Изучены также многие процессы, имеющие место при столкновении кластеров с твердой поверхностью при сверхзвуковых и гиперзвуковых скоростях. Уже в первых экспериментах по взаимодействию кластеров с поверхностью установлено, что, в отличие от мономеров, которые рассеиваются вне плоскости падения, кластеры рассеиваются преимущественно в плоскости падения. При определенных условиях происходит даже фокусировка кластерного пучка при отражении от поверхности. Определяющую роль в процессе рассеяния кластеров от поверхности играют их скорость, размер и угол падения на поверхность, а также температура поверхности. Установлено, что при взаимодействии низкоэнергетических кластеров с твердой поверхностью наблюдаются три основных канала рассеяния: 1) рассеяние мономеров от поверхности вследствие процесса адсорбции-десорбции, 2) рассеяние от кластера, скользящего по поверхности, небольших фрагментов в результате испарения кластера и 3) рассеяние на большие тангенциальные углы крупных фрагментов, сохранившихся после столкновения. Доля кластеров, выживших при столкновении, увеличивается с ростом размера кластеров, угла падения и температуры поверхности и, наоборот, уменьшается с увеличением нормальной составляющей скорости падения.

В результате экспериментальных и теоретических исследований процесса столкновения кластеров воды с твердой поверхностью показано, что, вероятно, имеет место процесс ионизации кластеров и разделения зарядов. Вместе с тем продемонстрирован совершенно другой механизм формирования и разделения зарядов при столкновении кластеров воды, а также кластеров других полярных молекул с поверхностью. Многие ранние экспериментальные результаты по ионизации кластеров воды допускают альтернативное объяснение. Поэтому для более детального выяснения природы формирования и разделения зарядов при столкновении кластеров воды с поверхностью необходимы дальнейшие эксперименты.

В ходе исследований столкновений высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью установлено, что происходит целый ряд экстремальных процессов в кластерах и в зоне столкновения, которые невозможны в обычных тепловых условиях. Это — эмиссия электронов, фрагментация кластеров, разрыв химических связей, иницирование химических реакций в кластерах, генерация микроударной волны, синтез ядер и генерация нейтронов, излучение света, бомбардировка поверхности. Все указанные процессы обусловлены сильным и быстрым нагревом кластеров при столкновении с поверхностью, в результате которого в течение очень короткого времени ( $\leq 1$  пс) внутри кластера и в зоне столкновения генерируется микроударная волна. Многие из рассмотренных процессов и полученные результаты представляют большой интерес в связи с использованием кластеров для решения как фундаментальных, так и практических задач. Фундаментальные аспекты применения высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов включают, например, проблему доставки ядерной материи в термоядерный реактор, исследование процессов взаимодействия высокоэнергетических частиц с космическими летательными аппаратами и другими объектами, а также столкновения метеоритов с Землей и иными планетами. Практическая ценность полученных результатов связана с применением кластеров во многих областях, в частности в микроэлектронике, для напыления пленок, формирования наноструктур, обработки поверхности и получения новых материалов.

Сопоставление результатов исследований по возбуждению кластеров при столкновении с поверхностью и сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами показывает, что в этих двух случаях имеется много общего. Сравнимы вклады энергии, скорости возбуждения кластеров и времена их жизни по отношению к распаду. В обоих случаях имеют место эмиссия заряженных частиц (электронов и ионов), фрагментация кластеров, излучение света, реакции синтеза ядер и генерация нейтронов. Однако в случае лазерного возбуждения кластеров, вероятно, можно реализовать большие удельные вклады энергии на частицу [59], получить более плотную кластерную плазму и в больших объемах, чем в случае столкновения кластеров с поверхностью. Следует отметить еще одну особенность возбуждения кластеров этими двумя методами. При лазерном возбуждении энергия вкладывается в кластер, главным образом, через электронную подсистему, в то время как в случае возбуждения при столкновении с поверхностью — через ядерную подсистему. Поэтому при столкновении кластеров с поверхностью можно реализовать более "мягкий" режим возбуждения, чем в случае с лазерным импульсом. В результате столкновения кластеров с поверхностью открывается возможность получения неравновесных условий ( $T_i > T_e$ , ионная температура больше электронной температуры), обратных неравновесным условиям, которые создаются при возбуждении кластеров лазерными импульсами ( $T_e > T_i$ ). И это также является отличительным признаком возбуждения кластеров этими двумя методами. Как показывают результаты исследований [108], в условиях  $T_i > T_e$  (или  $T_e = 0$ ) возможно существенное увеличение скорости реакции синтеза ядер. В связи с этим интерес представляет комбинированное возбуждение кластеров при столкновении с поверхностью (или между собой во встречных пучках) и сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами.

В заключение отметим следующее. Если удастся синтезировать кластеры в объемных количествах таким образом, чтобы они сохраняли свою структуру, то будут обеспечены новые источники для получения совершенно новых материалов [1, 154, 168]. Масштабность и глубина проводимых с кластерными пучками исследований и их результаты дают основание полагать, что уже в самое ближайшее время будут получены новые интересные и важные данные, которые позволят установить новые закономерности и еще дальше продвинуться в понимании физики возбуждения кластерной материи [491, 492]. Это, несомненно, будет способствовать еще более широкому использованию кластерных пучков не только в научных исследованиях, но и в практических приложениях.

Автор выражает благодарность В.Н. Лохману, Е.А. Николаевой и А.Н. Петину за техническую помощь. Автор глубоко благодарен рецензенту за ценные замечания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 03-02-17067.

### Список литературы

1. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams* Vol. 2 *Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (New York: Springer, 2000)
2. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
3. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
4. Петров Ю И *Кластеры и малые частицы* (М.: Наука, 1986)
5. Jena P, Rao B K, Khanna S N (Eds) *Physics and Chemistry of Small Clusters* (NATO ASI Ser., Ser. B, Vol. 158) (New York: Plenum Press, 1987)
6. Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (NATO ASI Ser., Ser. C, No. 374) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
7. Jortner J, Pullman A, Pullman B (Eds) *Large Finite Systems: Proc. of the Twentieth Jerusalem Symp. on Quantum Chemistry and Biochemistry, Jerusalem, Israel, May 11–14, 1987* (The Jerusalem Symp. on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 20) (Dordrecht: D. Reidel, 1987)
8. *Физика кластеров*. Сборник научных трудов (Под ред. А А Вострикова, А К Реброва) (Новосибирск: Наука, 1987)
9. Sugano S, Nishina Y, Ohnishi S (Eds) *Microclusters: Proc. of the First NEC Symp., Hakone and Kawasaki, Japan, October 20–23, 1986* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 4) (Berlin: Springer-Verlag, 1987)
10. Takagi T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
11. Benedek G, Martin T P, Pacchioni G (Eds) *Elemental and Molecular Clusters: Proc. of the 13th Intern. School, Erice, Italy, July 1–15, 1987* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 6) (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
12. Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки* (Отв. ред. Е П Велухов) (Л.: Наука, 1989)
13. Bernstein E R (Ed.) *Atomic and Molecular Clusters* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 68) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
14. Billups W E, Giufolini M A (Eds) *Buckminsterfullerenes* (New York: VCH, 1993)
15. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Ser. in Chemical Physics, Vol. 52) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
16. Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
17. Kondow T, Kaya K, Terasaki A (Eds) *Structures and Dynamics of Clusters: Proc. of the Yamada Conf. XLIII on Structures and Dynamics of Clusters, May 10–13, 1995, Shimoda, Shizuoka, Japan* (Frontiers Science Ser., No. 16) (Tokyo: Universal Academy Press, 1996)
18. Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Ser., Ser. E, No. 313) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
19. Yoshimura S, Chang R P H (Eds) *Supercarbon: Synthesis, Properties, and Applications* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 33) (Heidelberg: Springer, 1998)

20. Hirsch A (Ed.) *Fullerenes and Related Structures* (Topics in Current Chemistry, Vol. 1999) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1999)
21. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
22. Campargue R (Ed.) *Atomic and Molecular Beams: the State of the Art 2000* (Berlin: Springer, 2001)
23. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии, биологии* (Ижевск: РХД, 2001)
24. 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)
25. Морохов И Д и др. *УФН* **133** 653 (1981)
26. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
27. Becker E W *Z. Phys. D* **3** 101 (1986)
28. Hagena O F *Z. Phys. D* **4** 291 (1987)
29. Miller D E "Free jet sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
30. 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)
31. Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
32. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992)
33. Miller R E "Infrared laser spectroscopy", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
34. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993)
35. Buck U *J. Phys. Chem.* **98** 5190 (1994)
36. Buck U, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* Vol. 35 (Eds B Bederson, H Walther) (Amsterdam: Elsevier, 1995) p. 121
37. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
38. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
39. Basic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
40. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
41. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Ser., Ser. E, No. 313, Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
42. Kohler B et al. *Adv. Chem. Phys.* **101** 83 (1997)
43. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997)
44. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997)
45. Valbusa U "Molecular beams in high-energy physics: beam targets", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
46. Christen W, Even U *J. Phys. Chem. A* **102** 9420 (1998)
47. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
48. Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
49. Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
50. Крого Г *УФН* **168** 343 (1998)
51. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000)
52. Раков Э Г *Успехи химии* **69** 41 (2000)
53. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000)
54. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000)
55. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
56. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003)
57. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
58. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **57** 369 (1998)
59. Zweiback J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
60. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004)
61. Kwon Y et al. *J. Chem. Phys.* **113** 6469 (2000)
62. Northby J A *J. Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
63. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
64. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
65. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
66. Dalfovo F, Stringari S *J. Chem. Phys.* **115** 10078 (2001)
67. Dalfovo F et al. *Rev. Mod. Phys.* **71** 463 (1999)
68. Lugovoj E et al. "Spectroscopy of single molecules and clusters inside superfluid helium droplets", in *Atomic and Molecular Beams: the State of the Art 2000* (Ed. R Campargue) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
69. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004)
70. Капица П Л *ЖЭТФ* **11** 1, 581 (1941)
71. Pi M, Mayol R, Barranco M *Phys. Rev. Lett.* **82** 3093 (1999)
72. Pörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
73. Chin S A, Krotscheck E *Phys. Rev. B* **52** 10405 (1995)
74. Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601 (1989)
75. Casas M et al. *Z. Phys. D* **35** 67 (1995)
76. Rama Krishna M V, Whaley K B *J. Chem. Phys.* **93** 746 (1990)
77. Ditmire T et al. *Nature* **386** 54 (1997)
78. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **102** 9655 (1998)
79. Springate E et al. *Phys. Rev. A* **61** 044101 (2000)
80. Auguste T et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 147 (2001)
81. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 88 (2002)
82. Maltsev A, Ditmire T *Phys. Rev. Lett.* **90** 053002 (2003)
83. Parra E et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 118 (2003)
84. McPherson A et al. *Nature* **370** 631 (1994)
85. Dobosz S et al. *Phys. Rev. A* **56** R2526 (1997)
86. Ditmire T et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 166 (1997)
87. Стенц К и др. *Квантовая электрон.* **30** 721 (2000)
88. Junkel-Vives G C et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 417 (2001)
89. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 1124 (2002)
90. Magunov A I et al. *Laser Part. Beams* **21** 73 (2003)
91. Фукуда Й и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 146 (2003)
92. Иванова Е П, Иванов А Л *ЖЭТФ* **127** 957 (2005)
93. Ditmire T et al. *Nature* **398** 489 (1999)
94. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2634 (2000)
95. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3640 (2000)
96. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **106** 10877 (2002)
97. Madison K W *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 113 (2003)
98. Campbell E E B et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 263 (1993)
99. Campbell E E B et al. *CR Phys.* **3** 341 (2002)
100. Beuhler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1292 (1989)
101. Pool R *Science* **245** 1448 (1989)
102. Леонас В Б *УФН* **160** (11) 135 (1990)
103. Beuhler R J et al. *J. Phys. Chem.* **94** 7665 (1990)
104. Beuhler R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 473 (1991)
105. Bae Y K, Lorents D C, Young S E *Phys. Rev. A* **44** R4091 (1991)
106. Vandenbosch R et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3567 (1991)
107. Vandenbosch R et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **88** 116 (1994)
108. Fortov V E et al. *Int. J. Impact Eng.* **17** 323 (1995)
109. Великодный В Ю, Битюрин В А *ТБТ* **41** 347 (2003)
110. John P M, St. Beck R D, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **69** 1467 (1992)
111. Beauregard J N, Mayne H R *Surf. Sci. Lett.* **280** L253 (1993)
112. Beauregard J N, Mayne H R. *J. Chem. Phys.* **99** 6667 (1993)
113. Mair C et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2770 (1999)
114. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **9** 29 (1999)
115. Yasumatsu H et al. *J. Chem. Phys.* **105** 9509 (1996)
116. Yasumatsu H, Terasaki A, Kondow T *J. Chem. Phys.* **106** 3806 (1997)
117. Yasumatsu H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 901 (1996)
118. Schek I et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 273 (1996)
119. Schek I et al. *J. Chem. Phys.* **101** 8596 (1994)
120. Raz T et al. *J. Chem. Phys.* **101** 8606 (1994)
121. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **226** 47 (1994)
122. Raz T, Levine R D *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11167 (1994)
123. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 13713 (1995)
124. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 7495 (1995)
125. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **246** 405 (1995)
126. Gupta M, Walters E A, Blais N C *J. Chem. Phys.* **104** 100 (1996)
127. Qi L, Sinnott S B *J. Phys. Chem. B* **101** 6883 (1997)
128. Kornweitz H, Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem. A* **103** 10179 (1999)
129. Nguyen T-N V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 7451 (2003)
130. Takagi T, Yamada I, Sasaki A *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 1128 (1975)
131. Yamada I, Usui H, Takagi T *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1987)
132. Yamada I, Inokawa H, Takagi T *J. Appl. Phys.* **56** 2746 (1984)
133. Takagi T et al. *Thin Solid Films* **126** 149 (1985)
134. Takaoka G H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2665 (1985)
135. Yamada I et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 722 (1986)
136. Takagi T *Vacuum* **36** 27 (1986)
137. Usui H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 52 (1986)
138. Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
139. Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. B* **46** 397 (1990)
140. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
141. Takaoka G H, Ishikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
142. Yamada I, Takaoka G H *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2121 (1993)
143. Cleveland C L, Landman U *Science* **257** 355 (1992)
144. Haberland H, Insepov Z, Moseler M *Phys. Rev. B* **51** 11061 (1995)
145. Kraft J et al. *Surf. Coat. Technol.* **158–159** 131 (2002)
146. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 887 (1996)
147. Haberland H et al. *Nucl. Instr. Meth. B* **80–81** 1320 (1993)
148. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
149. Cheng H-P, Landman U *J. Phys. Chem.* **98** 3527 (1994)
150. Bromann K et al. *Surf. Sci.* **377–379** 1051 (1997)
151. Palmer R E, Pratontep S, Boyen H-G *Nature Mater.* **2** 443 (2003)
152. Fuchs G et al. *Phys. Rev. B* **44** 3926 (1991)
153. Melinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
154. Perez A et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 709 (1997)

155. Mélinon P et al. *Phys. Rev. B* **58** 16481 (1998)
156. Mélinon P et al. *CR Phys.* **3** 273 (2002)
157. Mélinon P et al. *J. Chem. Phys.* **107** 10278 (1997)
158. Perez A et al. *Mater. Trans.* **42** 1460 (2001)
159. Gaudry M et al. *Phys. Rev. B* **67** 155409 (2003)
160. Jena P et al. *MRS Symp. Proc.* **206** 3 (1991)
161. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
162. de Heer W A, Milani P, Chtelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
163. Khanna S N, Linderoth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
164. Wiel R Z. *Phys D* **34** 47 (1993)
165. Harbich W, Fedrigo S, Buttet J *Chem. Phys. Lett.* **195** 613 (1992)
166. Harbich W et al. *J. Chem. Phys.* **96** 8104 (1992)
167. Jena P, Khanna S N, Rao B K *Surf. Rev. Lett.* **3** 993 (1996)
168. Rao B K, Khanna S N, Jena P *J. Cluster Sci.* **10** 477 (1999)
169. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
170. Orloff J *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1105 (1993)
171. Haberland H et al., in *Beam Processing of Advanced Materials: Proc. of the Second Intern. Conf., Cleveland, Ohio, USA, 1995* (Eds J Singh, J Mazumder, S M Copley) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1996) p. 1
172. Gspann J, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (NATO ASI Ser., Ser. C, No. 374, Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1115
173. Gspann J Z. *Phys. D* **20** 421 (1991)
174. Henkes P R W, Klingelhöfer R *J. Phys. (Paris)* **50** 159 (1989)
175. Henkes P R W, Klingelhöfer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
176. Gspann J *Microelectron. Eng.* **27** 517 (1995)
177. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Ser., Ser. E, No. 313, Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996) p. 443
178. von Blanckenhagen P, Gruber A, Gspann J *Nucl. Instrum. Meth. B* **122** 322 (1997)
179. Gruber A, Gspann J *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2362 (1997)
180. Gruber A, Gspann J, Hoffmann H *Appl. Phys. A* **68** 197 (1999)
181. Rattunde O et al. *J. Appl. Phys.* **90** 3226 (2001)
182. Bromann K et al. *Science* **274** 956 (1996)
183. Akizuki M et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 891 (1996)
184. Qiang Y et al. *Surf. Coat. Technol.* **100–101** 27 (1998)
185. Henkes P R W, Krevet B *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2133 (1995)
186. Yamaguchi Y, Gspann J *Eur. Phys. J. D* **16** 103 (2001)
187. Yamaguchi Y, Gspann J, Inaba T *Eur. Phys. J. D* **24** 315 (2003)
188. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **56** (7) 1393 (1986)
189. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **57** (4) 760 (1987)
190. Vostrikov A A, Dubov D Yu, Predtechenskiy M R *Chem. Phys. Lett.* **139** 124 (1987)
191. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **58** (10) 1897 (1988)
192. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р, в сб. *Физика кластеров* (Под ред. А А Вострикова, А К Реброва) (Новосибирск: Наука, 1987)
193. Vostrikov A A, Dubov D Yu *Z. Phys. D* **20** 61 (1991)
194. Vostrikov A A et al. *Z. Phys. D* **40** 542 (1997)
195. Gebhardt C R, Schröder H, Kompa K-L *Nature* **400** 544 (1999)
196. Andersson P U, Pettersson J B C *Z. Phys. D* **41** 57 (1997)
197. Andersson P U, Pettersson J B C *J. Phys. Chem. B* **102** 7428 (1998)
198. Even U et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** 965 (1986)
199. De Lange P J, Renkema P J, Kommandeur J J *Phys. Chem.* **92** 5749 (1988)
200. Yerezian C, Hansen K, Whetten R L *Science* **260** 652 (1993)
201. Leisner T et al. *Z. Phys. D* **20** 127 (1991)
202. Amrein A, Simpson R, Hackett P J *Chem. Phys.* **95** 1781 (1991)
203. Yerezian C, Whetten R L *Z. Phys. D* **24** 199 (1992)
204. Campbell E E B, Ulmer G, Hertel I V *Phys. Rev. Lett.* **67** 1986 (1991)
205. John P M St, Whetten R L *Chem. Phys. Lett.* **196** 330 (1992)
206. John P M St, Yerezian C, Whetten R L *J. Phys. Chem.* **96** 9100 (1992)
207. Hendell E, Even U *J. Chem. Phys.* **103** 9045 (1995)
208. Töglhofer K et al. *J. Chem. Phys.* **99** 8254 (1993)
209. Töglhofer K et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **88** 44 (1994)
210. Baudin K et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **117** 47 (1996)
211. Billebaud A et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **112** 79 (1996)
212. Aumayr F et al. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **163** (3) 9L (1997)
213. Aumayr F et al. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **174** 317 (1998)
214. Winter H P et al. *Phys. Rev. A* **56** 3007 (1997)
215. Fallavier M *Nucl. Instrum. Meth. B* **112** 72 (1996)
216. Hendell E et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 2670 (1995)
217. Christen W et al. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **174** 35 (1998)
218. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **24** 283 (2003)
219. Farizon B et al. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **164** 225 (1997)
220. Ehlich R, Westerburg M, Campbell E E B *J. Chem. Phys.* **104** 1900 (1996)
221. Ouaskit S et al. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **139** 141 (1994)
222. LeBrun T et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3965 (1994)
223. Farizon B et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **88** 86 (1994)
224. Hvelplund P et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1915 (1992)
225. Mazuy B et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **28** 497 (1987)
226. Raz T, Even U, Levine R D *J. Chem. Phys.* **103** 5394 (1995)
227. Raz T, Levine R D *J. Chem. Phys.* **105** 8097 (1996)
228. Raz T, Levine R D *Chem. Phys.* **213** 263 (1996)
229. Lifshitz C, Louage F *J. Phys. Chem.* **93** 5633 (1989)
230. Wei S, Tzeng W B, Castleman A W (Jr) *J. Chem. Phys.* **92** 332 (1990)
231. Echt O et al. *J. Chem. Phys.* **82** 4076 (1985)
232. Wei S, Tzeng W B, Castleman A W (Jr) *J. Chem. Phys.* **93** 2506 (1990)
233. Beck R D et al. *Chem. Phys. Lett.* **187** 122 (1991)
234. Beck R D et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8402 (1991)
235. Mowrey R C et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7138 (1991)
236. Even U, Schek I, Jortner J *Chem. Phys. Lett.* **202** 303 (1993)
237. Schek I, Jortner J *J. Chem. Phys.* **104** 4337 (1996)
238. Gross A, Levine R D *J. Phys. Chem. A* **107** 9567 (2003)
239. Mandrich M L, Reents W D (Jr), Bondebey V E, in *Atomic and Molecular Clusters* (Ed. E R Bernstein) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
240. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
241. Haberland H, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Ser. in Chemical Physics, Vol. 52, Ed. H Haberland) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
242. Pauly H "High-energy beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
243. Sattler K, Mühlbach J, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **45** 821 (1980)
244. Krätschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
245. Bergmann W et al. *Z. Phys. D* **3** 183 (1986)
246. Michalopoulos D L et al. *J. Phys. Chem.* **86** 3914 (1982)
247. Milani P, de Heer W A *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1835 (1990)
248. Bhaskar N D et al. *Phys. Rev. B* **36** 4418 (1987)
249. Ehbrecht M et al. *Chem. Phys. Lett.* **214** 34 (1993)
250. Ehbrecht M, Huisken F *Phys. Rev. B* **59** 2975 (1999)
251. Aman C, Holmlid L *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1049 (1991)
252. Rutzen M et al. *Z. Phys. D* **38** 89 (1996)
253. Gough T E et al. *J. Chem. Phys.* **83** 4958 (1985)
254. Vach H *Phys. Rev. B* **59** 13413 (1999)
255. Vach H *J. Chem. Phys.* **111** 3536 (1999)
256. Thomas J M *Michael Faraday and the Royal Institution: the Genius of Man and Place* (Bristol: A. Hilger, 1991)
257. Aitken J *Collected Scientific Papers of John Aitken* (Ed. C G Knott) (Cambridge: The Univ. Press, 1923)
258. Wilson J G *The Principles of Cloud-Chamber Technique* (Cambridge: Univ. Press, 1951)
259. Kantrowitz A, Grey J *Rev. Sci. Instrum.* **22** 328 (1951)
260. Kistiakowsky G B, Slichter W P *Rev. Sci. Instrum.* **22** 333 (1951)
261. Becker E W, Bier K, Henkes W Z. *Phys.* **146** 333 (1956)
262. Oswatitsch K Z. *Angew. Math. Mech.* **22** 1 (1942)
263. Bentley P G *Nature* **190** 432 (1961)
264. Henkes W Z. *Naturforsch. A* **16** 842 (1961)
265. Hagena O F, Obert W *J. Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
266. Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
267. Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
268. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994)
269. Wörmer J et al. *Chem. Phys. Lett.* **159** 321 (1989)
270. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
271. Abraham O et al. *Phys. Fluids* **24** 1017 (1981)
272. Miller D R, Fineman M A, Murphy H R, in *Rarefied Gas Dynamics: 13th Intern. Symp., 1982, Novosibirsk* Vol. 2 (Eds O M Belotserkovskii et al.) (New York: Plenum Press, 1985)
273. Murphy H R, Miller D R *J. Phys. Chem.* **88** 4474 (1984)
274. Kappes M et al. *Z. Phys. D* **5** 359 (1987)
275. Schlag E W, Selze H L *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** 2511 (1990)
276. Gough T E, Knight D G, Scoles G *Chem. Phys. Lett.* **97** 155 (1983)
277. Boesiger J, Leutwyler S *Z. Phys. Chem.* **154** 31 (1987)
278. Kappes M M, Kunz R W, Schumacher E *Chem. Phys. Lett.* **91** 413 (1982)
279. Dietz T G et al. *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
280. Powers D E et al. *J. Phys. Chem.* **86** 2556 (1982)
281. Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
282. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
283. Gole J L, English J H, Bondybyev V E *J. Phys. Chem.* **86** 2560 (1982)
284. Rohlffing E A, Cox D M, Kaldor A *Chem. Phys. Lett.* **99** 161 (1983)
285. Richtsmeier S C et al. *J. Chem. Phys.* **82** 3659 (1985)
286. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
287. Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
288. Yang S H et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987)

289. de Heer W A, Milani P, Chtelain A *Phys. Rev. Lett.* **63** 2834 (1989)
290. Heath J R et al. *J. Chem. Phys.* **83** 5520 (1985)
291. Pellarin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **224** 338 (1994)
292. O'Brien S C et al. *J. Chem. Phys.* **84** 4074 (1986)
293. Zhang Q L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
294. Pellarin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **277** 96 (1997)
295. Downer M C, Fork R L, Shank C V *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 595 (1985)
296. Cox D M et al. *J. Phys. Chem.* **92** 421 (1988)
297. Brucat P J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3078 (1986)
298. Becker E W, Klingelhöfer R, Lohse P Z. *Naturforsch. A* **17** 432 (1962)
299. Bauchert J, Hagena O F Z. *Naturforsch. A* **20** 1135 (1965)
300. Henkes W Z. *Naturforsch. A* **17** 786 (1962)
301. Greene F T, Milne T A *J. Chem. Phys.* **39** 3150 (1963)
302. Hagena O F, Henkes P R W Z. *Naturforsch. A* **20** 1344 (1965)
303. Jortner J *Ber. Bunsen-Gesell. Phys. Chem.* **88** 188 (1984)
304. Muntz E P *Phys. Fluids* **5** 80 (1962)
305. Coe D et al., in *Rarefied Gas Dynamics: Proc. of the 11th Intern. Symp., Cannes, France, July 3–8, 1978* Vol. 2 (Ed. R Campargue) (Paris: Commissariat à l'Énergie Atomique, 1979) p. 907
306. 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
307. Levy D H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** 197 (1980)
308. Amirav A, Even V, Jortner J *Chem. Phys.* **51** 31 (1980)
309. Hefter U, Bergmann K "Spectroscopic detection methods", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
310. Holland R J et al. *J. Chem. Phys.* **88** 7952 (1988)
311. Messiah A *Quantum Mechanics* Vol. 2 (Amsterdam: Interscience Publ., 1962)
312. Kittel C *Introduction to Solid State Physics* 5th ed. (New York: Wiley, 1976)
313. Farges J, Raoult B, Torchet G *J. Chem. Phys.* **59** 3454 (1973)
314. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
315. Kim S S, Stein G D *Rev. Sci. Instrum.* **53** 838 (1982)
316. Torchet G et al., in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi, Course 107, Ed. G Scoles) (Amsterdam: North-Holland, 1990)
317. Коваленко С И и др. *ФНТ* **24** 481 (1998)
318. Lee J W, Stein G D *Surf. Sci.* **156** 112 (1985)
319. Lee J W, Stein G D *J. Phys. Chem.* **91** 2450 (1987)
320. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **78** 5067 (1983)
321. Torchet G, de Feraudy M-F, Loreaux Y *J. Mol. Struct.* **485–486** 261 (1999)
322. Stein G D, Wegener P P J. *Chem. Phys.* **46** 3685 (1967)
323. Newton R G *Scattering Theory of Waves and Particles* (New York: McGraw-Hill, 1966)
324. Kerker M *The Scattering of Light, and Other Electromagnetic Radiation* (New York: Academic Press, 1969)
325. Abraham O, Kim S-S, Stein G D *J. Chem. Phys.* **75** 402 (1981)
326. Ditmire T et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 2825 (1998)
327. Smith R A, Ditmire T, Tisch J W G *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3798 (1998)
328. Karnbach R et al. *Rev. Sci. Instrum.* **64** 2838 (1993)
329. Buck U, Krohne R J. *Chem. Phys.* **105** 5408 (1996)
330. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *Chem. Phys. Lett.* **206** 381 (1993)
331. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
332. Lokhman V N, Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **398** 453 (2004)
333. Лохман В Н, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **127** 570 (2005)
334. Gough T E, Miller R E, Scoles G *Appl. Phys. Lett.* **30** 338 (1977)
335. Gough T E, Miller R E, Scoles G *J. Mol. Spectrosc.* **72** 124 (1978)
336. Apatin V M et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
337. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983)
338. Zen M "Accommodation, accumulation, and other detection methods", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
339. Ambartzumian R V et al. *Appl. Phys. B* **22** 409 (1980)
340. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003)
341. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005)
342. Becker E W, Klingelhofer R, Mayer H Z. *Naturforsch. A* **23** 274 (1968)
343. Becker E W, Gspann J, Krieg G *Entropie* **30** 59 (1969)
344. Krieg G, Doctoral Thesis (Karlsruhe, Germany: Univ. of Karlsruhe, 1970)
345. Gspann J, Krieg G, in *Rarefied Gas Dynamics* (Ed. C G Cercignani) (New York: Academic Press, 1972)
346. Mayer H, Doctoral Thesis (Karlsruhe, Germany: Univ. of Karlsruhe, 1972)
347. Gspann J, Krieg G *J. Chem. Phys.* **61** 4037 (1974)
348. Goodman F O *Surf. Sci.* **26** 327 (1971)
349. Smith J N (Jr) *Surf. Sci.* **34** 613 (1973)
350. Gspann J, Körting K J. *Chem. Phys.* **59** 4726 (1973)
351. Farges J et al. *Ber. Bunsen-Gesell. Phys. Chem.* **88** 211 (1984)
352. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
353. Xu G-Q, Bernasek S L, Tully J C *J. Chem. Phys.* **88** 3376 (1988)
354. Xu G-Q et al. *J. Chem. Phys.* **90** 3831 (1989)
355. Beauregard J N, Mayne H R *Chem. Phys. Lett.* **173** 189 (1990)
356. Gentry W R "Low-energy pulsed beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
357. Châtelet M et al. *Chem. Phys. Lett.* **196** 563 (1992)
358. Vach H et al. *J. Chem. Phys.* **100** 8526 (1994)
359. Vach H et al. *J. Chem. Phys.* **103** 1972 (1995)
360. De Martino A et al. *J. Chem. Phys.* **105** 7828 (1996)
361. Benslimane M et al. *Chem. Phys. Lett.* **237** 323 (1995)
362. Pradère F et al. *Rev. Sci. Instrum.* **65** 161 (1994)
363. Andersson P U et al. *Chem. Phys. Lett.* **279** 100 (1997)
364. Svanberg M, Marković N, Pettersson J B C *Chem. Phys.* **220** 137 (1997)
365. Marković N, Pettersson J B C *J. Chem. Phys.* **100** 3911 (1994)
366. Pettersson J B C, Marković N *Chem. Phys. Lett.* **201** 421 (1993)
367. Head-Gordon M et al. *J. Chem. Phys.* **94** 1516 (1991)
368. Tomsic A, Marković N, Pettersson J B C *Chem. Phys. Lett.* **329** 200 (2000)
369. Svanberg M, Marković N, Pettersson J B C *Chem. Phys.* **201** 473 (1995)
370. Tomsic A et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10509 (2001)
371. Dreyfuss D, Wachman H Y *J. Chem. Phys.* **76** 2031 (1982)
372. Mironov S G et al. *Surf. Sci.* **106** 212 (1981)
373. Dreyfuss D, Wachman H Y, in *Rarefied Gas Dynamics, Intern. Symp., 12th, Charlottesville, VA, USA, July 7–11, 1980, Technical Papers Pt. 1* (Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 74, Ed. S S Fisher) (New York: American Institute of Astronautics and Aeronautics, 1981) p. 183
374. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford Univ. Press, 1969)
375. Christen W et al. *Ber. Bunsen-Gesell. Phys. Chem.* **96** 1197 (1992)
376. Lee G H et al. *Z. Phys. D* **20** 9 (1991)
377. Nimlos M R, Ellison G B *J. Phys. Chem.* **90** 2574 (1986)
378. Tomsic A et al. *J. Chem. Phys.* **119** 4916 (2003)
379. Knight B, Goodall D M, Greenhow R C *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **75** 841 (1979)
380. Cheng H-P, Landman U *Science* **260** 1304 (1993)
381. Fort E et al. *Eur. Phys. J. D* **14** 71 (2001)
382. Fort E et al. *J. Chem. Phys.* **110** 2579 (1999)
383. Fort E et al. *Eur. Phys. J. D* **7** 229 (1999)
384. Baragiola R A *Nucl. Instrum. Meth. B* **88** 35 (1994)
385. Jacquet D, Le Beyec Y *Nucl. Instrum. Meth. B* **193** 227 (2002)
386. Абрян И А, Еремеев М А, Петров Н Н *УФН* **92** 105 (1967)
387. Арифонов У Ф и др. *ЖТФ* **43** (1) 184 (1973)
388. Hangstrum H D, in *Inelastic Ion-Surface Collisions* (Eds N H Tolk et al.) (New York: Academic Press, 1977)
389. Hofer W O, in *Sputtering by Particle Bombardment* Vol. 3 (Topics in Applied Physics, Vol. 64, Eds R Behrisch, K Witmaack) (Berlin: Springer-Verlag, 1991) p. 15
390. Baragiola R A et al. *Surf. Sci.* **90** 240 (1979)
391. Dvooght J et al., in *Particle Induced Electron Emission I* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 122, Eds G Hohler, E A Niekisch) (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
392. Yu M L, in *Sputtering by Particle Bombardment* Vol. 3 (Topics in Applied Physics, Vol. 64, Eds R Behrisch, K Witmaack) (Berlin: Springer-Verlag, 1991) p. 91
393. Hasselkamp D et al. *Particle Induced Electron Emission II* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 123, Ed. G Hohler) (Berlin: Springer-Verlag, 1992)
394. Baragiola R A *Nucl. Instrum. Meth. B* **78** 223 (1993)
395. Парилс Э С, Кишиневский Л М *ФТТ* **61** 1219 (1961)
396. Röslér M et al., in *Particle Induced Electron Emission I* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 122, Eds G Hohler, E A Niekisch) (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
397. Kennedy E T *Phys. Scripta* **T95** 32 (2001)
398. Aumayr F, Winter H P *Comments At. Mol. Phys.* **29** 275 (1994)
399. Stock G *Chem. Phys. Lett.* **224** 131 (1994)
400. Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)
401. Hagstrum H D *Phys. Rev.* **96** 325, 336 (1954)
402. Schou J *Phys. Rev. B* **22** 2141 (1980)
403. Hasselkamp D *Particle Induced Electron Emission II* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 123, Ed. G Hohler) (Berlin: Springer-Verlag, 1992) p. 149
404. Lakits G, Aumayr F, Winter H *Rev. Sci. Instrum.* **60** 3151 (1989)
405. Töglhofer K, Aumayr F, Winter H *Surf. Sci.* **281** 143 (1993)

406. Eder H et al. *Rev. Sci. Instrum.* **68** 165 (1997)  
 407. Lakits G et al. *Phys. Rev. A* **42** 5780 (1990)  
 408. Kirson Z et al. *Surf. Sci.* **151** 531 (1985)  
 409. Levy D H, in *Photoselective Chemistry* Pt. 1 (Advances in Chemical Physics, Vol. 47, Eds J Jortner, R D Levine, S A Rice) (New York: Wiley, 1981)  
 410. Минц Р И, Мильман И И, Крюк В И *УФН* **119** 749 (1976)  
 411. Herring C, Nichols M H *Rev. Mod. Phys.* **21** 185 (1949)  
 412. Wang L-S et al. *Chem. Phys. Lett.* **182** 5 (1991)  
 413. Foltin M et al. *J. Chem. Phys.* **98** 9624 (1993)  
 414. Leisner T et al. *Chem. Phys. Lett.* **148** 386 (1988)  
 415. Klots C E *J. Phys. Chem.* **92** 5864 (1988)  
 416. Landman U, Scharf D, Jortner J *Phys. Rev. Lett.* **54** 1860 (1985)  
 417. O'Brien S C et al. *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)  
 418. Scheier P et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2654 (1996)  
 419. Beck R D et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 557 (1996)  
 420. Beck R D et al. *J. Chem. Phys.* **104** 3638 (1996)  
 421. Amar F G, Perera L Z. *Phys. D* **20** 173 (1991)  
 422. Papanikolas J M, Maslen P E, Parson R J. *J. Chem. Phys.* **102** 2452 (1995)  
 423. Gerber R B, Amirav A J. *Phys. Chem.* **90** 4483 (1986)  
 424. Rettner C T, Michelsen H A, Auerbach D J *Chem. Phys.* **175** 157 (1993)  
 425. Rettner C T et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13021 (1996)  
 426. Gross A et al. *Chem. Phys. Lett.* **354** 395 (2002)  
 427. Beuhler R, Friedman L *Chem. Rev.* **86** 521 (1986)  
 428. Hanley L (Ed.) "Polyatomic ion-surface interactions" *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **174** (1–3) (1998)  
 429. Even U et al. *Comments At. Mol. Phys.* (D1) 1 (1999)  
 430. *Focus* (June) 57–59 (1995)  
 431. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)  
 432. Ross M J. *Chem. Phys.* **71** 1567 (1979)  
 433. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)  
 434. Eisenberg J M, Greiner W *Nuclear Theory* Vol. 1 *Nuclear Models* (Amsterdam: North-Holland, 1987)  
 435. Fleischmann M, Pons S J. *Electroanalit. Chem.* **261** 301 (1989)  
 436. Jones S E et al. *Nature* **338** 737 (1989)  
 437. Koonin S E, Nauenberg M *Nature* **339** 690 (1989)  
 438. Leggett A J, Baym G *Phys. Rev. Lett.* **63** 191 (1989)  
 439. Аржанников А В, Кезерашвили Г Я, Кругляков Э П *УФН* **169** 699 (1999)  
 440. Winterberg F Z. *Naturforsch. A* **19** 231 (1964)  
 441. Манзон Б М *УФН* **134** 611 (1981)  
 442. Cecil F E, McNeil J A *Phys. Rev. Lett.* **64** 2210 (1990)  
 443. Amato I *Science* **254** 515 (1991)  
 444. Lo D H, Petrasco R D, Wenzel K W *Phys. Rev. Lett.* **68** 2107 (1992)  
 445. Amato I *Science* **256** 178 (1992)  
 446. Carraro C et al. *Phys. Rev. A* **42** 1379 (1990)  
 447. Широков Ю М, Юдин Н П *Ядерная физика* (М.: Наука, 1980)  
 448. Fallavier M et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 621 (1990)  
 449. Fallavier M et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1022 (1993)  
 450. Fallavier M et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **88** 122 (1994)  
 451. Echenique P M, Manson J R, Ritchie R H *Phys. Rev. Lett.* **64** 1413 (1990)  
 452. Beuhler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **68** 2108 (1992)  
 453. Shapiro M H, Tombrello T A *Phys. Rev. Lett.* **65** 92 (1990)  
 454. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Письма в ЖЭТФ* **63** 915 (1996)  
 455. Agarkov A A et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 331 (1999)  
 456. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *ТБТ* **39** 26 (2001)  
 457. Frenzel U et al. *Z. Phys. D* **40** 108 (1997)  
 458. Frenzel U, Roggenkamp A, Kreisle D *Chem. Phys. Lett.* **240** 109 (1995)  
 459. Смирнов Б М *УФН* **163** (7) 51 (1993)  
 460. Луизова Л А, Смирнов Б М, Хахаев А Д *ДАН СССР* **309** 1359 (1989)  
 461. Луизова Л А и др. *ТБТ* **28** 897 (1990)  
 462. Faraday M *The Chemical History of a Candle* (New York: Crowell, 1957)  
 463. Weber B, Scholl R J. *Illum. Eng. Soc.* (Summer) 93 (1992)  
 464. Scholl R, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (NATO ASI Ser., Ser. C, No. 374, Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1275  
 465. Weber B, Scholl R J. *Appl. Phys.* **74** 607 (1993)  
 466. Scholl R, Notour G, in *Phenomena in Ionized Gases* (AIP Conf. Proc., Vol. 363, Eds K H Becker, W E Carr, E E Kunhardt) (Woodbury, NY: AIP, 1996) p. 373  
 467. Bar-Ziv E, Weiss S J. *Chem. Phys.* **64** 2412 (1976)  
 468. Levine R D, Bernstein R B *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (New York: Oxford Univ. Press, 1987)  
 469. Cho M-H et al. *J. Appl. Phys.* **85** 2909 (1999)  
 470. Huisken F, Kohn B, Paillard V *Appl. Phys. Lett.* **74** 3776 (1999)  
 471. Diederich L et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2662 (1999)  
 472. Cich M et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 2116 (1998)  
 473. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)  
 474. Perry M D, Mourou G *Science* **264** 917 (1994)  
 475. Крюков П Г *Квантовая электрон.* **31** 95 (2001)  
 476. Shao Y L et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3343 (1996)  
 477. Hansen J P, Sørenvik T, Madsen L B *Phys. Rev. A* **68** 031401(R) (2003)  
 478. Смирнов М Б и др. *ЖЭТФ* **125** 1283 (2004)  
 479. Norreys P A et al. *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 175 (1998)  
 480. Андреев А В, Гордиенко В М, Савельев А Б *Квантовая электрон.* **31** 941 (2001)  
 481. Беляев В С и др. *ЖЭТФ* **125** 1295 (2004)  
 482. Junkel-Vives G C et al. *Phys. Rev. A* **66** 033204 (2002)  
 483. Магунов А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **74** 412 (2001)  
 484. Chichkov B N et al. *Phys. Rev. A* **50** 2691 (1994)  
 485. Lezius M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 261 (1998)  
 486. Hutchinson H *Science* **280** 693 (1998)  
 487. McPherson A et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 1810 (1994)  
 488. Ditmire T et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3122 (1995)  
 489. Добош С и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 454 (1998)  
 490. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 88 (2002)  
 491. Wabnitz H et al. *Nature* **420** 482 (2002)  
 492. Kapteyn H C, Ditmire T *Nature* **420** 467 (2002)

### Extreme processes in clusters in impact with a solid surface

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*

A large high-energy cluster impacting on a solid surface (the number of cluster particles  $N \geq 10^2 - 10^6$ , the collision energy per particle  $E_{col} \geq 10 - 10^3$  eV) is brought for a short time ( $\leq 50 - 500$  fs) into extreme conditions in terms of temperature ( $\geq 10^4 - 10^5$  K), density (up to 4 to 5 times the solid state value), pressure ( $\geq 1 - 10$  Mbar), and heating rate ( $\geq 10^{15} - 10^{16}$  K s $^{-1}$ ). As a result, physical and chemical processes that are impossible in thermal equilibrium can occur both in the cluster itself and the collision zone. In this paper, extreme impact-induced processes in clusters are reviewed, including ionization, light and charged-particle emission, fragmentation, breaking and formation of chemical bonds, microshock wave formation, nuclear fusion, and surface bombardment. Conditions for these processes to occur are examined, and models to describe them discussed. It is shown that the characteristics of the processes depend significantly on the velocity, size, and composition of the cluster as well as the material and temperature of the surface. Cluster excitation by an impact with a surface and that by a superhigh-power ultra-short laser pulse are compared and practical applications of the above processes are discussed.

PACS numbers: **34.50.-s**, **36.40.-c**, **43.25.Cb**, **79.20.Rf**, **81.15.-z**

Bibliography — 492 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **176** (2) 121–174 (2006)

Received 29 March 2005, revised 21 June 2005

*Physics–Uspekhi* **49** (2) (2006)