

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации

Г.Н. Макаров

Большой диапазон энергий связи атомов и молекул в кластерах (примерно от 10^{-5} до 10 эВ), многообразие методов получения, возбуждения и стабилизации кластеров, а также наличие в них большого числа каналов релаксации энергии обуславливают широкий диапазон (примерно от 10^{-3} до 10^8 К), в котором может находиться температура (внутренняя энергия) кластера. Кластерная температура является важной характеристикой и играет существенную роль во многих физико-химических процессах с участием кластеров и кластерных пучков. Представлены результаты исследований кластерной температуры, описаны методы ее измерения и стабилизации. Анализируется роль температуры кластеров в физико-химических процессах, показано ее влияние на эти процессы. Приведены результаты исследований зависимости свойств кластеров от температуры. Показана связь между температурой кластеров и их структурой, а также между температурой и потенциалом взаимодействия атомов и молекул в кластерах. Рассматриваются методы сильного возбуждения кластеров и каналы релаксации их энергии. Кратко обсуждаются некоторые применения кластеров и кластерных пучков.

PACS numbers: 32.80.-t, 34.50.-s, 36.40.-c, 43.25.Cb, 79.20.Rf, 81.07.-b

DOI: 10.3367/UFN.0178.200804a.0337

Содержание

1. Введение (337).
2. Кластерная температура и ее влияние на свойства кластеров и процессы с их участием (339).
 - 2.1. Кластерная температура. 2.2. Зависимость поляризуемости кластеров от температуры. 2.3. Влияние температуры на магнитный момент кластеров. 2.4. Зависимость потенциалов фотоионизации кластеров от температуры. 2.5. Влияние температуры на оптические свойства кластеров. 2.6. Влияние внутренней температуры на другие свойства кластеров.
3. Связь между температурой кластеров, их структурой и энергией связи атомов (молекул) в кластерах (347).
 - 3.1. Внутренняя фаза и фазовые переходы в кластерах. 3.2. Зависимость структуры кластеров от их размера и температуры. 3.3. Связь между температурой кластера и межмолекулярным потенциалом взаимодействия.
4. Методы возбуждения кластеров. Измерение и стабилизация температуры кластеров (352).
 - 4.1. Возбуждение кластеров. Измерение температуры кластеров по спектрам излучения. 4.2. Каналы релаксации энергии в возбужденных кластерах. 4.3. Стабилизация температуры металлических кластеров в инертном газе. 4.4. Температура кла-

- стеров в кластерном источнике света. 4.5. Стабилизация температуры кластеров на поверхности. 4.6. Измерение температуры кластеров по спектрам инфракрасного поглощения внедренных в них молекул. 4.7. Методы измерения температуры плавления кластеров.
 5. Стабилизация температуры кластеров за счет испарения (361).
 - 5.1. Связь между каноническими и микроканоническими скоростями реакций. 5.2. "Испарительный ансамбль". Связь между температурой кластера и теплотой испарения. 5.3. Некоторые замечания.
 6. Возбуждение кластеров при столкновении с твердой поверхностью (364).
 - 6.1. Общие замечания. 6.2. Передача энергии при столкновении кластеров с поверхностью. 6.3. Формирование микроударной волны в кластерах. 6.4. Другие процессы в кластерах при их столкновении с поверхностью.
 7. Сильный нагрев кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами (366).
 - 7.1. Ионизация кластеров. 7.2. Кулоновский и гидродинамический взрывы. 7.3. Генерация рентгеновского излучения и нейтронов. 7.4. Особенности возбуждения кластеров вакуумным ультрафиолетовым излучением.
 8. Заключение (371).
- Список литературы (372).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (495) 334-02-32. Факс (495) 334-08-86
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 21 июня 2007 г.,
после доработки 26 сентября 2007 г.

1. Введение

Сегодня проводятся многочисленные исследования с кластерными пучками (см., например, монографии и сборники научных трудов [1–21] и обзорные статьи [22–73]). Особый интерес к исследованию кластеров связан с размерными эффектами. Кластеры представ-

ляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и объемной жидкостью или твердым телом. Благодаря дискретной структуре энергетических уровней и большой величине отношения поверхности к объему, свойства кластеров отличаются как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объемного вещества. Поэтому кластеры часто называют "новой фазой вещества" [1].

Ожидается, что изучение структуры и динамики кластеров позволит установить нижнюю границу числа частиц в кластере, при которой начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Следует отметить, что в отдельных случаях уже удалось установить предельное число частиц, начиная с которого в кластере проявляются некоторые характеристики макроскопического вещества. Так, например, установлено, что в наноккапельках (кластерах) гелия сверхтекучесть [74] начинает проявляться тогда, когда число частиц в кластере составляет $N \geq 60-100$ [63, 67, 75-80]. В ряде случаев также определено примерное число частиц в кластере, начиная с которого структура и некоторые свойства кластера соответствуют структуре и свойствам макроскопического вещества (см. разделы 2 и 3). Однако в большинстве случаев значение граничного числа частиц является весьма условным, поскольку различные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном числе частиц в кластере.

Интерес к исследованию кластеров и кластерных пучков сильно возрос в связи с бурным развитием нанотехнологии [81-83] — сравнительно новой области исследования, имеющей чрезвычайно важные практические приложения. Кластерные пучки используются в микро- и нанотехнологии для получения тонких пленок, изготовления новых материалов и обработки поверхности [1-3, 7, 51, 68, 70]. Кластерные пучки представляют интерес также с точки зрения изучения свойств самих кластеров и процессов с их участием.

Кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ представляют собой наночастицы. Тесная связь кластеров с другими нанобъектами обусловлена также тем обстоятельством, что для описания электронных свойств и электрической проводимости объектов малого размера (например, нанопроволок и наноконтактов), которые, как и кластеры, характеризуются большой величиной отношения поверхности к объему, можно использовать те же теоретические модели и подходы, которые применяются для описания кластеров [84].

Развитие науки о кластерах привело к возникновению большого числа интересных и важных для практического приложения направлений исследований, таких как возбуждение больших ван-дер-ваальсовых кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами [85-111] и его применение для генерации рентгеновского излучения [92-103] и нейтронов [104-111]; взаимодействие высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью [43, 70], а также между собой [112-118] и применение этого взаимодействия для ядерного синтеза [119-126] и инициирования химических реакций [127-146]; использование кластерных пучков для напыления пленок [7, 51, 147-173], получения новых материалов [159-177] и обработки поверхности [178-196]. Весьма важным для практических приложений направлением является исследование фуллеренов — кластеров углерода, характеризующихся замкнутой структурой [11, 17, 31, 34, 45-48], а также углеродных нанотрубок [16, 40, 49, 58, 73]. Отметим, что за открытие

и исследование фуллеренов группе ученых — Р.Е. Смолли (R.E. Smalley), Р.Ф. Керлу (R.F. Curl) и Г. Крото (H. Kroto) — была присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 год [45-47].

Многие направления исследований с кластерами довольно подробно освещены в монографиях, а также в обзорной литературе (см. [1-73]). Среди них — исследование процессов конденсации газа и получение кластерных пучков [24-27, 54], изучение структуры и динамики небольших слабосвязанных ван-дер-ваальсовых комплексов [27, 29, 32, 33, 36] и металлических кластеров [28], а также физики небольших металлических кластеров [30]. В обзоре [35] рассмотрены энергетическая структура и квантовые эффекты в больших полупроводниковых кластерах (полупроводниковых нанокристаллах). Обзор [37] посвящен рассмотрению структуры, энергетических характеристик и динамики кластеров и кластерных ионов. Ряд обзорных работ посвящен рассмотрению фуллеренов [11, 17, 31, 34, 48, 49] (см. также работы [45-47]), структуры углерода [11, 16, 17, 31, 34, 49] и углеродных нанотрубок [16, 40, 50, 58, 73]. Рассматривалось также применение кластерных пучков в физике высоких энергий в экспериментах по рассеянию протонов [42]. В работе [39] (см. также [43, 44]) обсуждалось применение кластеров в фемтохимии. Обзоры [52-57] посвящены рассмотрению проблем, связанных с возбуждением кластерных пучков сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами и применением лазерного возбуждения кластеров для генерации рентгеновского излучения и нейтронов. В обзорах [59-67] рассмотрены структура и свойства наноккапелек (кластеров) сверхтекучего гелия, а также спектроскопия молекул и кластеров, внедренных в капельки гелия [61-63, 66, 67]. В работе [68] приведены итоговые результаты недавних исследований по обработке поверхности газовыми кластерными ионными пучками. В обзоре [69] проанализированы фазовые переходы в кластерах. В работе [70] рассмотрены экстремальные процессы, возникающие в кластерах при их столкновении с твердой поверхностью. В недавних обзорах [71, 72] анализируются результаты исследований "наноскопической" сверхтекучести небольших кластеров гелия и водорода [71] и возможности селекции молекул, внедренных в наноккапельки (кластеры) сверхтекучего гелия [72].

Настоящий обзор посвящен рассмотрению результатов исследований кластерной температуры и ее влияния на свойства кластеров, а также на физико-химические процессы с участием кластеров и кластерных пучков. Анализируются результаты исследований кластерной температуры, описываются методы ее измерения и стабилизации. Рассмотрены результаты исследований зависимости свойств кластеров от температуры. Показана связь между температурой кластеров и их структурой, а также между температурой и потенциалом взаимодействия атомов и молекул в кластерах. Рассматриваются методы сильного возбуждения кластеров и каналы релаксации их энергии. Приведены примеры применения кластеров и кластерных пучков.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 дано определение температуры (внутренней энергии) кластеров и проведен анализ ее влияния на параметры кластеров и процессы с их участием. Рассмотрены результаты исследований зависимости поляризуемости и магнитного момента металлических кластеров от температуры. Показано, что результаты экспериментальных измерений и теоретических вычислений поляризуемости довольно сильно различаются между собой и

лишь учет внутренней температуры кластеров позволяет установить соответствие между результатами теории и эксперимента. Анализируется влияние температуры на потенциалы фотоионизации кластеров и их оптические свойства. Рассмотрена также зависимость от температуры ряда других свойств кластеров и процессов с их участием.

Раздел 3 посвящен обсуждению результатов исследований фазового состояния ван-дер-ваальсовых и металлических кластеров, а также структуры и температуры кластеров, получаемых в молекулярных пучках. Показано, что с изменением температуры происходят фазовые и структурные изменения в кластерах. Приведены результаты исследований структурных изменений, связанных с изменением температуры, в ван-дер-ваальсовых кластерах, нейтральных и заряженных кластерах воды и кластерах углерода. Рассмотрена связь между температурой кластеров и энергией связи в них атомов и молекул.

В разделе 4 описаны методы возбуждения кластеров, измерения и стабилизации их температуры. Приводятся результаты экспериментов по лазерному возбуждению кластеров металлов и углерода (фуллеренов) и измерению их температуры по спектрам излучения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. Кратко обсуждаются аналогичные результаты по возбуждению кластеров углерода электронным ударом. Рассмотрены каналы релаксации энергии в сильно нагретых кластерах. Представлены результаты экспериментов и модельных расчетов по стабилизации температуры кластеров за счет столкновений с атомами инертного газа. Показана возможность стабилизации температуры кластеров за счет их осаждения на твердую поверхность. Рассмотрены результаты исследований по применению сильно нагретых кластеров в кластерных источниках света, приведены оценки температуры кластеров в таких источниках. Обсуждается метод измерения температуры кластеров по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения внедренных в них молекул. Приведены результаты измерений температуры больших ($N \geq 10^3$) кластеров (наноклапелек) сверхтекучего гелия спектральным методом. Рассмотрены методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров.

Раздел 5 посвящен обсуждению результатов исследований по стабилизации температуры кластеров за счет испарения. Введено понятие "испарительный ансамбль". Рассмотрена связь между каноническими и микроканоническими скоростями мономолекулярных реакций (испарения кластеров) в таком ансамбле. Представлены результаты исследований, устанавливающие связь между температурой кластера и теплотой испарения. Приведены некоторые замечания относительно "испарительного ансамбля". Кратко рассмотрены результаты исследований скорости испарения кластеров и кластерных ионов.

В разделе 6 проведен анализ результатов исследований возбуждения кластеров при их столкновении с твердой поверхностью. Рассмотрены характер возбуждения кластеров и процесс набора энергии кластером при его столкновении с поверхностью. Показано, что при столкновении высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью внутри кластера и в зоне столкновения температура, плотность и давление достигают экстремально высоких значений и генерируется микроударная волна. В этих экстремальных условиях в кластере и зоне столкновения индуцируются физико-химические процессы, которые не могут происходить в равновесных тепловых условиях: ионизация,

эмиссия света и заряженных частиц, фрагментация, разрыв и образование химических связей, генерация микроударной волны, синтез ядер, бомбардировка поверхности. Кратко рассмотрены следствия и применения этих процессов.

В разделе 7 представлены результаты исследований сильного нагрева ван-дер-ваальсовых кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами. Обсуждаются характер возбуждения и ионизации кластеров лазерным излучением, индуцированные при этом кулоновский и гидродинамический взрывы. Приведены данные об электронной и ионной температурах кластеров, достигаемых в таких экспериментах. Рассмотрены результаты экспериментов по генерации рентгеновского излучения и нейтронов. Анализируются особенности возбуждения кластеров УФ-излучением лазеров на свободных электронах. Отмечены сходные и различающиеся черты сильного возбуждения кластеров при столкновении с поверхностью и их возбуждения сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами. Наконец, в заключительном разделе 8 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Кластерная температура и ее влияние на свойства кластеров и процессы с их участием

Прежде чем перейти непосредственно к рассмотрению кластерной температуры, заметим, что кластерами называются агрегаты, содержащие от нескольких единиц до нескольких миллионов атомов или молекул, которые удерживаются вместе различными типами связи с энергией этой связи от нескольких десятых электронвольта до нескольких электронвольт [1]. Насколько сильно различаются энергии связи атомов в кластерах, можно представить из следующего примера. В кластерах (наноклапелках) гелия ${}^4\text{He}_N$ энергия связи E_b атомов составляет $E_b \leq 7,2 \text{ К} [77] (\leq 10^{-3} \text{ эВ})$, а в димере ${}^4\text{He}_2$ — лишь около $1,1 \text{ мК} (\approx 10^{-7} \text{ эВ}) [197]$, в то время как энергия связи атомов в металлических кластерах, кластерах углерода, а также других тугоплавких материалах лежит в диапазоне примерно от 1 эВ до 10 эВ . Существует довольно много способов получения кластеров. Наиболее распространенными методами получения кластеров и кластерных пучков являются сверхзвуковые газодинамические струи и лазерная генерация металлических кластеров. Для получения кластеров широко используются также агрегация газа, эрозия поверхности, распыление, лазерная абляция, импульсный дуговой разряд, плазменные методы [1–3, 12, 26, 54]. Подробный обзор методов получения и исследования кластеров и кластерных пучков можно найти, например, в замечательной книге Паули [1], а также в обзорных статьях [22, 26, 30, 54, 70, 198–200].

2.1. Кластерная температура

Внутренняя температура кластера определяется энергией случайного движения составляющих кластер атомов или молекул относительно центра масс кластера. Если вращательные и поступательные степени свободы кластера "заморожены", то внутренняя температура кластера T_{cl} определяется соотношением

$$\frac{3N}{2} k_B T_{cl} = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{c.m.} - v_i)^2}{2} \right\rangle, \quad (2.1)$$

где m_i и v_i — масса и скорость составляющих кластер атомов (молекул), $v_{c.m.}$ — скорость центра масс кластера, N — число частиц в кластере, k_B — постоянная Больцмана.

Соотношение (2.1) представляет собой кинетическое определение температуры кластера. Температуру кластера можно также определить как термодинамическую величину:

$$T_{cl} = \frac{dE}{dS}, \quad (2.2)$$

где E и S — соответственно полная внутренняя энергия и энтропия кластера. Температуры, определяемые соотношениями (2.1) и (2.2), представляют собой, вообще говоря, разные величины, и это различие может привести к принципиальным последствиям (см., например, [69] и приведенные там ссылки). При термодинамическом рассмотрении кластеров учитывается не только энергия теплового движения атомов, но и потенциальная энергия взаимодействия атомов в кластере, в том числе энергия конфигурационного возбуждения. Так, для кластера, состоящего из N атомов с парным взаимодействием,

$$E = U + K = \sum_{i,j} u(r_{ij}) + \frac{m}{2} \sum_i \left(\frac{dr_i}{dt} \right)^2. \quad (2.3)$$

Здесь U — полная потенциальная энергия, K — полная кинетическая энергия атомов, $u(r_{ij})$ — потенциал взаимодействия двух атомов, разделенных расстоянием $r_{ij} = r_i - r_j$, где r_i, r_j — координаты атомов, m — масса атома. Для энтропии S кластера в данном случае можно взять общее выражение [201]:

$$S = -\langle \ln P \rangle = -\sum_i P_i \ln P_i, \quad (2.4)$$

где индекс i характеризует состояние кластера, P_i — вероятность нахождения кластера в этом состоянии ($\sum_i P_i = 1$). Под конфигурационным возбуждением понимаются переходы из основного состояния кластера на локальные минимумы многомерной поверхности потенциальной энергии. В частности, именно конфигурационные возбуждения приводят к изменению структуры и агрегатного состояния кластеров [69].

Поскольку время нахождения кластера вблизи определенного минимума поверхности потенциальной энергии превышает характерное время колебаний атомов ($\approx 10^{-14}$ с) [202], энергии теплового и конфигурационного возбуждения разделяются. Это позволяет исследовать динамику атомов в кластере [69, 203]. При нулевой температуре сохраняется только конфигурационная часть энергии кластера, отвечающая возбуждению кластера относительно глобального минимума поверхности потенциальной энергии. Тогда как при высоких температурах кинетическая энергия движения атомов может существенно превышать энергию конфигурационного возбуждения.

Отметим, что термодинамическое определение температуры кластеров является более полным и точным. Термодинамическое рассмотрение кластеров с учетом их полной внутренней энергии и энтропии позволяет описывать многие процессы, происходящие при структурных переходах, и дает более глубокое и детальное понимание физики фазовых переходов в кластерах [69, 203]. Так, на основе термодинамического рассмотрения, например, была предсказана возможность существования отрицательной теплоемкости кластера вблизи точки плавления [204–208]. Экспериментально отрицательная теплоем-

кость кластеров наблюдалась в работах [209–211] (см. также раздел 4.7).

В зависимости от типа (состава) кластеров и способа их получения и стабилизации, температура кластеров может варьироваться в широких пределах. Например, стабилизированная в результате испарения температура кластеров ^3He и ^4He имеет соответственно значения 0,15 и 0,38 К [212, 213]. Температуры кластеров благородных газов, получаемых в молекулярных пучках, а также методом агрегации, составляют, как правило, от нескольких градусов до нескольких десятков градусов Кельвина. Молекулярные кластеры (в том числе кластеры с водородной связью) характеризуются температурой от нескольких десятков до нескольких сотен градусов Кельвина. Температура кластеров металлов и углерода (в том числе фуллеренов), получаемых лазерными методами или в разрядах, может достигать 3500–4000 К, а температура кластеров тугоплавких материалов — 4500–5000 К. Температура кластеров может существенно возрастать в результате их возбуждения, например, электронным ударом [214–218], энергичными ионами [219], лазерным излучением [220–223], в том числе под воздействием мощных ультракоротких лазерных импульсов [85–93], а также при столкновении высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью [43, 70] или между собой во встречных пучках [112–118]. Например, в случае возбуждения кластеров фемтосекундными лазерными импульсами, а также при столкновении кластеров с твердой поверхностью электронная и ионная температуры в них могут достигать нескольких десятков или сотен килоэлектронвольт [52–57, 70]. В равновесных условиях верхнее предельное значение температуры кластера определяется точкой кипения вещества кластера. Следовательно, равновесная температура кластеров тугоплавких материалов, углерода и металлов может изменяться в довольно широких пределах, в то время как температура молекулярных кластеров имеет гораздо меньший диапазон изменения, а температура кластеров инертных газов, в особенности кластеров гелия, — еще более ограниченный диапазон.

Внутренняя температура больших кластеров может быть получена из измерений дифракции электронов. Электронный пучок, пересекающийся с кластерным пучком, формирует дифракционные кольца [224]. Диаметры колец дают параметры решетки, которые позволяют определить температуру решетки на основе сравнения с данными решетки для объемного вещества. При этом учитываются также размерные эффекты кластеров. Однако этот метод оценки температуры применим только для кластеров, кристаллизующихся в ту же фазу, что и объемное вещество. В случае кластеров инертных газов для применимости этого метода необходимо, чтобы кластер содержал не менее чем 10^3 атомов, поскольку кластеры меньшего размера имеют не кристаллическую, а икосаэдрическую структуру (см. раздел 3.2).

Результаты экспериментов показывают, что внутренние температуры больших кластеров, формирующихся в сопловых источниках без газа-носителя, практически не зависят от условий их получения, таких как температура и давление газа в источнике. Температуры больших кластеров представляют собой некоторые характерные температуры материалов, из которых сформированы кластеры.

Температуру кластеров можно оценить следующим образом [225, 226]. Время жизни τ атома на поверхности кластера, имеющего температуру T_{cl} , определяется

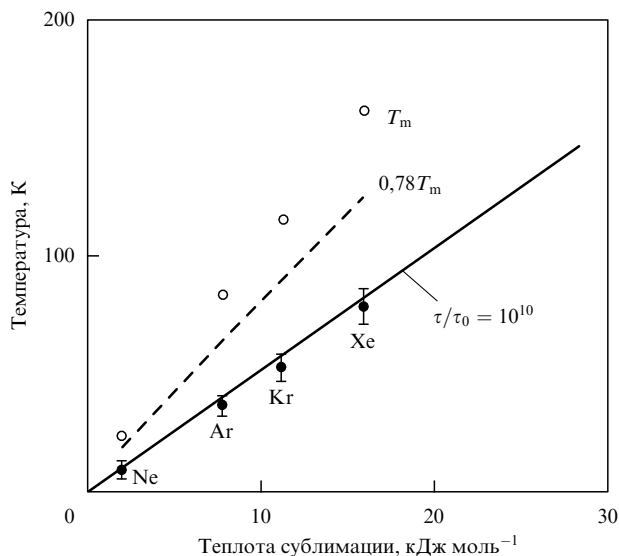


Рис. 1. Внутренние температуры кластеров, формирующихся при расширении чистого (беспримесного) газа, вычисленные на основе соотношения (2.6), в зависимости от теплоты сублимации (сплошная линия). Приведены также экспериментальные данные для температур кластеров, полученные в работе [224] (черные кружки), температуры плавления T_m объемных веществ (светлые кружки) и заниженные температуры плавления для кластеров инертных газов, состоящих из 1000 атомов (штриховая линия) [225].

хорошо известным соотношением [227]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_s}{k_B T_{cl}}\right), \quad (2.5)$$

где τ_0 — период колебания атома на поверхности, ΔE_s — теплота сублимации или парообразования. Охлаждение больших кластеров за счет испарения в высокомолекулярном вакууме заканчивается за время по крайней мере порядка 10^{-3} с. Это время сопоставимо со временем пролета от источника до электронного пучка, анализирующего кластеры. Время нахождения атома на поверхности кластера составляет примерно 10^{-2} – 10^{-3} с, что сравнимо со временем пролета или немного превышает его [225]. Взяв типичную величину 10^{-12} с для периода колебаний τ_0 атома на поверхности и величину 10^{-2} с для времени жизни атома на поверхности кластера, мы получим внутреннюю температуру кластера:

$$T_{cl} = (10k_B \ln 10)^{-1} \Delta E_s. \quad (2.6)$$

На рисунке 1 показана внутренняя температура ван-дер-ваальсовых кластеров благородных газов как функция теплоты сублимации для объемного вещества [225]. Видно, что соотношение (2.6) очень хорошо описывает экспериментальные результаты.

2.2. Зависимость поляризуемости кластеров от температуры

Исследование электрических, магнитных и оптических свойств кластеров представляет большой научный и практический интерес, связанный со стремлением объяснить размерные эффекты при переходе от отдельных частиц к объемному веществу и обусловленный широким применением кластеров для получения тонких пленок и новых наноструктурных материалов, характе-

ризующихся специфическими свойствами (см., например, работы [1, 54, 68, 70, 164, 168] и приведенные в них ссылки).

2.2.1. Метод измерения поляризуемости кластеров. Измерение поляризуемости кластеров является одним из немногих наиболее прямых методов измерения параметров кластеров [228]. В этом методе коллимированный кластерный пучок проходит через неоднородное электрическое поле, которое создается двумя искривленными плоскостями. Типичная величина напряженности поля E составляет около 10^5 В см $^{-1}$, а градиенты dE/dz — порядка 10^5 В см $^{-2}$. Электрическое поле наводит электрический дипольный момент в кластере, а градиент напряженности поля действует на диполь в направлении перпендикулярном его движению. Поэтому кластеры отклоняются под воздействием градиента поля. По величине смещения d и скорости кластеров v можно определить значения силы, а следовательно, и поляризуемости α [30]:

$$d = K \frac{\alpha E}{Mv^2} \frac{dE}{dz}, \quad (2.7)$$

где M — масса кластера, K — константа, зависящая от геометрии эксперимента. Отклонения обычно являются небольшими (несколько долей миллиметра) и измеряются позиционно чувствительными детекторами, например, с помощью метода сканирования пучка в поперечном направлении с использованием узкой щели, расположенной перед приемником. При этом измеряется интенсивность проходящего через щель кластерного пучка.

2.2.2. Результаты исследований поляризуемости. Наибольшее число исследований поляризуемости проведено с кластерами натрия. Это связано с тем, что в натрии — простейшем металле — зависимости многих свойств кластеров от размера не усложнены взаимодействиями между валентными электронами, как это имеет место в случае более сложных элементов. Отметим, что кластеры атомов щелочных металлов являются наиболее поляризуемыми частицами [229]. При наличии N свободных валентных электронов, которые делокализованы вне ионного скелета радиусом R_N , статическая электрическая поляризуемость этих кластеров определяется как $\alpha_N = (R_N + \delta)^3$ [30, 229]. Для нейтрального сферического кластера с заполненной электронной оболочкой радиус $R_N = r_s N^{1/3}$, где r_s — радиус Вигнера–Зейтца, δ — размер электронного облака снаружи границы иона. Для натрия $r_s \approx 2,1$ Å, $\delta \approx 1,3$ Å [229]. Таким образом, α_N превышает даже стандартную величину поляризуемости $\alpha = R^3$ для идеальной проводящей сферы.

Первые измерения поляризуемости кластеров натрия и калия были проведены в работе [230] (рис. 2а). В экспериментах наблюдались три характерные детали: 1) с увеличением размера кластера поляризуемость, приходящаяся на один атом, постепенно спадает от величины, характерной для отдельного атома, до значения, характерного для макроскопического вещества; 2) на кривой зависимости поляризуемости от числа атомов в кластере N отчетливо проявляются "провалы" при "магических" числах 2, 8 и 18, которые соответствуют заполненным электронным s-, p- и d-оболочкам; 3) на кривой зависимости поляризуемости от размера проявляется также дополнительная структура, появление которой обычно приписывается детальной структуре кластера.

Впоследствии было выполнено довольно много расчетов [231–234], направленных на то, чтобы понять и объяснить экспериментальные результаты. Все расчетные величины оказывались значительно меньше экспериментальных (рис. 2а). Лишь строгий расчет структуры и поляризуемости кластеров натрия на основе функционала плотности позволил показать [235], что различие между теоретическими и экспериментальными результатами связано главным образом с игнорированием в расчетах влияния температуры кластеров на их структуру. Установлено, что температура, влияя на структуру кластеров, играет существенную роль в поляризуемости. Показано, что учет реальной температуры кластеров значительно уменьшает расхождение между результатами эксперимента и расчета (рис. 2а).

Во многих экспериментах и модельных расчетах установлено [30, 229–236], что поляризуемость небольших ($N \leq 10$) металлических кластеров (Li_N , Na_N , K_N ,

Al_N) существенно (примерно в полтора-два раза) превышает поляризуемость макроскопического вещества. Поляризуемость в расчете на один атом уменьшается с увеличением числа атомов в кластере и имеет значительно большее (на 10–15 %) значение в случае "горячих" кластеров. Влияние температуры кластеров на поляризуемость наблюдалось также для кластеров натрия большого размера ($N \leq 93$) [229]. В работе [229] кластеры формировались при расширении пара на выходе из сопла. Поляризуемость кластеров большого размера уменьшается по мере увеличения размера, но все же остается значительно большей значения для макроскопического вещества. Обнаружена корреляция между величинами поляризуемости и структурой электронной оболочки. Установлено также, что поляризуемость чувствительна к температуре пара над соплом, что отражает влияние внутренней кластерной температуры на поляризуемость. Таким образом, во многих случаях увеличение поляризуемости при повышении температуры связано с изменением структуры кластеров.

Существует также другая причина зависимости поляризуемости кластеров от температуры. В работе [236] показано, что для небольших металлических кластеров зависимость поляризуемости от температуры связана с увеличением размера кластера. В указанной работе методом молекулярной динамики вычислялись значения коэффициента линейного расширения β кластеров Na_N при $8 \leq N \leq 40$, а также кластеров Al_7 , Al_{13}^- и Al_{14}^- . Отметим, что параметр β является хорошо известным для макроскопического вещества:

$$\beta = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}. \quad (2.8)$$

Здесь l — мера длины, T — температура. Для кристаллического натрия при комнатной температуре $\beta = 71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для алюминия $\beta = 23,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [237]. Однако до недавнего времени не было известно, как термическому расширению подвержены небольшие системы. На первый взгляд даже неясно, каким образом можно определить коэффициент расширения в небольших кластерах. Если для объемного вещества в качестве меры длины l можно выбрать, например, величину постоянной решетки, то в случае кластеров выбор l не является таким прямым и очевидным, поскольку должны сравниваться между собой объекты с разной геометрией. Именно такая ситуация реализуется в небольших металлических кластерах, когда с повышением температуры образуется большое число разных изомеров.

В рассматриваемой работе [236] в качестве меры длины взято среднее межатомное расстояние:

$$l_{\text{miad}} = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j=1}^N |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|, \quad (2.9)$$

где \mathbf{R}_i — положение i -го атома в кластере. Очевидно, что l_{miad} является мерой среднего "расширения" кластерной ионной структуры. Именно эта величина была вычислена в работе [236] для всех конфигураций кластера в принятой авторами модели. Не вдаваясь в подробности метода вычислений, приведем наиболее существенные результаты. На рисунке 2б показано, как изменяется l_{miad} с изменением температуры для кластеров Na_8 и Na_{10} . На обеих зависимостях наблюдаются большие флуктуации, что вполне ожидаемо в случае малых систем. Однако хорошо видна общая тенденция линейного возрастания l_{miad} с увеличением температуры.

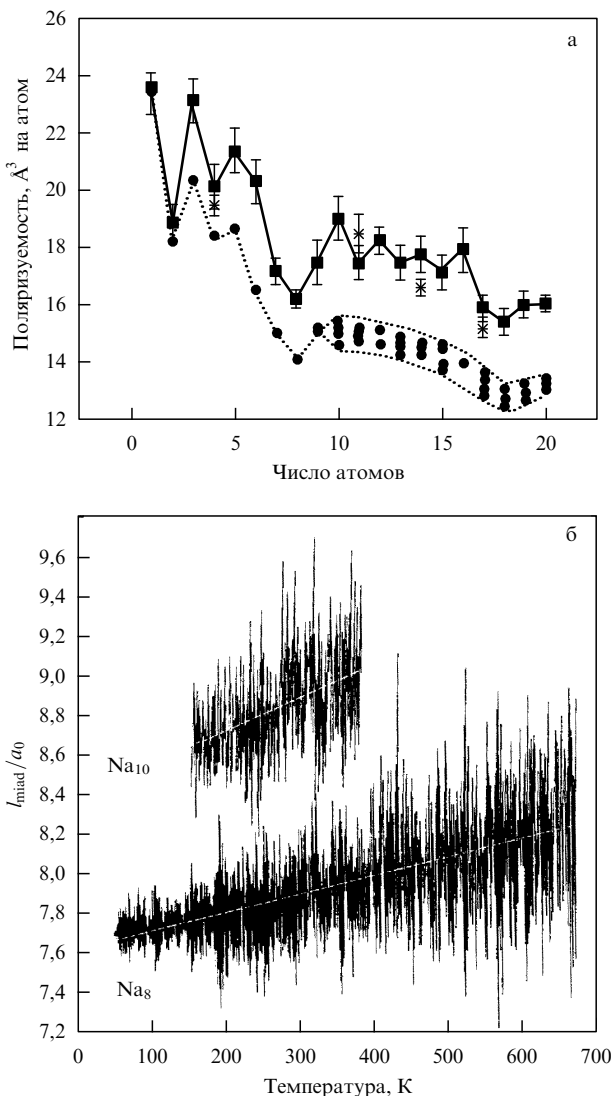


Рис. 2. (а) Поляризуемость кластеров натрия: квадраты — результаты эксперимента [230]; кружки — результаты теории при $T = 0 \text{ K}$, звездочки — результаты теории при $T = 750 \text{ K}$ [235]. (б) Среднее межатомное расстояние в единицах радиуса Бора a_0 в зависимости от температуры для кластеров Na_8 и Na_{10} . Прямыми показаны линейные приближения к полученным данным (см. текст). Отметим, что наклоны прямых для двух кластеров различны [236].

Аналогичные результаты были получены также для кластеров алюминия. Установлено, что температурное расширение в кластерах значительно больше, чем в объемном веществе. Показано, что статическая электрическая поляризуемость кластеров, форма которых задается структурой электронных оболочек, линейно зависит от среднего межатоминого расстояния. Таким образом, температурное расширение увеличивает статическую электрическую поляризуемость. Авторы [236] показали также, что если принять во внимание указанный температурный эффект, то теоретические результаты будут находиться в близком соответствии с экспериментальными данными.

В завершение этого раздела отметим, что недавно в работах [238, 239] было сообщено о наблюдении электрического и магнитного моментов в кластерах ниобия Nb_N ($5 \leq N \leq 200$) и их зависимости от температуры. Величины моментов зависели также от размера кластеров. Температуры переходов кластеров в сегнетоэлектрическое состояние уменьшались с увеличением размера кластера от $T_G(11) = 110$ К до $T_G(100) \sim 10$ К, в то время как температура перехода в сверхпроводящее состояние для объемного вещества составляет $T_c(\infty) = 9,5$ К. Зависимость сегнетоэлектрических свойств кластеров от температуры авторы работ [238, 239] связывали с возникновением сверхпроводимости [240, 241]. Полученные результаты и сделанный авторами вывод вызывают несомненный интерес с точки зрения объяснения механизмов сверхпроводимости в небольших системах [242]. Однако дальнейшие исследования [243–245] (см. также [246]) показали, что, хотя электрический дипольный момент в гомоядерных кластерах Nb_N действительно может наблюдаться благодаря структурной асимметрии кластеров, температурная зависимость электрического дипольного момента, вероятно, объясняется другими механизмами. В частности, выполненный в работе [243] расчет отклонения кластеров в пучке показал, что на измеряемые в экспериментах величины моментов может существенно влиять термическое усреднение, обусловленное вращением кластеров в пучке. В то же время проведенный авторами работ [238, 239] детальный анализ экспериментальных результатов показывает [247], что дипольный момент в небольших кластерах ниобия при низкой температуре наблюдается благодаря необычным сегнетоэлектрическим свойствам кластеров. По-видимому, для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

2.3. Влияние температуры на магнитный момент кластеров

Изучение магнитных свойств небольших металлических кластеров представляет особый интерес в связи с возможностью их применения для создания миниатюрных систем, обладающих большой памятью [248]. Ферромагнетизм обусловлен спонтанной взаимной ориентацией магнитных моментов. Этот эффект, вызванный взаимодействием электронов зоны проводимости, хорошо объяснен в случае объемного вещества [249, 250]. Однако о ферромагнетизме в небольших системах, таких как тонкие пленки и небольшие частицы или кластеры, известно мало. Важным является вопрос о том, как зависят ферромагнитные свойства частиц от числа, содержащихся в них атомов, начиная от одного атома и кончая объемным веществом.

В магнитном поле \mathbf{B} магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ одноатомной частицы стремится ориентироваться парал-

лельно магнитному полю. Однако термическое движение противодействует такому выстраиванию, так что при равновесии величина намагниченности M связана с температурой и величиной поля соотношением $M = \mu L[\mu B / (k_B T)]$, где $L(x) = \coth(x) - 1/x$ — функция Ланжевена [250]. По определению M равна средней величине проекции момента $\boldsymbol{\mu}$ на направление магнитного поля: $M = |\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}| / B$. Для небольших величин аргумента это соотношение упрощается:

$$M = \frac{\mu^2 B}{3k_B T}. \quad (2.10)$$

В этой модели считается, что частицы являются парамагнитными с большими магнитными моментами, т.е. суперпарамагнитными [251]. Следовательно, большой момент обусловлен ферромагнитным выстраиванием моментов μ_0 отдельных атомов, так что при низких температурах $\mu \approx N\mu_0$ [251], где N — число атомов в частице. Однако μ зависит также от температуры и стремится к нулю при высокой температуре.

Намагниченность кластера связана с его отклонением d в магнитном поле соотношением

$$d = K \frac{dB}{dz} \frac{M}{Nm_0 v^2}, \quad (2.11)$$

где v и Nm_0 — скорость и масса кластера соответственно, K — константа, dB/dz — градиент магнитного поля. Поэтому для измерения магнитных моментов в экспериментах обычно используется метод Штерна–Герлаха отклонения частиц в магнитном поле [252–257].

Большинство работ по исследованию влияния температуры на магнитные моменты кластеров выполнено с ферромагнитными кластерами переходных металлов: Fe_N , Co_N , Ni_N [253–259] (см. также [260, 261]). Следует отметить, что результаты измерений магнитных моментов в кластерах в зависимости от их размера и температуры не являются столь однозначными и определенными, как результаты измерений поляризуемости. Тем не менее общие тенденции этих зависимостей выявлены. Установлено, например [256, 257], что магнитный момент кластеров с числом атомов вплоть до нескольких сотен ($N \leq 200–500$) больше магнитного момента объемного вещества (рис. 3). Магнитный момент в расчете на один атом является максимальным в кластерах небольшого размера ($N \leq 20$) при низкой температуре ($T \leq 100$ К) и уменьшается с увеличением размера кластера до значений для объемного вещества. Так, магнитные моменты небольших ($N \leq 20$) кластеров Ni_N , Co_N и Fe_N при низкой температуре составляют соответственно около $1,1 \mu_B$, $2,4 \mu_B$ и $3,0 \mu_B$, а в объемном веществе соответствующие магнитные моменты — $0,6 \mu_B$, $1,72 \mu_B$ и $2,2 \mu_B$ (см. рис. 3). С увеличением температуры примерно до $500–600$ К магнитный момент в расчете на атом для кластеров Ni_N и Co_N при $N \leq 100$ уменьшается до значений в объемном веществе. В случае кластеров железа в температурной зависимости наблюдаются аномалии, которые, вероятно, связаны с многообразием магнитных свойств железа [257].

Детальное исследование магнитных моментов кластеров железа выполнено в работах [253, 256, 257]. Изучены магнитные моменты $\mu(N)$ кластеров железа в молекулярном пучке в области температур $100–1000$ К. Установлено, что при температуре 120 К магнитный момент кластеров $\mu(25 \leq N \leq 130)$ составляет $3 \mu_B$ на атом и уменьшается с увеличением размера кластера до

значения в макроскопическом веществе (около $2,2 \mu_B$ на атом) при числе атомов в кластере $N \approx 500$. Для всех изученных кластеров с числом атомов $25 \leq N \leq 700$ магнитный момент уменьшается с увеличением температуры и становится примерно постоянным при температуре, превышающей некоторое значение $T_c(N)$. Например, $T_c(130)$ составляет около 700 К, $T_c(550)$ — около 550 К (для объемного вещества $T_c = 1043$ К).

Показано также [253, 256, 257], что для кластеров всех размеров μ уменьшается с увеличением температуры (см. рис. 3). Например, для кластеров Fe_{50-60} магнитный

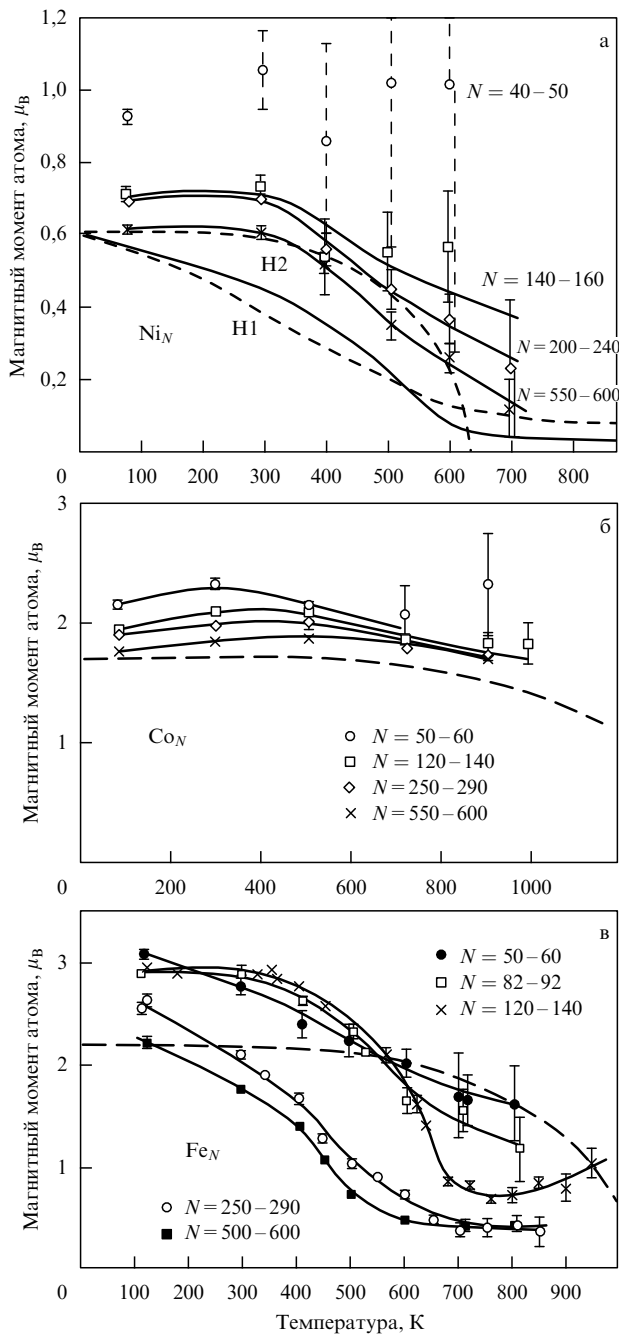


Рис. 3. Средний магнитный момент как функция кластерной температуры для кластеров Ni_N (а), Co_N (б) и Fe_N (в) разного размера. Для сравнения приведены кривые насыщения намагниченности для объемных веществ (штриховые кривые). Кривыми H1 и H2 на рис. а показаны результаты модельных расчетов для кластеров, состоящих из 128 и 1024 атомов соответственно. (Из работы [256].)

момент уменьшается от $3 \mu_B$ при $T = 120$ К до $1,53 \mu_B$ при $T = 800$ К, а для кластеров $Fe_{500-600}$ — примерно от $2,2 \mu_B$ при $T = 120$ К до $0,4 \mu_B$ при $T = 600$ К. Уменьшение μ с увеличением температуры связано с термическим нарушением взаимной ориентации спинов [250, 262]. Магнитный момент исчезает полностью при температуре Кюри, которая для объемного вещества равна $T_c = 1043$ К. Из рисунка 3 также видно (см. данные при $T = 120$ К), что магнитный момент кластеров уменьшается с возрастанием размера кластера, приближаясь к величине для объемного вещества $\mu = 2,2 \mu_B$ (при $T = 0$).

Интересные результаты недавно были получены в работе [263]. Исследовались магнитные свойства небольших беспримесных кластеров кобальта Co_N ($N = 7-32$), а также допированных бензолом кластеров $Co_N(C_6D_6)_M$ в молекулярном пучке в интервале температур 54–150 К. Установлено, что при $T \leq 100$ К часть кластеров в пучке не проявляет суперпарамагнитных свойств, а находится в состоянии блокированных спинов и магнитный момент составляет около $1 \mu_B$ на атом. В суперпарамагнитном режиме (при $T = 150$ К) магнитные моменты кластеров Co_{24} и Co_{16} составляли соответственно $1,96 \mu_B$ и $2,53 \mu_B$, что значительно больше, чем в объемном веществе ($1,72 \mu_B$). Показано также, что кластеры кобальта, содержащие слой адсорбированных молекул бензола, обладают значительно меньшим магнитным моментом, чем беспримесные кластеры. Магнитные моменты, приходящиеся на один атом, в беспримесных и допированных кластерах различаются в 2–5 раз (в зависимости от размера).

В заключение этого раздела отметим, что исследование электрических и магнитных моментов кластеров стало особенно актуальным в связи с развитием спинтроники — новой области науки, изучающей целенаправленное управление спинами электронов. Знание моментов кластеров и их динамики, в том числе в зависимости от температуры, весьма важно для создания быстрых электронных устройств нанометрового размера. В этом отношении большой интерес представляют, например, результаты, недавно полученные в работе [264]. Показано, что небольшие ($N \leq 100$) магнитные кластеры, внедренные в металлическую матрицу, проявляют гигантский магнитный отклик (превышающий 500 %) при низкой температуре. По мнению авторов работы [264], столь большой отклик обусловлен механизмом перемешивания спинов электронов.

2.4. Зависимость потенциалов фотоионизации кластеров от температуры

Ионизационный потенциал (ИП), или, точнее, адиабатический ионизационный потенциал (АИП), кластера соответствует разности энергий нейтрального и ионизованного кластера в основном электронном состоянии [30]. Информацию об АИП можно получить из фотоионизационных измерений. Если принять, что первоначально кластер находится в основном состоянии и пренебречь нулевыми колебаниями ядер, то тогда фотон с наименьшей энергией, который может ионизовать кластер, соответствует вертикальному ионизационному потенциалу (ВИП) (рис. 4).

Геометрии нейтрального кластера и кластерного иона в основном состоянии обычно различаются, так что ионизованный кластер оказывается в возбужденном колебательном состоянии. Следовательно, фотоионизационные измерения первоначально холодного кластера дают вертикальный, а не адиабатический ионизацион-

ный потенциал. Для больших кластеров различие в геометрии нейтрального кластера и иона невелико, так что адиабатический и вертикальный ионизационные потенциалы фактически одинаковы. Для небольших кластеров, напротив, потенциалы могут сильно различаться.

При практических измерениях кластеры часто являются горячими, так что порог ионизации оказывается не резким. Поэтому, для того чтобы определить вертикальный и адиабатический ионизационные потенциалы, требуется тщательный анализ результатов измерений (см., например, [30]). В качестве примера процесс ионизации кластера Na_9 иллюстрируется на рис. 4, где показаны все энергетические параметры для нейтрального кластера и его иона в зависимости от формы потенциала. Большое различие в форме потенциалов является типичным для небольших кластеров [30]. В соответствии с принципом Франка–Кондона наиболее вероятными электронными переходами являются те, при которых геометрия не изменяется. Это — вертикальные электронные переходы, требуемая энергия показана на рис. 4. С другой стороны, АИП соответствует переходам из основного состояния нейтрального кластера в основное состояние иона. Если разница в потенциалах довольно большая и кластер холодный, то такой переход маловероятен.

При ненулевых начальных температурах кластеров минимальная энергия фотона, необходимая для ионизации кластера, уменьшается, что приводит к возникнове-

нию температурных "хвостов" в кривых эффективности (в спектрах) фотоионизации. В случае горячего кластера кривая эффективности фотоионизации является осциллирующей. Величина осцилляций зависит от положения при данной температуре точек возврата нейтрального кластера, в которых потенциальная энергия кластера равна $k_B T$ [30]. Температурная ширина ионизационного перехода оценивается как разность между энергиями вертикальных ионизационных переходов в двух точках возврата. Например, в случае кластера Na_9 (см. рис. 4), если принять, что $k_B T = 0,03$ эВ (≈ 300 К), ширина температурного хвоста составляет около 0,3 эВ. Заметим, что это примерно на порядок больше, чем $k_B T$. Столь значительное увеличение связано с большим различием в форме потенциалов нейтрального кластера и иона, а также с "рыхлостью" кластера, в результате чего даже при относительно низкой температуре возникают большие осцилляции. Хотя рассмотренная картина является довольно грубой, тем не менее она позволяет сделать разумные оценки указанного эффекта. Другие температурные эффекты включают термическое размывание электронных состояний, в особенности, когда энергетические зазоры сравнимы с $k_B T$, как это имеет место в случае больших кластеров. Отметим, что разность между вертикальным и адиабатическим ионизационными потенциалами в общем случае уменьшается с увеличением размера кластера. Таким образом, горячие кластеры обуславливают температурные хвосты в спектрах фотоионизации, которые по ширине значительно превышают $k_B T$, а формы спектров вблизи порога существенно зависят от температуры кластеров.

2.5. Влияние температуры на оптические свойства кластеров

Зависимость оптических свойств кластеров от температуры [265–274] обусловлена в основном двумя причинами: изменением структуры и фазового состояния кластеров. Рассмотрим это на примере кластеров металлов и ван-дер-ваальсовых кластеров. Так, расчеты сечений поглощения кластеров натрия Na_8 методом Монте-Карло показывают [265], что равновесной структуре кластера соответствует группа симметрии D_{2d} . Сечение фотопоглощения для такой геометрии характеризуется двумя пиками, разделенными энергетическим интервалом примерно в 200 мэВ (рис. 5а). Обнаружено, что сечение поглощения очень сильно зависит от колебательной температуры кластера. Структура с двумя пиками сохраняется при температурах примерно до 100 К. При температурах, превышающих указанное значение, с постепенным открытием нового фазового пространства эта структура изменяется и при температуре выше точки плавления спектр, содержащий два пика, переходит в спектр, состоящий из одного широкого асимметричного пика, который очень хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, полученные при такой же температуре (рис. 5б). Отметим, что температура плавления небольших кластеров гораздо меньше температуры плавления объемного вещества [275–277] (см. раздел 4.7).

Сильная зависимость сечений фотопоглощения от температуры наблюдалась также для кластерных ионов Na_N^+ в работах [266] ($N = 4, 7, 11$) и [267] ($N = 9, 21, 41$). Так, в работе [266] в случае холодных кластерных ионов Na_{11}^+ ($T \sim 35$ К) наблюдалось шесть отдельных линий поглощения (рис. 5в). Эти линии интерпретировались как отдельные переходы между электронными состояниями молекулы Na_{11}^+ . При высокой температуре ($T > 380$ К), когда кластеры становятся жидкими,

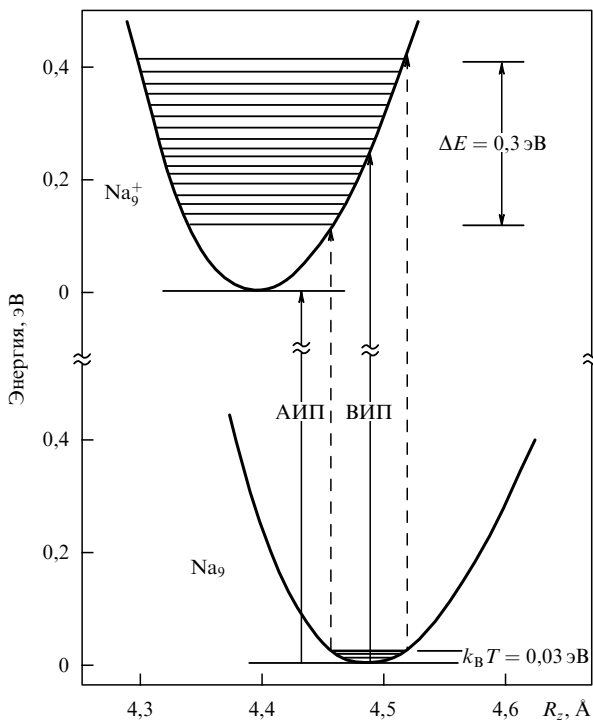


Рис. 4. Схематическая диаграмма процесса фотоионизации $\text{Na}_9 \rightarrow \text{Na}_9^+ + e$. Полная энергия кластера в основном состоянии определена с помощью эллипсоидной оболочечной модели, а ионизованное состояние показано как функция длинной оси R_z кластера. Температурные осцилляции формы в основном состоянии приводят к большой ширине полосы возбужденных колебательных состояний и, в результате, к широким температурным "хвостам" в спектрах фотоионизации. АИП — адиабатический ионизационный потенциал; ВИП — вертикальный ионизационный потенциал [30].

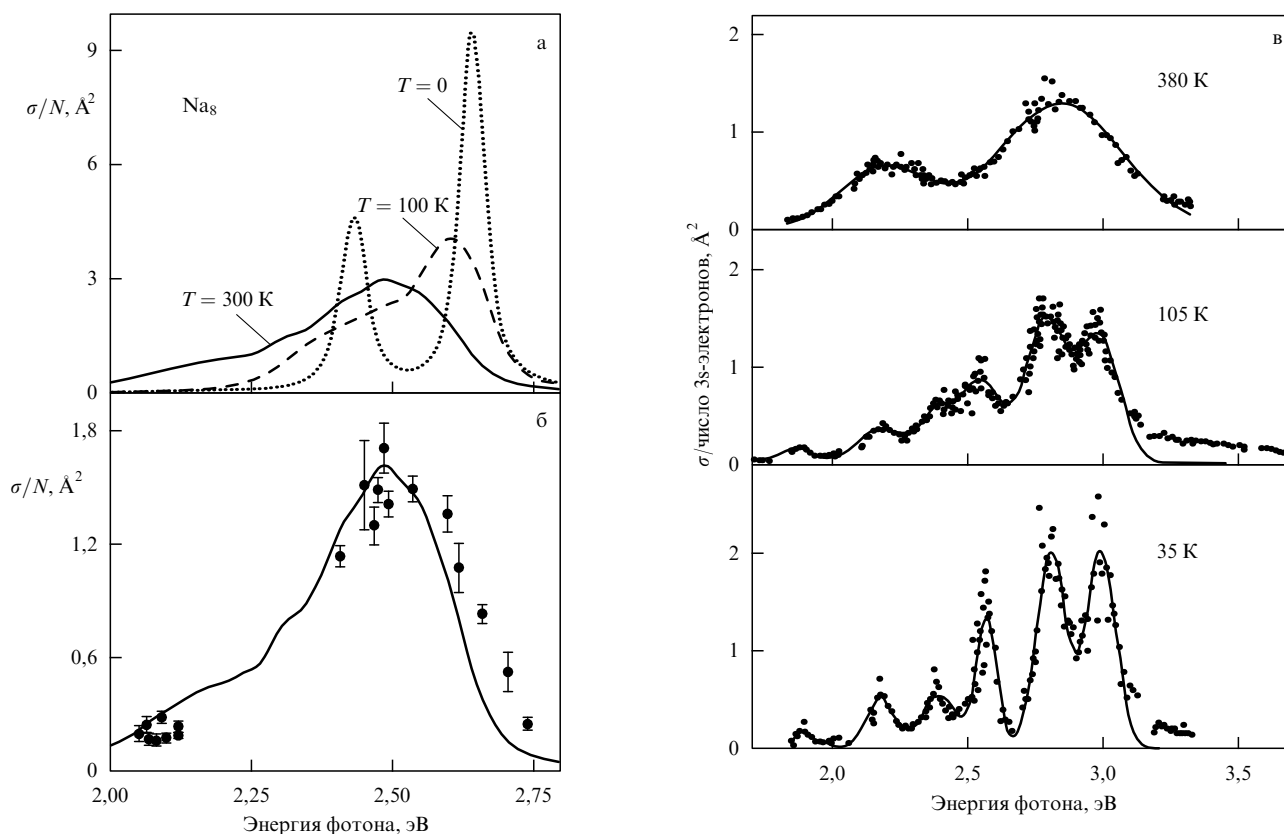


Рис. 5. Сечение фотопоглощения кластеров Na_8 (а) при трех различных колебательных температурах, указанных на рисунке, и (б) при $T = 300$ К: теоретическая кривая и экспериментальные данные (кружки), полученные при такой же температуре в работе [274]; теоретическая кривая нормирована, для того чтобы результаты расчета привести в соответствие с экспериментальными данными (из работы [265]). (в) Оптические спектры кластерного иона Na_8^+ при различных температурах [266].

спектр состоял из двух широких пиков. Энергетическое положение этих пиков для кластеров с $N > 7$ хорошо объясняется моделью, в которой почти свободные электроны колеблются в сферическом контейнере. В работе [267] широкие одиночные пики поглощения наблюдались при высокой температуре кластеров ($T > 300$ К) и значительно более узкие линии — при $T = 130$ К. В случае Na_9^+ при низкой температуре наблюдались два пика поглощения, разделенные энергетическим интервалом в 275 мэВ.

Фазовый переход твердое тело — жидкость по оптическим спектрам поглощения наблюдался также [268] в кластерах аргона, допированных молекулами C_6D_6 . В работе [268] показано, что в некотором диапазоне температур кластеры твердой и жидкой фазы сосуществуют в кластерном пучке — часть кластеров являются твердыми, а часть — жидкими. Это было установлено по наличию в электронном спектре поглощения молекул допанта C_6D_6 в области длины волны 257,7–258,0 нм двух линий разной формы, соответствующих поглощению твердой и жидкой фаз. По интегральной интенсивности линий можно определить относительную долю кластеров, находящихся в твердом и жидком состояниях. Отметим, что эксперименты такого типа являются прямым подтверждением теоретических предсказаний, основанных на квантово-статистическом рассмотрении свойств кластеров, о существовании для кластеров (в отличие от макроскопического вещества) двух различных температур — температуры плавления и температуры кристаллизации, между которыми находится четко разграниченная область сосуществования двух фаз [69,

278–280]. В основе этого явления лежат конфигурационные (структурные) переходы в кластерах [69, 280].

Температурное изменение спектров поглощения кластеров, вызванное изменением их структуры, позволяет определить температуру структурных переходов. Так, в работе [270] на основе анализа спектров колебательной предиссоциации протонированных кластеров метанола $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ и $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ и их сопоставления с вычисленными *ab initio* спектрами была определена температура перехода кластеров ($T_{cl} = 190$ К) из одной изомерной конфигурации в другую. Кластеры формировались в молекулярном пучке, их колебательная температура составляла 200 ± 20 К [271]. Как показали вычисления, избыточный протон в этих кластерах может быть либо локализован на одной молекуле метанола (в случае циклического тетрамера и линейного пентамера), либо делокализован между двумя молекулами, когда протон с одинаковой вероятностью связан с двумя соседними молекулами (в случае линейного тетрамера и циклического пентамера). Обе, циклическая и линейная, конфигурации были обнаружены для протонированных пентамеров метанола, и изомерный переход между этими двумя структурами за счет перегруппировки водородных связей наблюдался при температуре кластеров 190 К. Такое уникальное поведение делокализации протона было обнаружено по спектрам колебательной предиссоциации циклического пентамера метанола в области поглощения свободной ОН-связи (stretch) (частота около 3647 см^{-1}) и ОН-связей, соединенных с водородом (частоты 3448 и 3461 см^{-1}). По мнению

авторов [271], механизм передачи протона включает в себя процессы последовательного разрыва и преобразования водородных связей внутри кластера. Этот механизм может быть тесно связан с исключительно высокой мобильностью протона в жидком метаноле. Аналогичный эффект делокализации протона имеет место также в кластерах воды, что наблюдалось [272] по спектрам колебательной предиссоциации протонированных кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{5-8}$.

2.6. Влияние внутренней температуры на другие свойства кластеров

Внутренняя температура кластеров оказывает влияние также на многие другие свойства кластеров и процессы с их участием [281, 282]. Так, внутренняя температура кластера является определяющим фактором в процессах передачи заряда при столкновении металлических кластерных ионов с атомами металлов [283, 284]. Отметим, что передача заряда лежит в основе многих химических реакций. В процессе переноса заряда от кластера к атому кластер за счет энергии столкновения переходит в возбужденное электронное состояние, что в результате приводит к испарению (мономолекулярной диссоциации) кластера. В работах [283, 284] показано, что при столкновении кластеров Li_{31}^{2+} с атомами Cs результаты эксперимента и модельных расчетов по определению сечения реакции переноса заряда хорошо совпадают только в том случае, когда в расчетах учитывается внутренняя температура кластеров, которая находится в области 400–600 К.

От внутренней температуры кластеров и кластерных ионов зависят каналы их фрагментации при столкновении с атомами, а также с твердой поверхностью [70]. Так, в работах [285, 286] на основе расчетов молекулярной динамики показано, что "населенности" каналов фрагментации кластерных ионов Na_N^+ ($N < 5$) (т.е. распределения фрагментов) при столкновении с атомами He сильно подвержены влиянию температуры кластеров. Аналогичные результаты наблюдались для кластеров Na_9^+ [287] и Na_3^+ [288]. Это связано с тем, что с возрастанием температуры увеличивается как вероятность электронного возбуждения кластеров, так и скорость релаксации энергии электронного возбуждения, за которой следует внутримолекулярная колебательная релаксация, существенно влияющая на фрагментацию кластеров. В конечном итоге оба указанных процесса сильно влияют на "населенности" каналов фрагментации кластерных ионов. В случае "горячих" кластерных ионов Na_3^+ (с внутренней энергией 0,38 эВ) вероятность фрагментации по каналу $\text{Na}_3^+ + 2\text{Na}$ увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с таковой для "холодных" кластеров (с энергией 0,04 эВ), в то время как вероятность фрагментации по каналу $\text{Na}_4^+ + \text{Na}$, наоборот, уменьшается почти в 2,5 раза [286]. Горячий кластер легче возбуждается, поскольку, во-первых, для его возбуждения требуется меньше энергии (см. раздел 2.4) и, во-вторых, благодаря большему размеру горячего кластера увеличивается вероятность его столкновения с атомами гелия.

От внутренней температуры кластера зависят также механизмы релаксации энергии — фрагментация, эмиссия электронов и заряженных частиц, излучение света [70]. На примере кластеров углерода показано [219, 221], что при температуре, превышающей 3000 К, основными каналами релаксации энергии кластеров являются фрагментация и термоэлектронная эмиссия, а при более низких температурах доминирует процесс охлаждения

кластеров за счет испускания равновесного излучения (см. раздел 4.2).

Температура кластеров существенно влияет на скорости их реакций с другими реагентами [289, 290], а также на скорости и каналы химических реакций, протекающих на поверхности или внутри больших ($N \geq 10^3$) ван-дер-ваальсовых кластеров (см., например, [291–294]). Особенно интересны с этой точки зрения химические реакции внутри наноклапелек (кластеров) сверхтекучего гелия $^4\text{He}_N$ [62, 67, 293], представляющих собой уникальную изолированную среду для проведения реакций. Такие наноклапельки можно считать реакторами небольшого размера, обладающими каталитической активностью [62, 67, 293]. Реакции при низкой температуре могут открыть новый путь селективной химии и, возможно, привести к образованию новых продуктов.

Интересная и важная с точки зрения практических приложений зависимость от температуры кластеров наблюдается при формировании наноструктур на поверхности и осаждении пленок из кластеров [295, 296]. Большие кластеры ($N \geq 10^3$), характеризующиеся высокой внутренней температурой, при осаждении на горячую поверхность легко деформируются и образуют двумерные структуры. Так, в работе [295] с помощью метода молекулярной динамики показано, что кластеры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с числом частиц $N = 10^3$, имеющие температуру ($T_{cl} \geq 2400$ К), при осаждении на поверхность пиролитического графита образуют пленку толщиной не более двух атомных слоев. Установлено, что благодаря большой внутренней энергии горячие кластеры нанометрового размера легко деформируются на твердой поверхности, трансформируясь при этом из трехмерных структур в двумерные. Такая трансформация горячего кластера может происходить даже при комнатной температуре поверхности [296]. Высокая энергия кластеров позволяет атомам легко преодолеть существующие локальные барьеры и переориентироваться на поверхности так, что при этом образуется очень качественная, с однородной толщиной пленка. Такая технология открывает возможность выращивания однородных пленок из тугоплавких сверхпроводящих материалов [295, 296].

3. Связь между температурой кластеров, их структурой и энергией связи атомов (молекул) в кластерах

3.1. Внутренняя фаза и фазовые переходы в кластерах

Результаты исследований структуры кластеров инертных газов (за исключением гелия), а также других ван-дер-ваальсовых кластеров, получаемых в сопловых источниках, методом дифракции электронов показывают, что все эти кластеры находятся в твердой фазе, хотя часто не в той кристаллической фазе, которая характерна для объемного вещества. Однако внутренняя температура кластеров в пучке значительно меньше температуры плавления T_m соответствующего объемного вещества [224] (см. также раздел 2.1 и рис. 1). Простая корреляция между внутренней температурой кластера и соответствующей скрытой теплотой сублимации довольно хорошо описывает экспериментальные данные [226]. Это проиллюстрировано на рис. 1, где приведены температуры плавления объемного вещества (светлые кружки) и температуры плавления кластеров, состоящих из 1000 атомов (штриховая линия), которые лежат гораздо выше значений внутренних температур кластеров. Оценки [297] и результаты вычислений, а

также экспериментальные данные [275–277] показывают (см. также раздел 4.7), что температуры плавления кластеров зависят от их размера и они значительно меньше температур плавления объемных веществ.

Поскольку основное предположение, на котором основывается указанное выше соответствие для ван-дер-ваальсовых кластеров, состоит лишь в том, что внутреннюю температуру свободного кластера в условиях вакуума определяет испарительное охлаждение (см. раздел 5), та же самая корреляция должна иметь место и в случае металлических кластеров. Таким образом, можно предположить [225], что все металлические кластеры, формирующиеся при расширении чистого пара без газа-носителя, имеют жидкую фазу, чем явно отличаются от ван-дер-ваальсовых кластеров.

На рисунке 6 показана зависимость, аналогичная зависимости, приведенной на рис. 1, для некоторых типичных металлов. Хорошо видно, что внутренние кластерные температуры (сплошная линия), определяемые соотношением (2.6), всегда больше температур плавления объемных веществ. Следовательно, они еще больше, чем температуры плавления кластеров, состоящих из 1000 атомов (штриховые линии). На основе данных для частиц золота температуры плавления металлических кластеров приняты равными 75%-ной величине от температур плавления объемных веществ [298]. Учитывая заниженные температуры плавления кластеров по сравнению с температурами плавления объемного вещества, можно утверждать, что ввиду их конечного размера, кластеры всех металлов, зависимости для которых представлены на рис. 6, должны быть жидкими. Отметим снова, что это относится только к кластерам, образующимся при расширении чистого пара. Если кластеры формируются в процессе агрегации в буферном газе или при расширении газа-носителя, то охлаждение кластеров вследствие столкновений с самого начала может привести к их отверждению или конденсации в твердую фазу [226, 299].

Можно предположить, что высокие внутренние температуры кластеров, предсказанные соотношением (2.6), приводят к интенсивному радиационному охлаждению и отверждению кластеров. Однако оценки показывают [225], что радиационное охлаждение является пренебрежимо малым по сравнению с охлаждением за счет испарения.

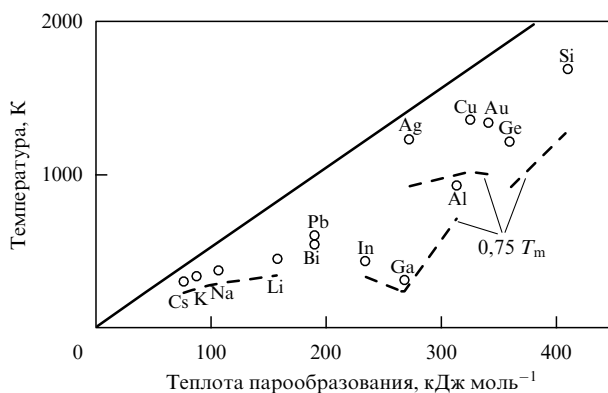


Рис. 6. Внутренние температуры кластеров металлов, формирующихся при расширении чистого (беспримесного) пара, в зависимости от теплоты испарения, вычисленные на основе соотношения (2.6) (сплошная линия). Приведены также температуры плавления объемных веществ (кружки) и заниженные температуры плавления для кластеров, состоящих из 1000 атомов (штриховые линии) [225].

Это связано с тем, что для небольших частиц (в том числе кластеров) спектральная мощность излучения черного тела, определяемая законом Планка, мала из-за фактора спектральной эффективности поглощения, который равен отношению спектрального сечения поглощения к геометрическому сечению кластера (см. раздел 4.2).

По оценкам [225], например, для кластеров серебра, состоящих из 1000 атомов и имеющих диаметр около 32 Å, при температуре 1500 К интегральная мощность излучения в спектральном диапазоне 0,5–7,5 мкм составляет примерно $2,67 \times 10^{-4}$ от соответствующей мощности излучения объемного вещества. Энергия, теряемая в результате излучения с поверхности кластера за время пролета 10^{-3} с, составляет около $2,5 \times 10^{-20}$ Дж. Эта энергия более чем на порядок величины меньше скрытой теплоты испарения одного атома с поверхности кластера, которая равна примерно $4,5 \times 10^{-19}$ Дж при температуре 1500 К [225]. Таким образом, небольшие по сравнению с длиной волны ИК-излучения размеры кластера предотвращают радиационное охлаждение кластеров (см. также раздел 4.2).

3.2. Зависимость структуры кластеров от их размера и температуры

3.2.1. Ван-дер-ваальсовы кластеры. С изменением температуры, а также размера кластеров происходят фазовые переходы в кластерах и изменение их структуры. Так, многочисленные экспериментальные исследования структуры ван-дер-ваальсовых кластеров (Ag [224, 300–307], Kt [307], Xe [307], SF₆ [308–310], N₂ [307, 311–314] и CO₂ [315, 316]), получаемых при сверхзвуковом расширении газа в сопловых источниках, с помощью метода дифракции электронов, а также модельные расчеты [303–310] четко показывают, что структура кластеров существенно зависит от их внутренней температуры. Изменение структуры с изменением температуры происходит также в металлических кластерах [317, 318] и кластерах углерода [319, 320]. Структурные переходы в ван-дер-ваальсовых кластерах исследуются главным образом методом дифракции электронов [224, 300–310].

В результате экспериментов и модельных расчетов для кластеров инертных газов установлено [224, 300–307], что с увеличением размера кластеры показывают одну и ту же последовательность изменения структур, а именно: аморфная, икосаэдральная, кристаллическая. Каким бы ни был исследуемый газ, структурные переходы происходят примерно при одинаковом числе атомов в кластере. Отсюда следует, что структура кластеров инертного газа зависит только от числа атомов в кластере. В противоположность этому температура кластеров не зависит от числа атомов. Таким образом, кластерная температура является характеристикой каждого газа и изменяется в зависимости от глубины потенциальной ямы межатомного потенциала (см. раздел 3.3).

Детальные исследования с кластерами аргона [224] показывают, что с увеличением размера кластера происходят два перехода в локальном порядке — при числе атомов в кластере $N \approx 50$ и $N \approx 800$. Кластеры имеют разную структуру в зависимости от размера: аморфную (полиикосаэдральную) при $N < 50$ [321], многослойную икосаэдральную при $50 < N < 800$ [322] и кристаллическую гранецентрированную при $N > 800$ [301]. Такие переходы происходят вследствие относительно высокой температуры кластеров в пучке. Благодаря сравнительно высокой температуре, кластер с данным числом атомов N при его движении в пучке может изменить структуру таким образом, чтобы минимизировать свою свободную

энергию. Результаты вычислений методами молекулярной динамики показывают, что эффективная температура кластеров лишь немного ниже их температуры плавления. Это является сильным аргументом в пользу термодинамической стабильности кластеров, формирующихся в таких экспериментах.

Поскольку кластеры с числом атомов $N \geq 10^3$ имеют кристаллическую гранецентрированную структуру, на основе полученной дифракционной картины можно определить [224] средний размер кластеров (из ширины линии), параметр решетки a (из диаметра колец Дебая–Шеррера) и среднеквадратичное отклонение положения атомов (u^2) (по уменьшению интенсивности линий с увеличением угла дифракции). Поэтому результаты измерений указанных величин позволяют сделать две независимые оценки температуры кластеров: одну на основе постоянной кристаллической решетки a , используя коэффициенты температурного расширения, а другую — на основании величины (u^2), используя температуру Дебая θ . В случае кластеров обе измеряемые величины зависят от N , что должно учитываться при оценке температуры кластеров. При значениях $\theta = 85$ К и $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0,25 \pm 0,01$ Å авторы работы [224] для кластеров аргона получили $T_{cl} = 38 \pm 4$ К. При тех же значениях параметров авторами [224] для макроскопического вещества была получена температура $T = 37 \pm 5$ К. Этот результат хорошо согласуется со значением температуры T_{cl} для больших кластеров аргона. Поэтому полученные методом дифракции электронов данные были использованы авторами работы [224] также для определения температуры больших кластеров других благородных газов (см. раздел 3.3). Подчеркнем снова, что для небольших кластеров этот метод неприменим, поскольку их структура не кристаллическая.

В работах [304, 305] теоретически, с помощью метода молекулярной динамики, и экспериментально исследовались структурные переходы в больших кластерах аргона, формирующихся при сверхзвуковом расширении газа на выходе из сопла. Установлено [304], что для кластеров с числом атомов $N \leq 1000$ конфигурация, соответствующая минимальной энергии, является икосаэдрической, а для кластеров с $N \geq 3000$ — гранецентрированной кубической. Переход от икосаэдрической структуры кластеров к гранецентрированной кубической структуре происходит плавно в области N от 1500 до 3500. Интересный результат получен в работе [305]. Обнаружено, что структура очень больших кластеров аргона ($10^3 \leq N \leq 10^5$) не является гранецентрированной кубической, характерной для объемного вещества, а представляет собой скорее смесь гранецентрированной кубической и плотноупакованной гексагональной структур и случайным образом расположенных плотноупакованных областей. Следовательно, большие кластеры аргона не являются монокристаллами, а состоят из многих доменов с разными структурами. Причем какого-либо преимущества гранецентрированной кубической структуры перед плотноупакованной гексагональной структурой не наблюдалось.

Отметим, что многие экспериментальные результаты по наблюдению структурных переходов в кластерах аргона в зависимости от числа атомов в них находятся в противоречии с результатами расчетов [305, 323, 324], согласно которым переход от икосаэдрической структуры к кристаллической (с учетом энергии связи атомов в кластере) возможен только при $N \geq 10^4$. Однако при настолько большом размере кластера переходы непосредственно от одной плотноупакован-

ной структуры к другой без промежуточного жидкого состояния маловероятны. С этой точки зрения экспериментальные результаты, полученные в работе [305], находятся в лучшем согласии с результатами расчета. Таким образом, результаты исследований с кластерами аргона показывают, насколько сложными и многообразными могут быть структурные (фазовые) изменения в кластерах (см. также работы [69, 280] и приведенные там ссылки).

Структурные переходы исследовались в кластерах SF_6 , SeF_6 , TeF_6 [308] и SF_6 [310], формирующихся в сверхзвуковых струях с инертным газом-носителем. Наблюдалось различие в формировании структуры кластеров указанных молекул в зависимости от вида газа-носителя и условий расширения (концентрации и суммарного давления газа над соплом). Установлено, что в широком диапазоне условий расширения формируются кристаллы SF_6 кубической структуры размером 50–180 Å. Из измерений постоянной решетки найдено, что температура и размер кристаллов зависят от условий расширения. При использовании в качестве газа-носителя гелия или неона формируются кристаллы с температурой в диапазоне 100–130 К. Тогда как в струе с аргоном достигались температуры около 94 К (близкие к температуре фазового перехода для объемного вещества, равной 94,5 К [325]) даже при относительно больших ($\geq 3\%$) концентрациях SF_6 . При низкой концентрации SF_6 в расширяющемся газе процесс конденсации замедляется, а температура конденсации понижается, в результате чего формируются более холодные кластеры.

С целью получения низкотемпературной фазы SF_6 , характеризующейся триклинной структурой, использовался [308] более тяжелый газ-носитель — аргон — и более низкая концентрация SF_6 . Однако даже при этих условиях в основном формировались кластеры кубической структуры. В случае SeF_6 и TeF_6 , для которых температуры фазовых переходов выше, чем у SF_6 , кластеры низкотемпературной фазы формировались при более умеренных условиях. В работе [308] обнаружено также, что при использовании аргона в качестве газа-носителя и малой концентрации SF_6 достигаются настолько низкие температуры, что в струе наряду с кристаллами SF_6 формируются гранецентрированные кубические кристаллы Ag, имеющие диаметр примерно 50 Å и температуру 45–70 К, значительно меньшую температуры кристаллов SF_6 , с которыми они сосуществуют. Именно поэтому при применении в качестве газа-носителя аргона формируется более низкотемпературная фаза SF_6 . Однако при более высоких концентрациях SF_6 в струе процесс перенасыщения наступает на более ранних стадиях расширения, т.е. при более высокой температуре. В результате формируются кристаллы высокотемпературной фазы [308, 310].

Исследования фазовых переходов методом дифракции электронов, аналогичные рассмотренным выше, были проведены также с кластерами Kг и Хе [307], CO_2 [315, 316], O_2 [326] и N_2 [311–314]. В исследованиях с кластерами CO_2 показано, что кластеры с $N \leq 25$ в основном имеют икосаэдрическую структуру, а кластеры с $N \geq 32$ — кристаллическую кубическую структуру. Установлена также общая тенденция, которая наблюдалась с кластерами благородных газов, — трансформация икосаэдрической структуры в кристаллическую структуру по мере формирования ван-дер-ваальсовых кластеров из небольших молекул. В исследованиях с кластерами азота показано [311–314], что небольшие

кластеры азота ($N \leq 50$) имеют аморфную структуру. С увеличением размера кластера происходит трансформация структуры кластеров в последовательности: квазикристалл (икосаэдр) \rightarrow α -фаза N_2 (кубическая) с дефектами упаковки \rightarrow β -фаза N_2 гексагональная плотноупакованная (ГПУ). Переход от кубической фазы к икосаэдрической происходит по механизму, характерному для инертных газов, тогда как $\alpha \rightarrow \beta$ -переход обусловлен повышением температуры кластеров с увеличением их размера.

3.2.2. Кластеры воды. Рассмотрим теперь результаты недавних исследований структурных и температурных изменений в кластерах воды, отметив при этом, что особый интерес к исследованию свойств воды, в том числе свойств ее кластеров, связан с тем, что вода является ключевым компонентом жизни на земле. Экспериментальные исследования показывают [327, 328], что кластеры воды сохраняются в жидком переохлажденном состоянии при температурах вплоть до значения вблизи 200 К, при котором они представляют собой кристаллический лед, скорее всего, кубической, а не гексагональной структуры. Термодинамические исследования указывают на зависимость кристаллизации от размера: небольшие кластеры (радиусом ≤ 15 нм) кристаллизуются в лед кубической структуры при температурах от 160 до 220 К, в то время как большие кластеры воды кристаллизуются в лед гексагональной структуры [329].

Исследования методом молекулярной динамики влияния размера и температуры кластеров воды на поведение молекул в кластере показывают [330], что в каждом нанокластере воды можно выделить две области (внешнюю и внутреннюю) согласно вариации профиля локальной плотности. Область, в которой поведение молекул аналогично поведению в объемной жидкости, можно назвать внутренней областью. Поскольку молекулы во внутренней области ориентированы случайным образом, размер кластера не влияет на их расположение. Однако за пределами этой области размер кластера существенно влияет на расположение молекул. В большом кластере поверхностные молекулы воды имеют в среднем значительно больше водородных связей, что приводит к увеличению поверхностного натяжения. Тогда как поверхностные молекулы небольших кластеров воды имеют меньше водородных связей. Следовательно, в небольших кластерах поверхностное натяжение меньше. Установлено, что по мере увеличения температуры среднее число водородных связей на молекулу в обеих областях уменьшается, а доля поверхностных молекул существенно увеличивается.

В работе [331] методом молекулярной динамики исследовалось испарение в вакууме кластеров воды с числом молекул $125 \leq N \leq 4096$ во временном интервале от 20 нс до 3 мкс. Изучен процесс охлаждения кластеров, имеющих начальные температуры 250, 275 и 300 К. Исследовался ряд параметров кластеров, в том числе температура, структура, размер, число водородных связей и скорость охлаждения. В частности, установлено, что в процессе испарения кластеров их температура понижается и независимо от размера кластеров стремится к общему пределу ~ 215 К. Среднее число молекул, испаряющихся с единицы поверхности, составляет около $0,9-1,0 \text{ нм}^{-2}$, что соответствует уменьшению радиуса кластера на $0,16-0,22$ нм. Процесс испарения сильно замедляется, когда температура кластера достигает примерно 240 К.

В заключение этого раздела отметим, что в работе [332] методом молекулярной динамики изучено влияние температуры на структуру протонированных кластеров воды $H^+(H_2O)_N$ ($N = 5-22$) в области температур 25–330 К. Установлено, что существует общая тенденция, которая состоит в том, что при высокой температуре доминируют древовидные структуры (tree-like structures), в то время как с понижением температуры возникают однокольцевые (single ring) структуры. Кроме того, в случае $N > 7$ при понижении температуры происходит переход от монокольцевых к многокольцевым структурам. И лишь при $N \geq 16$ начинают доминировать при низких температурах полиэдрические структуры. Таким образом, в работе [332] показано, что структура протонированных кластеров воды очень чувствительна к температуре. Структурные изменения в кластерах воды исследовались также в [333–338]. В работах [333–335] для кластеров воды различного размера был сделан вывод, аналогичный выводу, приведенному выше.

3.2.3. Кластеры углерода. Структурные переходы в кластерах углерода $(C_{60})_N$, вызванные изменением температуры, изучены в работах [319, 320], где исследовалась структура нейтральных и заряженных кластеров $(C_{60})_N$ ($N = 1-150$). Кластеры нагревались до определенной температуры в ячейке с гелием, а затем анализировались с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Аномально интенсивные линии в масс-спектре соответствовали наиболее стабильным структурам, которые менее всего были подвержены процессу испарения.

Установлено, что набор интенсивных пиков в масс-спектре (соответствующий магическим числам) зависит от температуры. Кластеры, нагретые до умеренной температуры (490 К), имеют масс-спектры, указывающие на наличие икосаэдрических структур, которые характеризуются набором очень интенсивных пиков при $N = 13, 19, 23, 26, 35, 39, 43, 46, 49, 55, 55 + 3m$ ($m = 1-14$), 116, 125, 131, 137 и 147 (рис. 7).

На основе расчетов молекулярной динамики авторы работ [319, 320] сделали вывод, что эти икосаэдры представляют собой структуры, которые, хотя и являются метастабильными, но еще не пришли в температурное равновесие за время нагревания (около 0,5 мс). И только когда кластеры нагревались до значительно более высоких температур, они приходили в термодинамическое равновесие. Это проявлялось в изменении структуры кластеров с увеличением температуры [319, 320]. При температуре около 600 К структура кластеров становилась плотноупакованной (тетраэдрической и декаэдрической). При этом масс-спектры характеризовались новым набором магических чисел, а именно $N = 38, 48, 58, 61, 64, 68, 71, 75, 77, 84, 89, 91, 96$ и 98 (см. рис. 7). В работе [320] также установлено, что структура больших кластеров $(C_{60})_N$ не чувствительна к его заряду ($\pm n$). Тем самым существовавшая долгое время гипотеза о зависимости структуры кластера $(C_{60})_N$ от его заряда не нашла подтверждения.

3.3. Связь между температурой кластера и межмолекулярным потенциалом взаимодействия

В работе [224] на основе измерений параметров кристаллической решетки были получены с использованием известных значений коэффициентов температурного расширения [339] следующие значения температуры ван-дер-ваальсовых кластеров: $T_{cl}(Ne) = 10 \pm 4$ К, $T_{cl}(Ar) = 37 \pm 5$ К, $T_{cl}(Kr) = 53 \pm 6$ К и $T_{cl}(Xe) = 79 \pm 8$ К.

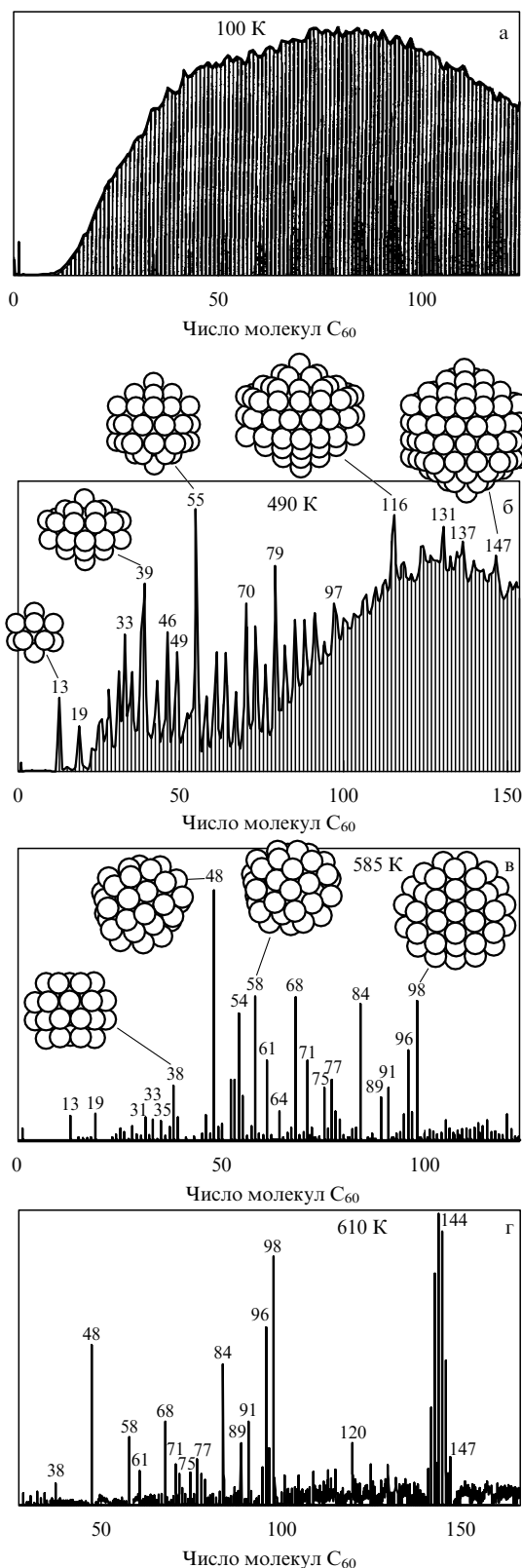


Рис. 7. Масс-спектры кластеров $(C_{60})_N$, полученные при температуре нагревающей ячейки 100 К (а), 490 К (б), 585 К (в) и 610 К (г). Характерные структуры кластеров приведены на рис. б, в, где молекулы C_{60} представлены в виде шариков. После нагревания до температуры 490 К кластеры имеют (б) икосаэдрические структуры, а после более сильного нагревания — (в, г) плотноупакованные декаэдрические или тетраэдрические структуры [320].

Обнаружена закономерность: чем сильнее притяжение между атомами в кластере, тем выше температура кластера. Это указывает на то, что температура кластера связана с межмолекулярным потенциалом. Указанная связь находится в согласии с процессами конденсации и испарения в кластерных пучках [340]. Во время роста кластеров в расширяющейся струе теплота конденсации должна поглощаться газом, так что температура кластеров является высокой и почти постоянной в течение всего процесса их роста. После окончания процесса расширения, когда кластеры свободно летят в вакууме, конденсация прекращается, а процесс испарения продолжается. Таким образом, температура кластеров понижается до тех пор, пока ни один атом уже не может испариться. Следовательно, чем меньше энергия связи атомов в кластере, тем ниже его конечная температура.

Если считать энергию связи атомов в кластере пропорциональной глубине потенциальной ямы ϵ потенциала Леннарда–Джонса инертного газа, то можно показать (рис. 8), что температура кластера T_{cl} пропорциональна ϵ . Другими словами, для кластеров инертных газов в пучке существует постоянное отношение термической энергии к энергии связи.

Следует отметить, что в случае небольших кластеров процессы конденсации–испарения могут привести к более низким температурам. Так, в работе [321] для небольших ($N < 50$) аморфных кластеров аргона получено значение $T_{cl} = 27 \pm 3$ К, которое значительно меньше температуры кристаллических кластеров. Связь между T_{cl} и ϵ можно обобщить и для случая других кластеров. В работе [341] на основе дифракционных картин получены также температуры кластеров N_2 , O_2 и CO_2 . Соответствующие результаты вместе с данными для кластеров инертных газов приведены на рис. 8. Наблюдается очень хорошее согласие результатов. Это указывает на то, что используемый для кластеров аргона метод определения температуры применим и для молекулярных кластеров.

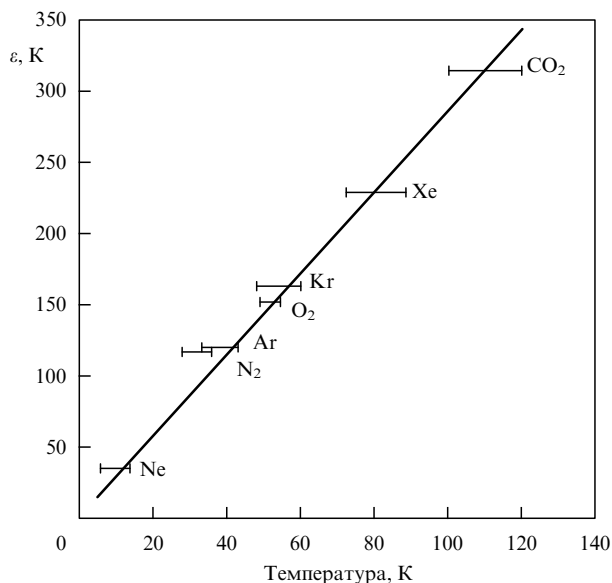


Рис. 8. Глубина потенциальной ямы ϵ межатомного или межмолекулярного потенциала как функция оцененной температуры кластеров в пучке. Экспериментальные результаты показывают линейную зависимость (сплошная прямая) [224].

4. Методы возбуждения кластеров. Измерение и стабилизация температуры кластеров

4.1. Возбуждение кластеров. Измерение температуры кластеров по спектрам излучения

Кластеры металлов, углерода и других тугоплавких элементов характеризуются довольно сильной связью (1–10 эВ). Поэтому в отличие от слабосвязанных вандер-ваальсовых кластеров и кластеров с водородной связью они являются очень стабильными и не разрушаются даже при довольно сильном возбуждении, когда энергия, приходящаяся на один атом кластера, составляет ≥ 1 эВ (см., например, [70] и приведенные там ссылки). Следует отметить, что в большинстве методов получения сильносвязанных кластеров (лазерный метод, метод распыления, импульсные разряды, расширение горячего пара) формирующиеся кластеры, если они не охлаждены в результате столкновений с газом-носителем, являются горячими. Дополнительное возбуждение кластеров интенсивным лазерным излучением [220–223, 342–344], электронным ударом [214–218], энергичными ионами [219, 345], а также в результате их столкновения с твердой поверхностью [43, 70] или химических реакций [346] переводит кластеры в высоковозбужденные состояния. Вследствие высокой плотности состояний кластера энергия возбуждения быстро переходит в тепло и кластер сильно нагревается. Нагретый до высокой температуры кластер, как и любое "черное тело", излучает свет. Равновесное излучение от возбужденных кластеров наблюдалось и исследовалось как в случае тугоплавких металлов [223, 342], так и углерода [220–222, 343, 344]. Спектры излучения позволяют определять с довольно хорошей точностью внутреннюю температуру излучающих кластеров, а также скорости их охлаждения или нагрева. Ниже мы рассмотрим конкретные примеры возбуждения и радиационного охлаждения кластеров, а затем отметим наиболее характерные закономерности, обнаруженные в ходе экспериментальных и теоретических исследований этих процессов.

В работах [223, 342] исследовалось радиационное охлаждение возбужденных лазером кластеров W_N , Nb_N и Hf_N [223] и Nb_N [342], а в работе [346] — радиационное охлаждение кластеров Nb_N , возбужденных в реакции окисления с кислородом. В указанных работах кластеры генерировались методом лазерного испарения материала мишени. Использовалась либо четвертая гармоника Nd:YAG-лазера ($\lambda = 266$ нм) [223, 342, 346], либо эксимерный KrF-лазер ($\lambda = 308$ нм) [223].

Много исследований по рассматриваемой проблеме выполнено с кластерами углерода [220–222, 343, 344]. В одной из первых работ [220] исследовалось излучение частиц, которые генерировались методом лазерного испарения графита в импульсный поток гелия. В случае, когда поток гелия, содержащий частицы графита, до начала своего расширения проходил довольно протяженный канал (длиной 35 мм), были получены кластеры углерода размером 50–100 нм. Для испарения мишени использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (532 нм), а для дополнительного возбуждения кластеров — вторая, третья или четвертая гармоники излучения другого Nd:YAG-лазера. В работе [222] исследовалась эмиссия фуллеренов C_{60} и C_{70} при возбуждении эксимерным KrF-лазером ($\lambda = 193$ нм). В

работах [221, 344] изучены оптические спектры излучения кластеров C_{60} , десорбированных эксимерным XeCl-лазером ($\lambda = 308$ нм, длительность импульса 20 нс), в зависимости от плотности энергии лазера. В указанных выше экспериментах плотности энергии лазерного излучения составляли примерно от 10 до 150–400 мДж см⁻² при длительности импульсов около 10–20 нс. Равновесные спектры излучения изучались в области длин волн от 350–400 нм до 800–850 нм.

В работах [214–217] исследовались спектры (области длин волн 300–800 нм) излучения фуллеренов C_{60} при их возбуждении электронным пучком с энергией электронов до 100 эВ. Для получения фуллеренов использовался эффузионный молекулярный пучок. В экспериментах наблюдался квазинепрерывный (при спектральном разрешении 3 нм) спектр излучения, близкий к планковскому спектру излучения нагретого тела. Показано, что излучают как нейтральные, так и заряженные кластеры. Установлено [215, 216], что максимальный вклад в излучение дают положительно заряженные ионы C_{60}^+ , которые образуются после эмиссии электронов нейтральными кластерами.

В упомянутых выше исследованиях показано, что оптическое излучение от горячих кластеров состоит преимущественно из широкого бесструктурного излучения, характерного для черного тела. Анализ этого излучения позволяет определить температуру частиц. Интенсивность изотропного на длине волны λ излучения от разогретой частицы радиусом a в диапазоне $\Delta\lambda$ дается соотношением

$$I(\lambda, a) = \varepsilon(\lambda, a) P_\lambda(T) (4\pi a^2) \Delta\lambda, \quad (4.1)$$

где $P_\lambda(T)$ — функция Планка распределения излучения черного тела,

$$P_\lambda(T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \{ \exp [hc/(\lambda k_B T)] - 1 \}}. \quad (4.2)$$

Соотношение (4.1) по сути представляет собой модифицированное посредством введения спектральной излучательной способности ε небольшой частицы выражение для интенсивности излучения черного тела. Излучательная способность частицы идентична эффективности поглощения Q_{abs} , которая равна отношению сечения поглощения S_{abs} к сечению частицы, т.е. $S_{\text{abs}} = Q_{\text{abs}}(\pi a^2)$. Величину Q_{abs} для данной длины волны излучения и данного размера частиц можно получить, используя теорию Ми излучения малых частиц [347]. В приближении критерия Рэлея $2\pi a \ll \lambda$ (обычно $2\pi a < 0,3\lambda$) Q_{abs} дается выражением

$$Q_{\text{abs}} = \frac{8\pi a}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), \quad (4.3)$$

где m — комплексный показатель преломления, $m = n - ik$. Если m в исследуемом диапазоне является слабой функцией длины волны излучения, то $Q_{\text{abs}} \propto 1/\lambda$. Это предположение приводит к модифицированной формуле (4.1), в знаменателе которой содержится множитель λ^6 и которая применима для определения температуры излучающих частиц небольшого размера. Именно это соотношение использовалось в работах [214–223, 343–346] для определения (или оценки) температуры излучающих кластеров металлов и углерода.

Установлено, что форма огибающей спектра равновесного излучения критически зависит от температуры

излучающих частиц. Так, например, все расчеты "горячего" спектра (рис. 9а) показывают [220], что температура кластеров углерода находится в диапазоне 3800–4000 К. По эволюции спектров испускания во времени можно проследить кинетику охлаждения горячих кластеров. Спектры, полученные с временной задержкой относительно момента окончания воздействия лазерного импульса, являются намного более "холодными" чем спектр, полученный сразу после окончания возбуждения. Сходные результаты наблюдались как для кластеров углерода [220–222, 343, 344], так и для кластеров металлов [223, 346] (рис. 9б). Причем спектр излучения и

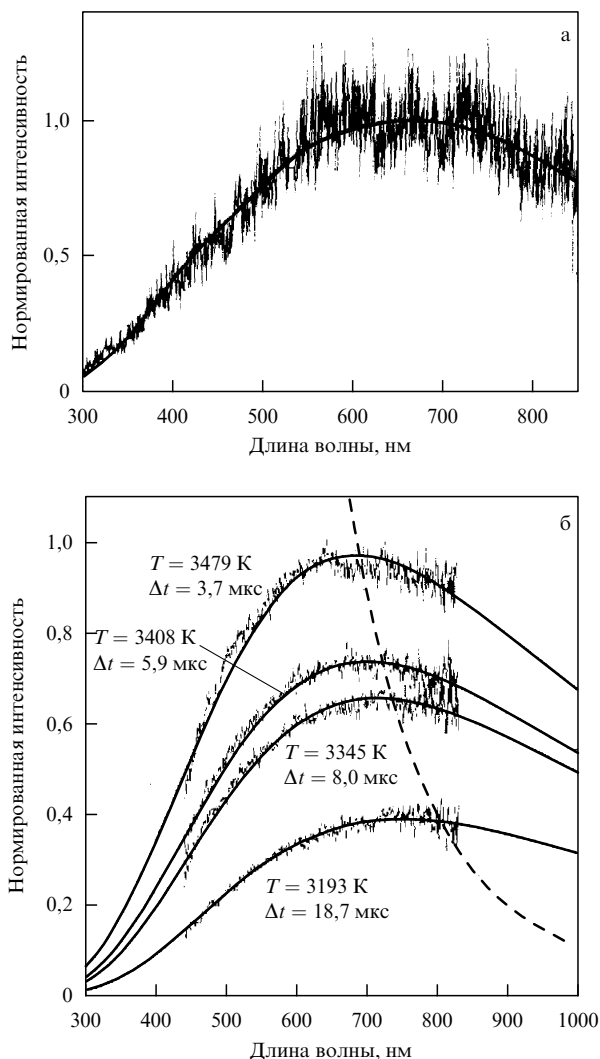


Рис. 9. (а) Спектр излучения кластеров углерода (нормированный на чувствительность спектрометра), возбужденных лазером на длине волны 266 нм при плотности энергии около 40 мДж см⁻². Кластеры возбуждались на расстоянии 8,6 см от источника пучка, излучение детектировалось из зоны возбуждения. Жирной кривой показан расчетный спектр излучения черного тела, полученный на основе соотношения (4.1). Экспериментальный и расчетный спектры нормированы в максимуме [220]. (б) Равновесное излучение от кластеров ниобия ($N \approx 13000$) после их возбуждения лазерным излучением на длине волны 266 нм при плотности энергии 37 мДж см⁻². Δt — время задержки между моментами возбуждения кластеров и детектирования излучения. Расчетные спектры (сплошные кривые) получены на основе соотношения (4.1). Экспериментальные и расчетные спектры нормированы в максимуме. Штриховая кривая показывает смещение спектров по закону Вина [223].

его эволюция во времени не зависят от способа возбуждения кластеров [346]. Похожие спектры испускания наблюдаются при возбуждении кластеров как лазерным излучением [220–222, 342–344], так и электронным ударом [214–217], а также в случае химической реакции [346].

В экспериментах [221, 222] обнаружено, что температура кластера слабо зависит от плотности энергии возбуждающего лазера (практически выходит на насыщение) в области ≥ 30 –40 мДж см⁻², что согласуется с результатами модельного расчета [221]. Согласно модели лазер быстро нагревает кластер до температуры, при которой охлаждение за счет фрагментации (испарения) начинает конкурировать с лазерным нагревом, делая трудным нагрев частицы до температур, превышающих значение примерно в 4000 К. Таким образом, установлено [221], что при умеренных плотностях энергии лазерного излучения кластеры углерода можно нагреть примерно до температуры испарения (около 3900 К). При этом могут происходить столкновения кластеров с атомами охлаждающего газа [348–351], которые также эффективно охлаждают кластер. Однако доминирующим механизмом потери энергии кластерами, получаемыми с помощью лазерного испарения материала в сопловых источниках, является равновесное излучение.

4.2. Каналы релаксации энергии в возбужденных кластерах

Рассмотрим теперь, основываясь на результатах работы [221] (см. также [219]), различные механизмы охлаждения горячих частиц на примере кластеров C₆₀. Это позволит составить представление о значении этих механизмов и получить информацию о скоростях охлаждения, ожидаемых в конкретных условиях эксперимента. Механизм охлаждения кластеров за счет столкновений, который рассмотрен в разделе 4.3, в данном случае может проявиться только при высоких плотностях энергии лазерного излучения, когда велика плотность частиц в десорбированном облаке.

Скорость радиационного охлаждения в результате равновесного излучения можно получить из закона Стефана – Больцмана:

$$I(T) = c_v \frac{dT}{dt} = -4\pi a^2 \varepsilon \sigma_{\text{СВ}} T^4, \quad (4.4)$$

где c_v — теплоемкость молекулы C₆₀, a — радиус молекулы (3,5 Å), ε — интегрированная по спектру излучательная способность, $\sigma_{\text{СВ}}$ — постоянная Стефана – Больцмана. После интегрирования соотношение (4.4) дает выражение для температуры кластера в зависимости от времени [221]:

$$T = \left(\frac{1}{T_0^3} + \frac{12\pi a^2 \sigma_{\text{СВ}} \varepsilon t}{c_v} \right)^{-1/3}. \quad (4.5)$$

Для того чтобы оценить уменьшение температуры за счет радиационного охлаждения, необходимо знать теплоемкость кластера $c_v = dE_v/dT$ ($c_v = 0,0138$ эВ К⁻¹ [352]) и интегральную излучательную способность ε . Мы используем полученное в работе [352] значение $\varepsilon = 4,5 \times 10^{-5}$. Если мы возьмем начальную температуру кластеров, равную 3000 К, то из соотношения (4.5) найдем, что температура кластеров уменьшится всего на 1,5 К за 10 мкс.

Другим механизмом охлаждения кластеров C₆₀ является термоэлектронная эмиссия [353]. Константу

скорости термоэлектронной эмиссии можно оценить, используя [354] выражение

$$k_{\text{ion}} = 1,9 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right), \quad (4.6)$$

где U_i — потенциал ионизации C_{60} (7,68 эВ [355]). Скорость охлаждения можно получить, умножив константу скорости на потенциал ионизации. Такая оценка справедлива, поскольку концентрация ионизованных кластеров C_{60} остается небольшой по сравнению с концентрацией нейтральных молекул [221].

Важным механизмом охлаждения кластеров C_{60} является процесс испарения или мономолекулярной диссоциации (потеря молекул C_2). Скорость этого процесса можно оценить, используя соотношение Аррениуса с полуэмпирической константой A , полученной в работе [356]:

$$k_{\text{frag}} = A \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (4.7)$$

где $A = 3 \times 10^{13} N^{2/3} \exp(6/N^{1/3}) [c^{-1}]$, $N = 60$.

В литературе приводится целый ряд экспериментально полученных величин энергии диссоциации E_0 для нейтральных кластеров C_{60} и положительно заряженных ионов C_{60}^+ — от 4,6 эВ [357] до 7,64 эВ [218]. Для иллюстрации в работе [221] выбраны значения $E_0 = 5,77$ эВ (C_{60}) [358] и $E_0 = 7,1$ эВ (C_{60}^+) [218].

Наконец, необходимо учесть испускание света в инфракрасной области от ИК-активных мод кластера. Интенсивность ИК-излучения можно оценить, используя выражение, полученное в работе [359]:

$$I(E) = \sum_n \sum_i h\nu_i n A_i (s-1) \xi_{i,E} \left\{ 1 - \left[\frac{a(E)}{2} + n \right] \xi_{i,E} \right\}^{s-2}, \quad (4.8)$$

где $\xi_{i,E} = h\nu_i / (E + aE_0)$, $a(E) = 0,87 + 0,079 \ln(E/E_0)$, E — полная колебательная энергия, E_0 — полная энергия нулевых колебаний, ν_i — частоты нормальных мод, n — колебательные квантовые числа, A_i — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучения, s — число колебательных степеней свободы.

Вследствие высокой симметрии молекулы C_{60} необходимо учитывать всего лишь четыре инфракрасно-активные моды (526 см^{-1} , 576 см^{-1} , 1185 см^{-1} , 1448 см^{-1} [360]). Коэффициенты Эйнштейна определялись [221] из спектров ИК-поглощения пленки C_{60} толщиной 200 нм, нанесенной на подложку из кристалла КВг. Для указанных выше колебаний они составили соответственно 36,8, 14,6, 74,8 и $151,6 \text{ с}^{-1}$. Отметим, что соотношение (4.8) дает только нижний предел интенсивности испускаемого ИК-излучения. Это связано с тем, что значительное число молекул C_{60} претерпевает термоионную эмиссию и/или фрагментацию, что приводит к формированию горячих фрагментов с меньшей симметрией, которые имеют большее число ИК-активных мод.

На рисунке 10а представлены результаты вычислений констант скоростей для разных механизмов охлаждения кластеров в области температур 2000–4000 К. На рисунке 10б показаны скорости потери энергии кластером в зависимости от температуры. Из рисунка видно, что в области температур, больших 3000 К, происходит быстрое охлаждение кластера за счет термической ионизации и потери фрагмента C_2 . Однако, как только

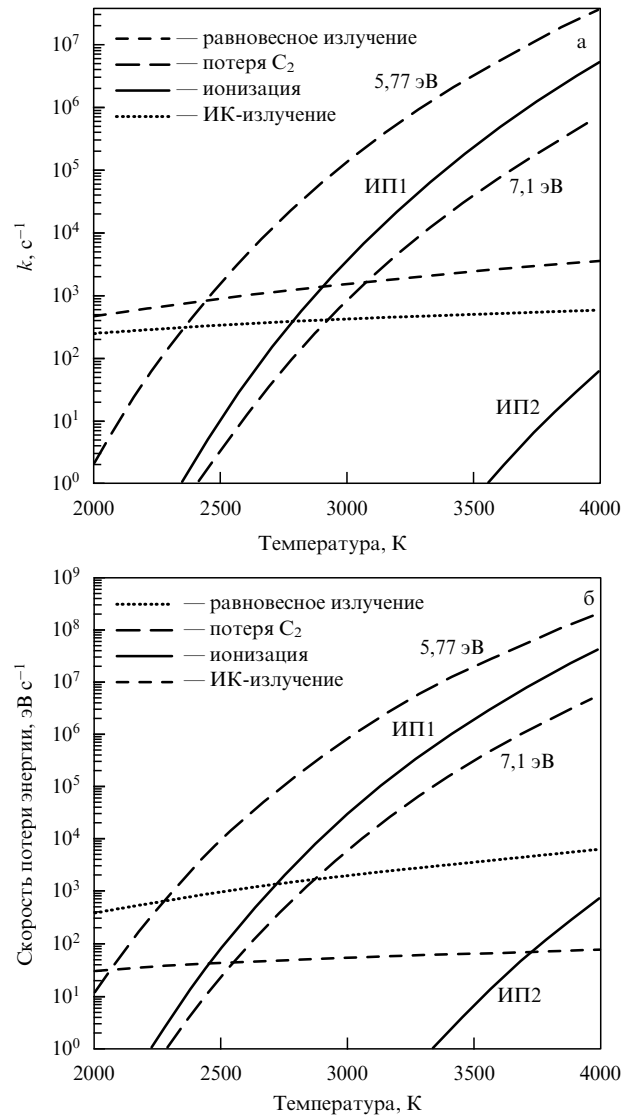


Рис. 10. Оценки параметров процесса охлаждения в супергорячих кластерах C_{60} . Константы скорости (а) и скорости потери энергии (б) для молекулы C_{60} в зависимости от температуры. ИП1 и ИП2 — первый и второй ионизационные потенциалы [221].

система охлаждается до температур 2500–3000 К, кардинально изменяется скорость потери энергии кластером и доминирующим механизмом его охлаждения становится равновесное излучение. Эти результаты позволяют понять, почему в экспериментах в основном наблюдаются кластеры с температурой 2000–3000 К, практически независимо от плотности потока лазерного излучения, и почему довольно малы скорости охлаждения кластеров C_{60} .

Итак, исследования оптического излучения позволяют получить информацию о температуре кластеров и механизмах их охлаждения. Показано, что электронная температура десорбированных фуллеренов находится в области 2300–3000 К для довольно широкого диапазона значений плотности энергии десорбирующего лазерного излучения ($20\text{--}400 \text{ мДж см}^{-2}$) и достаточно хорошо согласуется с колебательной температурой кластеров. Рассмотрение возможных скоростей охлаждения кластеров, в том числе вследствие термоэлектронной эмиссии, фрагментации за счет потери C_2 и благодаря излучению в

ИК-области, приводит к выводу о том, что в области температур, меньших 3000 К, скорость охлаждения кластера мала и обусловлена равновесным излучением. При высоких температурах молекулы (кластеры) C_{60} очень быстро охлаждаются за счет термоэлектронной эмиссии и/или фрагментации C_2 .

4.3. Стабилизация температуры металлических кластеров в инертном газе

В разделе 4.1 мы рассмотрели метод нагрева кластеров за счет поглощения лазерного излучения. Конечная температура кластеров, которая зависит от многих параметров, таких как энергия фотона, мощность лазера, сечение поглощения, обычно является неизвестной. Тем не менее с помощью этого метода достигаются очень высокие температуры, достаточные для полной фрагментации даже очень стабильных кластеров. С другой стороны, метод термализации кластеров в потоке инертного газа позволяет с высокой точностью варьировать температуру кластеров. В этом методе после выхода из источника кластеры и транспортный газ (обычно гелий) проходят ступень нагрева в течение примерно нескольких миллисекунд. Температура кластеров на этой стадии достигает температуры транспортного газа за счет столкновений с атомами газа. Главное преимущество метода столкновительной термализации перед методом нагрева кластеров за счет поглощения лазерного излучения заключается в том, что первый позволяет устанавливать температуру кластеров с высокой точностью в широком диапазоне.

4.3.1. Метод столкновительного нагрева и охлаждения кластеров. Рассмотрим применение этого метода на примере нагрева и охлаждения кластеров $(C_{60})_N$ [361] (см. также работы [319, 320]). Метод позволяет термализовать кластерный пучок до хорошо определенной температуры в диапазоне от 100 до 800 К. Установка состоит из нагревающей и охлаждающей ступеней (рис. 11а). Основной частью установки является медная труба 1 длиной 120 мм и внутренним диаметром 6 мм, которая прикрепляется непосредственно к выходной части сопла источника кластеров 2. Таким образом, кластеры попадают в область нагрева сразу же после выхода из источника. Труба, термически изолированная от конденсирующей ячейки тефлоновой шайбой 3, нагревается за счет сопротивления намотанному на нее проводом 4. С целью стабилизации температуры все это устройство помещается в рубашку из толстой медной проволоки 5, которая термически соединена с охлаждаемой жидким азотом конденсирующей ячейкой. Нагревающая ступень обернута экраном 6 из нержавеющей стали. За счет охлаждения толстой медной проволоки, которая может использоваться как хладопровод, температура в нагревающей ступени может варьироваться от 100 до 800 К. При выходе из нагревающей ступени горячие кластеры сразу же попадают в охлаждающую ступень. Обе ступени механически соединены кварцевым переходником 7 и пружиной 8. Гибкое соединение позволяет устранить потери интенсивности пучка при вариации температуры. Центральная часть охлаждающей ступени состоит из трубки 9 с внутренним диаметром 4 мм, изготовленной из нержавеющей стали. Эта трубка помещена внутрь криостата 10, который охлаждается потоком жидкого азота или гелия.

Температура транспортного газа измерялась с помощью термопары в различных точках нагревающей и охлаждающей ступеней. Профили температур для раз-

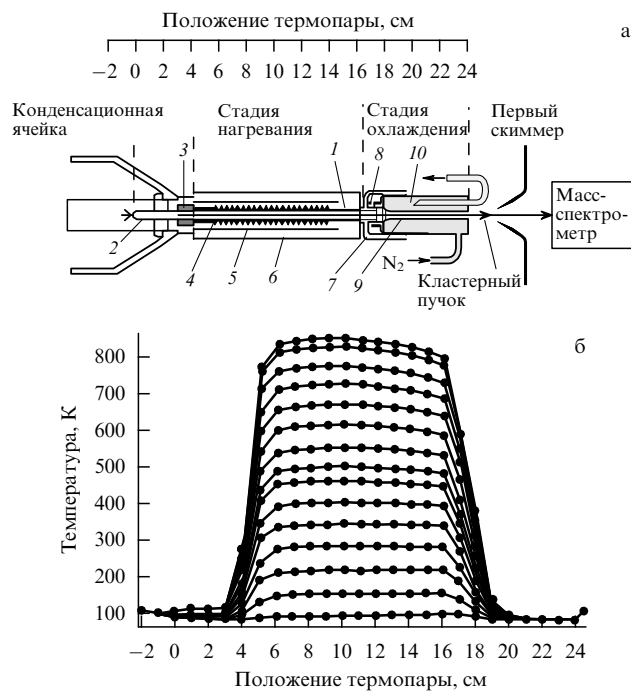


Рис. 11. (а) Схема экспериментальной установки. После выхода из ячейки конденсации кластеры последовательно проходят через области нагрева и охлаждения. Шкала в верхней части рисунка показывает положение термопары при измерении профиля температуры. (б) Профиль температуры транспортного газа гелия в областях нагрева и охлаждения кластеров [361].

личных значений нагревающей мощности приведены на рис. 11б. Положения термопары на оси x соответствуют показанным на рис. 11а. В эксперименте установлено, что холодный гелий, выходящий из источника, нагревается до температуры 840 К на длине всего 3 см, а охлаждение гелия от $T = 840$ К до менее чем 100 К происходит на длине 4 см.

Следует отметить, что температура кластеров равна температуре транспортного газа гелия только в том случае, если кластеры претерпевают достаточно большое число столкновений с атомами гелия. Число столкновений зависит от давления гелия, сечения столкновения, а также от времени, которое кластеры проводят в зоне столкновений. По оценке авторов работы [361] кластеры $(C_{60})_N$ испытывают $10^5 - 10^6$ столкновений с атомами гелия, когда давление гелия внутри источника кластеров составляет 1 мбар, а температура нагревающей ступени равна 300 К [362]. Вычисления также показали [361], что даже при самой высокой температуре длина нагревающей ячейки является достаточной для того, чтобы кластеры испытали необходимое число столкновений и их температура стала равна температуре гелия. Напротив, температура кластеров в охлаждающей ступени в общем случае не равна температуре транспортного газа, а превышает ее. По мнению авторов работы [361] это связано с меньшим давлением гелия в охлаждающей ступени и меньшей ее длиной. Эти недостатки не являются принципиальными, и, вероятно, их можно устранить за счет усовершенствования установки.

4.3.2. Результаты расчета. Рассмотрим теперь влияние различных параметров на процесс обмена энергией между кластерами и инертным газом. В работе [348] (см. также [349]) методом молекулярной динамики

изучен процесс передачи энергии от кластера Pd_{13} атомам инертного газа в зависимости от: 1) параметра столкновения, 2) кластерной температуры, 3) температуры инертного газа, 4) силы взаимодействия газ–металл, 5) потенциала металла, и 6) массы инертного газа. Полученные результаты позволяют оценить число столкновений, необходимое для достижения равновесной температуры кластерами и инертным газом.

Не вдаваясь в детали расчета, рассмотрим результаты по передаче энергии от кластера атомам в зависимости от температуры и массы инертного газа. Отметим вначале, что расчеты были выполнены для случая, при котором вся кинетическая энергия кластера сосредоточена в колебательных степенях свободы, т.е. первоначально вращательные и поступательные степени свободы кластера не активизированы. Такой выбор позволяет наиболее легко изучить процесс передачи энергии от колебательных степеней свободы во вращательные и поступательные. Полная температура кластера связана с кинетической энергией соотношением

$$\frac{3N}{2} k_B T_{cl} = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} \right\rangle, \quad (4.9)$$

где m_i — масса атомов металла (106,4 а.е.м. для Pd), v_i — скорость атома, N — число атомов в кластере ($N = 13$ в рассматриваемом случае).

Количество энергии, переданной при столкновении, может быть различным для разных степеней свободы кластера. Это хорошо видно из рис. 12а, на котором показана зависимость энергии, переданной в различные степени свободы кластера, от температуры атомарного газа при столкновении кластеров Pd_{13} с атомами гелия. Кластерная температура составляет 500 К. Как видно из рис. 12а, суммарная переданная энергия равна нулю при температуре буферного газа 500 К. Передача энергии от колебательных степеней свободы равна нулю при температуре 600 К. Это обусловлено тем, что вся кинетическая энергия кластера первоначально локализована в колебательных модах. С этим связано также то, что энергия, переданная во вращательные и поступательные степени свободы, является положительной. Передача энергии идет наиболее эффективно в поступательные степени свободы (наблюдается наибольший наклон указанной кривой) и примерно одинаково — во вращательные и колебательные, хотя их числа степеней свободы сильно различаются (3 и 33).

В качестве газа-носителя в кластерных источниках наиболее часто используется гелий. Однако можно полагать, что более эффективная передача энергии будет происходить в случае использования более тяжелого инертного газа. Чтобы исследовать это, авторы работы [348] изучили процесс передачи энергии кластерам Pd_{13} от атомов гелия, неона и аргона при температуре кластеров 100 и 500 К. Установлено [348–351], что чем больше масса атома буферного газа, тем больше энергии передается от атомов кластерам. Например, при $T_{cl} = 100$ К и $T_g = 900$ К величина энергии, переданной кластерам Pd_{13} от атомов аргона, примерно в четыре раза больше, чем от атомов гелия.

В работе [348] изучено также охлаждение кластеров за счет столкновений с инертным газом. Установлено, что количество переданной при столкновении энергии линейно зависит от температуры буферного газа T_g . Более того, наклоны указанных зависимостей одинаковы для разных температур кластера T_{cl} . Следовательно, средняя величина переданной энергии может

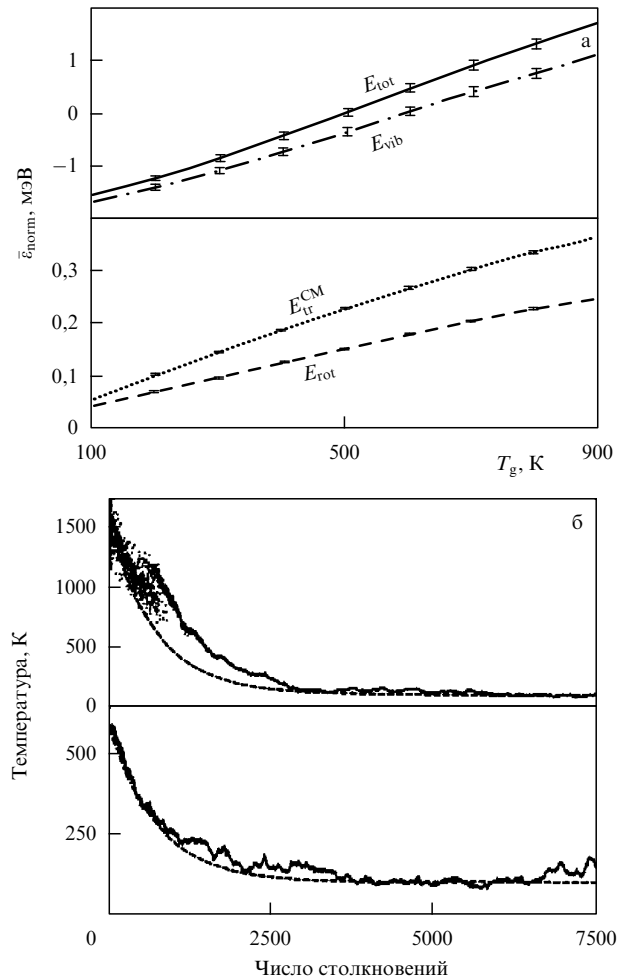


Рис. 12. (а) Столкновения атомов гелия с кластерами Pd_{13} при $T_{cl} = 500$ К: в верхней части рисунка показана полная переданная энергия как функция температуры газа, в нижней части — энергия, переданная во вращательные и поступательные степени свободы кластера [348]. (б) Охлаждение кластеров Pd_{13} в столкновениях с атомами гелия [348].

быть выражена как

$$\varepsilon_{\text{mean}} = k(T_g - T_{cl}), \quad (4.10)$$

где k — наклон указанной зависимости — является константой обмена энергией. Константа k зависит от массы атомов и массы кластера, а также потенциалов взаимодействия. При исследовании влияния столкновений на температуру кластеров авторы работы [348] обнаружили, что примерно половина энергии, переданной кластеру, идет на увеличение внутренней потенциальной энергии кластера и половина — на увеличение его температуры. Поэтому приращение температуры кластера ΔT за одно столкновение можно оценить из соотношения

$$\frac{3N}{2} k_B \Delta T = \frac{k}{2} (T_g - T_{cl}), \quad (4.11)$$

где N — число атомов в кластере.

С помощью соотношения (4.11) авторы работы [348] получили разностное уравнение для определения температуры кластера после n столкновений:

$$T_{cl}(n) = (T_{cl}(0) - T_g) \left(1 - \frac{k}{3Nk_B}\right)^n + T_g. \quad (4.12)$$

Используя уравнение (4.12), можно, например, предсказать, что для охлаждения кластера Pd_{13} от $T_{cl} = 600$ до $T_{cl} = 100$ К необходимо примерно 2500 столкновений. Отметим, что в экспериментах обычно известно давление буферного газа. В работе [348] получено также уравнение, учитывающее давление газа.

Для проверки соотношения (4.12) в [348] был сделан расчет изменения температуры кластеров Pd_{13} в зависимости от числа столкновений. На рисунке 126 приведены результаты вычислений для столкновений атомов гелия с кластером. В нижней части рисунка показаны результаты для случая, когда начальная температура кластера равняется 600 К. Первоначально все степени свободы кластера имеют одинаковую температуру. В верхней части рис. 126 показаны результаты для случая, когда начальная температура кластера составляет 1500 К, которая примерно на 500 К превышает температуру плавления Pd_{13} . Температура вращательных и колебательных степеней свободы равна нулю. В этом случае температура кластера изменяется также почти в соответствии с соотношением (4.12), однако с несколько меньшей сходимостью в области значения 1000 К, что связано с фазовым переходом из жидкого состояния в твердое.

Таким образом, полученные в работах [348–351] результаты позволяют оценить число столкновений, необходимое для установления выбранной температуры кластеров в инертном газе. Получено разностное уравнение с использованием константы обмена энергией, позволяющее оценивать температуру кластеров. Установлено, например, что кластер Pd_{13} , находящийся первоначально в жидком состоянии, охлаждается до температуры 100 К примерно за 3000 столкновений (рис. 126).

4.4. Температура кластеров в кластерном источнике света

В разделах 4.1, 4.2 мы показали, что нагретые до высокой температуры кластеры излучают свет. Это свойство кластеров используется для создания кластерных источников света. Основой таких источников является кластерная плазма — газоразрядная плазма, содержащая кластерные ионы. Поскольку кластерные ионы имеют положительный заряд, в электрическом разряде они движутся от анода к катоду. Такая система находит технологическое применение, а именно служит основой для совершенно новых источников света — "кластерных ламп" накаливания [363–370]. Отметим, что наиболее распространенными источниками света являются электрические лампы накаливания, в которых источником света служит горячая нить, и газоразрядные лампы, в которых источником света являются возбужденные атомы или процесс фоторекомбинации электронов и ионов. Температура нагретой нити накаливания в электрических лампочках достигает 3000 К, а температура плазмы в газоразрядных лампах — около 8000 К. Поэтому эффективность газоразрядных ламп выше эффективности ламп накаливания.

Пример кластерного источника света, в котором используются кластеры вольфрама и рения, описан в [363–365]. В указанных работах использовался микроволновой разряд и регенеративный химический цикл для восстановления материала кластеров. В качестве материала кластеров были выбраны соединения вольфрама и рения (WO_2Vr_2 и Re_2O_7). Для реализации химического цикла восстановления кластеров в газовый разряд добавлялись также химические соединения MX , где $M = Li, Na, K, Rb$ или Cs ; $X = Cl, Br$ или I . Разряд зажигался в

инертном газе (Ne, Ar или Xe). В дальнейшем была предложена также другая схема кластерных ламп [366], в которой кластерные ионы с помощью внешнего электрического поля направляются в горячий ионизованный газ, формируемый плазменным генератором небольшой мощности. Исследования показывают [366–368], что такая схема имеет ряд преимуществ. Довольно подробно кластерные источники света описаны в оригинальных работах [363–370] и обзорных статьях [41, 51]. В данном разделе мы лишь кратко рассмотрим некоторые особенности кластерных источников света и реализуемые в них температуры кластеров.

При рассмотрении кластерной плазмы, используемой для кластерных источников света, для описания кластеров обычно привлекается модель жидкой сферической капли. В этой модели число атомов в кластере определяется соотношением

$$N = \frac{4\pi r^3 \rho}{3m}, \quad (4.13)$$

где r — радиус кластера, m — масса атома, ρ — плотность объемной жидкости.

Термическое равновесие между кластерами и разрядной плазмой поддерживается столкновениями кластеров с атомами и электронами. Выразив температуру газа T_g , температуру кластеров T_{cl} и электронную температуру T_e в энергетических единицах, можно принять [51, 367], что средняя энергия атома в результате столкновения с кластером изменяется от $3T_g/2$ до $3T_{cl}/2$, а средняя энергия электрона — от $3T_e/2$ до $3T_{cl}/2$. Это имеет место при сильном взаимодействии между сталкивающимися атомными частицами и кластерами, в частности, тогда, когда в результате этих столкновений происходит захват атомов поверхностью кластера. В рамках модели жидкой капли для кластера с радиусом r и зарядом Z мы имеем для констант скоростей столкновений атом–кластер (k_a) и электрон–кластер (k_e) следующие соотношения [51, 367]:

$$k_a = \langle v_a \pi r^2 \rangle = \sqrt{\frac{8T_g}{\pi m_a}} \pi r^2, \\ k_e = \langle v_e \pi r^2 \rangle \left(1 - \frac{Ze^2}{\epsilon_e r} \right) = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \pi r^2 \left(1 + \frac{Ze^2}{rT_e} \right). \quad (4.14)$$

Здесь v_a и v_e — скорости атома и электрона, ϵ_e — энергия электрона, усреднение произведено по скоростному распределению атомов и электронов, Z — заряд кластера. Радиус кластера полагается достаточно большим, так что столкновения подчиняются классическим законам, но в то же время радиус кластера мал по сравнению с длиной свободного пробега атомов и электронов. Поэтому в любой момент кластер сталкивается только с одной частицей.

На основе вышеприведенного анализа можно получить [367] уравнение для кластерной температуры:

$$(T_g - T_{cl})k_a n_a + (T_e - T_{cl})k_e n_e = 0, \quad (4.15)$$

где n_a , n_e — плотности атомов и электронов соответственно. Отсюда следует:

$$T_{cl} = \frac{T_g + \zeta T_e}{1 + \zeta}, \\ \zeta = \sqrt{\frac{T_e m_a}{T_g m_e}} \left(1 + \frac{Ze^2}{rT_e} \right) \frac{n_e}{n_a}. \quad (4.16)$$

Соотношение (4.16) позволяет определить температуру кластеров в плазме. Отметим, что наиболее подходящими для кластерного источника света на основе кластеров вольфрама являются значения кластерной температуры около 3600 К, температуры газа в разрядной трубе около 2000 К и электронной температуры порядка 6000 К [51, 367].

В качестве разрядного газа в кластерных источниках света чаще всего используется ксенон ввиду его небольшого потенциала ионизации (около 12,1 эВ [371]). Это позволяет достигать необходимой степени ионизации при относительно невысокой электронной температуре. Результаты исследований [365–369] показывают, что кластерная лампа может являться довольно эффективным источником, поскольку кластеры представляют собой более эффективные излучатели, чем плазменные электроны. Поэтому кластерные источники света характеризуются более низкой тепловой нагрузкой, чем газоразрядные источники. Следовательно, кластерный источник может обеспечивать мощность газоразрядного источника света в условиях более низких температур и разрядных мощностей. В этом состоит его преимущество.

4.5. Стабилизация температуры кластеров на поверхности

К методам стабилизации температуры кластеров относятся также осаждение (конденсация) кластеров на поверхность [295, 317, 372–380]. В этом методе температура кластеров определяется температурой поверхности ($T_{cl} = T_s$), на которой они конденсированы. На холодной поверхности может происходить также процесс формирования кластеров и роста кластерных слоев [374–381]. Температура поверхности (а следовательно, и кластеров) может изменяться в широких пределах, в зависимости от того, кластеры какого типа (состава) предполагается формировать и стабилизировать. Для формирования кластеров на холодной поверхности можно использовать как атомные и молекулярные пучки или потоки распыленного лазером вещества, так и разреженный газ, находящийся в камере при низком давлении. Причем указанным способом можно формировать на поверхности не только металлические кластеры и кластеры углерода и полупроводниковых элементов, характеризующиеся сильной энергией связи (в области 1–10 эВ) [295, 373, 374], но и молекулярные кластеры и кластеры благородных газов [375–381], которые характеризуются гораздо более слабой водородной или ван-дер-ваальсовой связью (примерно от 10^{-3} до 0,5 эВ).

В случае формирования и стабилизации кластеров с сильной связью температура поверхности может варьироваться от нескольких десятков до нескольких тысяч градусов Кельвина. Именно такие условия часто реализуются при осаждении на поверхность кластеров металлов и полупроводниковых элементов с целью получения наноструктур, тонких пленок и новых материалов [295, 373, 374] (см. раздел 6.4).

Отметим, что метод формирования кластерных слоев на холодной поверхности с использованием молекулярных пучков недавно был применен в работах [377–381] для исследования процессов взаимодействия колебательно-высоковозбужденных интенсивным инфракрасным лазерным излучением молекул SF_6 и CF_3I в пучке с молекулярными (кластерными) слоями на поверхности. Исследовалось отражение возбужденных и невозбужденных молекул от холодной поверхности ($T_s \approx 80–85$ К), покрытой молекулами (кластерами), а также их прохож-

дение через охлажденные многоканальные пластинки и полые сходящиеся усеченные конусы с конденсированными на них кластерами. Установлено, что колебательно-высоковозбужденные молекулы с гораздо большей вероятностью отражаются от холодной поверхности, покрытой кластерными слоями, чем невозбужденные, а также эффективнее проходят через многоканальные пластинки и конусы. Вероятно, с помощью этого метода можно проводить селекцию молекул в пучке по изотопному и (или) компонентному составу.

4.6. Измерение температуры кластеров по спектрам инфракрасного поглощения внедренных в них молекул

Наиболее прямым и точным способом измерения температуры кластеров является определение их температуры по спектрам поглощения внедренных в них молекул. Подтверждением этому являются эксперименты по инфракрасной спектроскопии молекул, внедренных в наноклапельки (кластеры) сверхтекучего гелия. Ниже мы кратко рассмотрим результаты этих экспериментов, касающиеся измерения температуры кластеров. Спектроскопия молекул и кластеров внутри наноклапелек сверхтекучего гелия довольно подробно рассмотрена в обзорах [61–63, 66, 67, 72].

В указанных экспериментах наноклапельки (кластеры) сверхтекучего гелия формируются при газодинамическом расширении газа из сопла в вакуум. Давление газа над соплом обычно составляет примерно от 1–2 атм до 50–60 атм. Сопло с диаметром отверстия от 5 до 50 мкм охлаждается до температуры 4–20 К. Выделенный из струи кластерный пучок проходит через камеру рассеяния длиной 5–10 см, содержащую молекулярный газ при давлении 10^{-4} – 10^{-5} торр. Проходя через камеру рассеяния, кластеры захватывают "гостевую" (исследуемую) молекулу. При дальнейшем движении к масс-спектрометру, анализирующему пучок, кластеры подвергаются воздействию перестраиваемого по частоте лазерного излучения. Когда лазерное излучение находится в резонансе с "гостевой" молекулой, поглощенная энергия приводит к обеднению пучка — испарению атомов гелия из кластера — и уменьшению сигнала масс-спектрометра. Следовательно, перестраивая частоту лазера, можно получить ИК-спектр поглощения исследуемой молекулы внутри капелек сверхтекучего гелия.

В полученных таким способом спектрах отчетливо проявляется вращательная структура, на основе которой можно определить заселенности вращательных уровней молекулы, а следовательно, и температуру молекулы внутри кластера. Сопоставление экспериментально полученного спектра с результатами расчета позволяет уточнить полученную температуру. В качестве примера на рис. 13а приведен спектр поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 внутри капелек 4He , а на рис. 13б — спектр поглощения колебания ν_3 молекул OCS . Видна хорошо разрешенная вращательная структура, которая позволяет определить температуру кластеров [212, 382, 383]. Так, показанные на рис. 13а, б спектры соответствуют температуре молекул внутри капелек гелия около 0,38 К. Отметим, что при указанной температуре полная ширина спектра ИК-поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 не превышает $0,5$ cm^{-1} , что существенно меньше величины изотоп-сдвига в указанном колебании ($\approx 8,5$ cm^{-1} [384]). Это открывает возможность высоко-селективно возбуждать молекулы внутри наноклапелек сверхтекучего гелия с помощью мощных ИК-лазеров и использовать этот процесс для селекции молекул, вне-

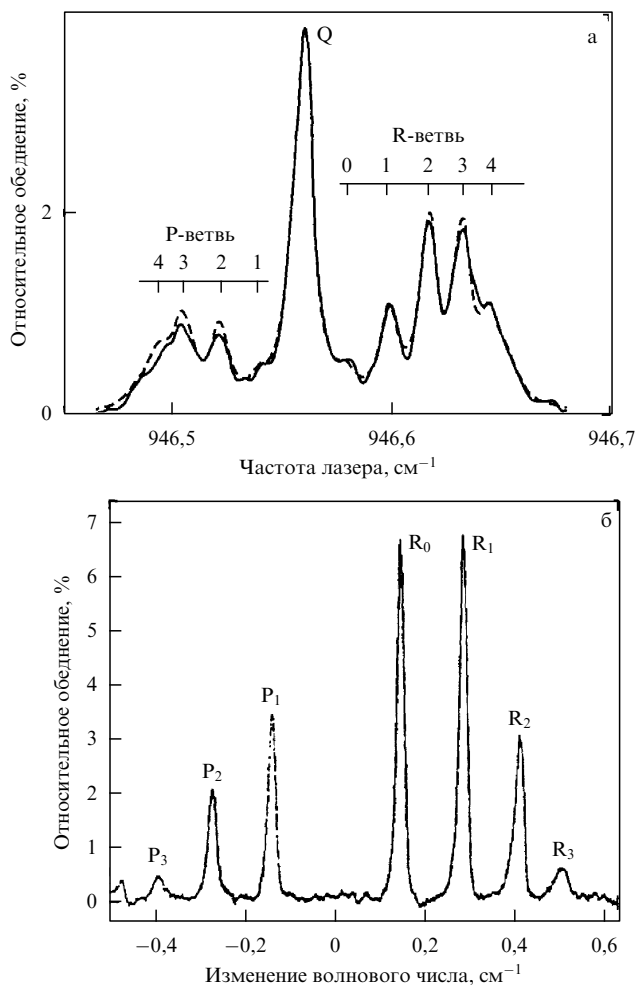


Рис. 13. (а) ИК-спектр поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 внутри капельки ^4He ($N = 2700$) (сплошная кривая). Для сравнения показан результат расчета спектра для свободно вращающейся молекулы (штриховая кривая) [63, 382]. (б) ИК-спектр поглощения колебания ν_3 молекул OCS внутри капельки ^4He [383].

дренных в капельки, по изотопному (компонентному) составу [72, 385–387].

4.7. Методы измерения температуры плавления кластеров

4.7.1. Общие замечания и краткий обзор ранних методов. Макроскопическое вещество имеет четко определенную температуру плавления T_m при данном давлении. Плавление вещества проявляется в изменении формы образца, которое можно наблюдать визуально. В отличие от макроскопического вещества кластеры не имеют четко фиксированной температуры плавления. В кластере твердая и жидкая фаза в некоторой области температур сосуществуют. При плавлении в кластерах проявляется много различных свойств. Измерение температуры и теплоты плавления кластеров сталкивается с большими трудностями. Для частиц достаточно большого размера ($N = 10^3 - 10^6$) можно применить дифракционные методы (см. раздел 3.2). Однако с уменьшением размера частиц определение температуры плавления становится принципиально сложной проблемой. Вместе с тем температура плавления кластеров является одним из наиболее важных физических параметров, представляющих большой интерес с точки

зрения как научных, так и технологических применений кластеров.

Небольшие частицы имеют более низкую температуру плавления, чем объемное вещество. Впервые это было предсказано в работе [388], а позднее подтверждено экспериментально в [389]. Если за критерий плавления принять известный критерий Линдемана [390, 391], согласно которому плавление начинается тогда, когда амплитуды колебаний атомов превышают 10–15 % от среднего расстояния между ними, то качественно физическую причину вышеуказанного явления можно объяснить следующим. У небольших частиц доля поверхностных атомов значительно больше, чем у макроскопических тел. Поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов, и поэтому они слабее связаны и менее ограничены в своем тепловом движении, чем атомы в объемном веществе [392]. Однако для кластеров существуют другие, более точные критерии плавления [393, 394], такие, например, как критерий Берри [395, 396]. В основе этих критериев лежат корреляции парных функций распределения атомов в пространстве. Соответствующие параметры изменяются скачком при плавлении кластера, как и в случае критерия Линдемана, отражая изменения в тепловом движении атомов при плавлении. В то же время фазовый переход в кластерах по своей природе связан с конфигурационным возбуждением кластера. Плавление соответствует переходу в самое нижнее конфигурационно-возбужденное состояние кластера (см., например, [69] и приведенные там ссылки, а также раздел 2.1).

Исследованию плавления кластеров посвящено много экспериментальных [209–211, 275–277, 397–408] и теоретических [204–208, 278–280, 409–420] работ. Установлено, что фазовый переход твердое тело–жидкость для кластеров (для систем ограниченного размера) отличается от такового для макроскопических тел тремя основными особенностями: 1) температура плавления понижается с уменьшением размера частиц; 2) фазовый переход происходит в некоторой ограниченной области температур; 3) теплота плавления частиц меньше теплоты плавления макроскопического вещества. Установлено также, что температура плавления небольших кластеров ($N \leq 200$) может сильно флуктуировать в зависимости от их размера [277, 404]. Теплота плавления некоторых кластеров превышает теплоту плавления объемного вещества, что отражает исключительно прочную структуру этих кластеров [421, 422]. При фазовом переходе первоначально может наблюдаться плавление поверхностных слоев кластера [412, 419]. Результаты эксперимента [209–211] и расчета [69, 204–208] показывают также, что кластеры могут иметь отрицательную теплоемкость вблизи фазового перехода. Это означает, что при плавлении, когда сосуществуют твердая и жидкая фазы, некоторая часть кинетической энергии кластера переходит в потенциальную энергию. Кластер охлаждается, в то время как его полная энергия увеличивается. Суть этого явления состоит в том, что энергия в столь сложных системах не является экстенсивной величиной. Большое значение имеет взаимодействие между подсистемами кластера, и это взаимодействие нельзя игнорировать [69, 412, 416].

Первые экспериментальные измерения температуры плавления кластеров были выполнены [389] с помощью пропускающего электронного микроскопа. Метод основан на том, что в точке плавления наблюдается изменение дифракционной картины, обусловленное разупорядочением структуры кластеров. Наблюдалось умень-

шение температуры плавления кластеров с уменьшением их размера. Следует, однако, отметить, что для исследования кластеров небольшого размера метод дифракции электронов непригоден ввиду малой интенсивности линий и их уширения (см. раздел 3.2). Кроме того, этим методом невозможно измерить теплоту плавления кластеров, поскольку он чувствителен только к их структуре.

В работе [397] температура плавления кластеров свинца радиусом 100–500 Å определялась на основе измерений отражательной способности R указанных частиц, внедренных в прозрачную матрицу. Для данного материала отражательные способности твердой и жидкой фаз различны. Следовательно, измеряя зависимость отражательной способности от температуры, можно определить температуру фазового перехода. Для кластеров разного размера в области температур 390–460 К авторы работы [397] при увеличении температуры наблюдали скачок в зависимости $R(T)$. Анализ данных позволил определить температуры плавления кластеров. Установлено [397], что температура плавления частиц понижается с уменьшением их радиуса. Следует отметить, что на результаты этих измерений существенное влияние могло оказать поверхностное плавление кластеров.

Калориметрический метод измерения температуры плавления больших кластеров разработан в [398]. Исследовалось плавление частиц олова радиусом 50–500 Å (содержащих до 10^7 атомов). Частицы осаждались на поверхность из SiN тонкопленочного калориметра. Калориметрические измерения проводились посредством подачи электрического импульса на нагреватель, состоящий из тонкой пленки Ni. Этот импульс приводил к нагреву системы, включающей в себя нагреватель, SiN-мембрану и образец Sn. В реальном времени измерялись величины проходящего через систему тока и приложенного напряжения. Как только частицы олова начинали плавиться, сразу возникало резкое увеличение скорости потребления энергии. Последующий анализ изменения сопротивления нагревателя во времени позволял получать точные значения температуры системы, а также полной энергии, вложенной в систему. Установлено, что температура плавления кластеров резко падает (примерно от 220 °С до 150 °С) с уменьшением их среднего радиуса от 500 Å до 50 Å. Для объемного вещества $T_m = 232$ °С. Теплота плавления кластеров также сильно уменьшается — от 58,9 Дж г⁻¹ (для объемного вещества) до ≈ 16 Дж г⁻¹, т.е. примерно на 70 %.

Фазовый переход твердое тело–жидкость можно определить по структуре фрагментации кластеров [399]. Если диссоциирующие кластеры находятся в жидкой фазе, то магические числа не будут видны в структуре их фрагментации (поскольку стабильность кластеров зависит от структуры, а жидкость не имеет упорядоченной структуры). Напротив, если магические числа хорошо проявляются в структуре фрагментации, то это доказывает, что фрагментирующий кластер имеет твердую структуру. Диссоциация твердой частицы рассматривается здесь как аналог сублимации. Плавление кластеров наблюдалось также [400, 401] по изменению спектральных характеристик свободных комбинированных кластеров, состоящих из большой молекулы, внедренной в кластер инертного газа (см. также раздел 2.5). В разделах 4.7.2 и 4.7.3 мы рассмотрим недавно разработанные методы, в которых в качестве измерителей энергии используются сами кластеры, играющие роль "ультрачувствительных калориметров". В этих методах применяются два масс-спектрометра: один — для селек-

ции кластеров выбранного размера, а другой — для анализа фрагментации указанных кластеров.

4.7.2. Измерение калорической кривой по фотофрагментации кластеров. Наиболее прямым способом диагностики фазовых переходов в кластерах является наблюдение характерных особенностей в теплоемкости $c(T)$, которая определяется как частная производная от внутренней энергии по температуре:

$$c(T) = \frac{\partial E}{\partial T}. \quad (4.17)$$

Соотношение между температурой и энергией, $E = E(T)$, называется калорической кривой. Именно калорические кривые для селективированных по массе кластеров натрия были получены в работах [209, 276, 277, 402, 404, 405], посвященных исследованию термических свойств кластеров.

Основная идея эксперимента по измерению зависимости $E = E(T)$ состоит [209, 277, 402] в следующем (рис. 14а). Кластер, имеющий температуру T_1 , нагре-

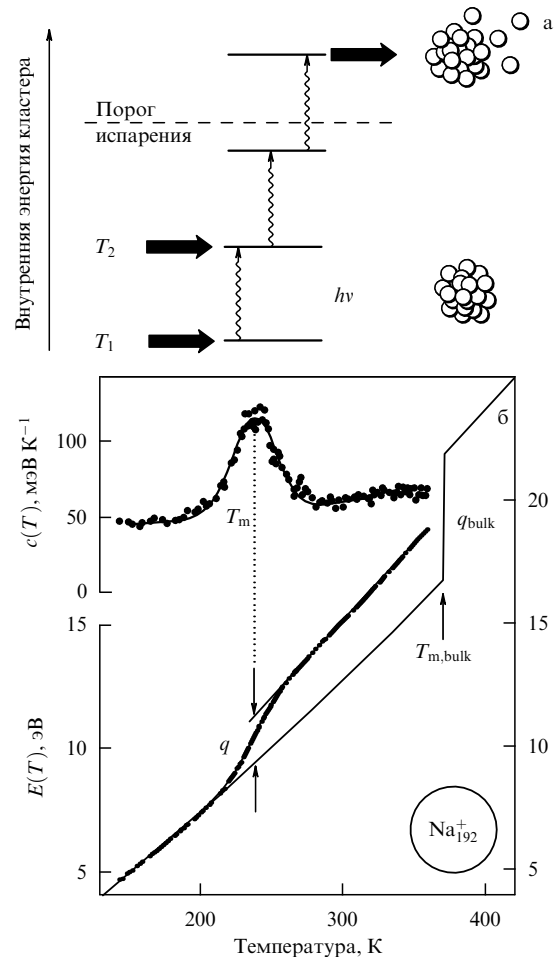


Рис. 14. (а) Схематическое представление идеи эксперимента по лазерному нагреву кластера. (б) Зависимости теплоемкости и теплоты плавления от температуры для положительно заряженных кластеров натрия, содержащих 192 атома. Темными кружками показаны результаты эксперимента. По максимуму зависимости $c(T)$ можно получить точку плавления кластера T_m , а по величине скачка на калорической кривой — скрытую теплоту плавления q . Сплошной линией показана калорическая кривая для объемного вещества (нормированная на 192 атома) [276].

вается до температуры T_2 за счет поглощения фотона с энергией $\delta E = h\nu$. Установившаяся температура кластера T_2 определяется по значению температуры кластерного источника, при которой нагретые теплом кластеры начинают показывать ту же самую картину фрагментации (тот же самый масс-спектр), что и кластеры, нагретые лазером.

Процесс измерения теплоемкости кластеров можно разделить на четыре ступени.

1. Приготовление селективированных по массе кластерных ионов с температурой T_1 в вакууме.

2. Облучение кластеров лазерными фотонами. Поглощенная энергия ($h\nu = 3,1 \text{ эВ} \approx 10^{-18} \text{ Дж}$) релаксирует и нагревает кластер до температуры T_2 , при которой кластер еще не эмитирует атомы во временной шкале эксперимента (примерно за 100 мкс). И только поглощение еще нескольких фотонов из того же лазерного импульса (двух, как показано на рис. 14а) приводит к увеличению температуры кластера до величины, при которой начинается испарение атомов из кластера.

3. Измерение распределения кластерных ионов по размерам после фрагментации с помощью второго масс-спектрометра. Указанное распределение очень чувствительно к внутренней энергии кластера.

4. Увеличение температуры кластеров до значения T_2 , при котором поглощение только двух лазерных фотонов приводит к тому же числу испаряющихся из кластера атомов. Таким образом, возрастание энергии на δE приводит к увеличению температуры на $\delta T = T_2 - T_1$. Для сравнительно небольших значений δT отношение $\delta E/\delta T$ равно теплоемкости $c(T)$. Точкой плавления кластера считается температура, при которой функция $c(T)$ принимает максимальное значение (рис. 14б).

Указанный метод был применен в работах [209, 277, 402, 404, 405] для детального исследования теплоемкости и температуры плавления кластерных ионов натрия. В частности, в работе [402] установлено, что для иона Na_{139}^+ температура плавления составляет $T_m = 267 \text{ К}$, в то время как для объемного вещества $T_m = 371 \text{ К}$. Ширина фазового перехода составляет 12,6 К. Скрытая теплота плавления кластера, равная 1,98 эВ, значительно меньше, чем скрытая теплота плавления объемного вещества (3,69 эВ).

4.7.3. Метод ионной калориметрии. Рассмотрим теперь недавно разработанный [407, 408] метод ионной калориметрии для измерения температуры и теплоты плавления кластеров. В основе метода лежит диссоциация кластерных ионов, индуцированная их многократными столкновениями с атомами инертного газа (гелия). Суть метода состоит в воспроизведении одинаковой степени диссоциации кластерных ионов (одинаковой внутренней энергии) посредством изменения их термической энергии (в результате нагрева в источнике) и энергии, полученной при столкновениях с атомами буферного газа. Измерения проводились для кластерных катионов алюминия с числом частиц $N = 49-63$ [407] и $N = 63-83$ [408]. Теплоемкость кластеров исследовалась в области температур $T = 150-1050 \text{ К}$.

Кластеры генерировались методом лазерного испарения жидкого металлического образца в атмосфере буферного газа (гелия). Образующиеся кластерные ионы попадали в расширительную камеру, где их температура могла варьироваться и стабилизироваться вследствие столкновений с буферным газом (см. раздел 4.2). Далее производилась селекция кластеров по массам с

помощью квадрупольного масс-спектрометра, после чего селективированные по массе кластерные ионы направлялись в столкновительную ячейку, содержащую гелий при давлении 1 торр. В этой ячейке происходили многократные столкновения кластеров с атомами гелия. Каждое столкновение приводило к трансформации небольшой доли поступательной энергии кластера во внутреннюю энергию. Если поступательная энергия кластерных ионов, попадающих в ячейку, была достаточно высокой, то некоторые из ионов нагревались до температуры, при которой происходила их диссоциация. Нераспавшиеся материнские ионы и образующиеся ионные фрагменты в результате последующих столкновений охлаждались до температуры гелия, вытягивались из ячейки слабым электрическим полем и затем направлялись во второй квадрупольный масс-спектрометр для анализа. По масс-спектру определялась доля диссоциировавших кластерных ионов.

С увеличением температуры требуется меньше энергии для диссоциации кластера вследствие возрастания его термической энергии. При достижении температурой значения $T_{c1} = T_m$ наблюдается резкое уменьшение необходимой для диссоциации кластера энергии из-за наличия скрытой теплоты плавления [407, 408]. В экспериментах измерялась величина поступательной энергии $E_{tr}^{(50\%)}$, при которой происходила диссоциация 50% ионов, в зависимости от температуры кластеров в камере расширения. Эта величина плавно уменьшалась с увеличением температуры кластеров, а при температуре плавления наблюдалось ее резкое падение. Производная от полученной зависимости $E_{tr}^{(50\%)}(T)$ по температуре с довольно хорошей точностью пропорциональна теплоемкости кластера. Описанным методом в работе [408] установлено, что теплота плавления кластеров примерно на 40% меньше теплоты плавления объемного вещества. Температура плавления кластеров сильно флуктуирует в зависимости от размера, и для большинства кластеров она значительно ниже температуры плавления объемного вещества. Например, для кластерного иона Al_{79}^+ $T_m = 586 \text{ К}$, в то время как температура плавления макроскопического вещества составляет 934 К. Ширина измеренного пика зависимости теплоемкости от температуры для кластерного иона Al_{79}^+ составила около 150 К [408]. Следовательно, в указанном кластере жидкая и твердая фазы существуют одновременно в довольно широкой (150 К) окрестности точки плавления.

Отметим в заключение, что данный метод подходит только для кластеров, которые диссоциируют в жидкой фазе. Если кластеры диссоциируют (сублимируют) в твердой фазе при $T < T_m$ (такое поведение показывают, например, кластеры олова), то этот метод непригоден для измерения их температуры плавления.

5. Стабилизация температуры кластеров за счет испарения

5.1. Связь между каноническими

и микроканоническими скоростями реакций

Методы генерации кластеров (см. [1-3, 12, 24, 26, 30, 54, 70]), как правило, редко позволяют получать большие кластеры, характеризующиеся определенной энергией или температурой. Одним из способов стабилизации температуры (внутренней энергии) кластеров является испарение. Для описания процесса испарения атомов (молекул) из кластеров обычно используется [354, 423-428] теория мономолекулярных реакций [429, 430], кото-

рая позволяет получить микроканонические или канонические константы скорости реакций. Существует два подхода для вычисления микроканонических констант $k(E)$ скоростей мономолекулярных реакций. Один из них учитывает свойства переходного состояния [431], а другой основан на микроскопической обратимости [432]. Третий подход, предложенный в работе [423], представляет собой сочетание двух указанных выше подходов. В этом подходе полагается, что существует следующая связь между микроканонической и канонической константами скорости:

$$k(E) = k(T) \left[\frac{\omega^*(E - E_0)}{\omega^*(E)} \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right) \right], \quad (5.1)$$

где $k(T)$ — каноническая константа скорости при той температуре, при которой система, претерпевающая фрагментацию, имеет среднюю энергию $\bar{E}(k_B T)$, равную конкретной энергии E , которая представляет интерес. В соотношении (5.1) члены в квадратных скобках описывают связь между каноническими и микроканоническими константами скорости: $\omega^*(E - E_0)$ и $\omega^*(E)$ — суммы по состояниям переходного комплекса при энергиях $E - E_0$ и E соответственно, E_0 — энергия активации при нулевой температуре. Соотношение (5.1) устанавливает связь между микроканонической и канонической константами скорости и позволяет получить первую по известной величине второй [423–428].

5.2. "Испарительный ансамбль".

Связь между температурой кластера и теплотой испарения

Для того чтобы охарактеризовать кластеры, получаемые в сопловых источниках, Гспанн предположил [226], что указанные кластеры интенсивно испаряются и что константа скорости испарения равна обратной величине промежутка времени между последовательными событиями процесса испарения. Если каждый кластер претерпел по крайней мере один акт испарения и если каждый последующий шаг требует большего времени, чем предыдущий, то такое предположение является оправданным. Гспанн предположил также [226], что выражение для константы k_{ev} скорости испарения имеет вид, аналогичный формуле Аррениуса:

$$k_{ev} = A \exp \left(- \frac{\Delta}{k_B T} \right), \quad (5.2)$$

где Δ — энергия (теплота) испарения. В предположении, что предэкспоненциальный фактор A является универсальной константой, соотношение (5.2) устанавливает связь между энергией Δ и температурой. Учитывая эту формальную связь, можно определить температуру испаряющихся кластеров. Полученные таким способом температуры хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. раздел 2.1).

Вместе с тем необходимо было описывать не только кластеры, образующиеся в сопловых источниках, но и получаемые методами распыления, лазерной абляции, фотовозбуждения и ионизации. Свойства этих небольших агрегатов (кластеров) также контролировались процессом испарения. В работах [423–428] рассмотренная выше процедура была значительно развита и усовершенствована. Для того чтобы моделировать эволюцию небольших систем, таких как кластеры, необходимы иные, более общие подходы [424]. (Отметим, что проведение исследований по эволюции кластеров мотивиро-

валось также необходимостью получения детальной информации о структуре кластеров.) Именно таким подходом является предложенная в работе [423] модель "испарительного ансамбля" (evaporative ensemble). Ниже мы определим такой ансамбль и сформулируем его свойства.

Рассмотрение кластерной температуры в работах Клотса основано на теории мономолекулярных реакций [429, 430]. Как известно, скорости мономолекулярных реакций сильно зависят от температуры. Характер этой зависимости позволяет использовать ее для определения энергии активации, которая обычно интерпретируется как минимальное количество энергии, которое должно локализоваться на координате реакции. В случае кластеров процессы диссоциации (испарения) рассматриваются с привлечением для описания системы энергии вместо температуры. В частности, предполагается, что энергия E рассматриваемой среды не слишком велика по сравнению с минимальной энергией E_0 , которая должна быть запасена, чтобы реакция могла осуществиться. При этих условиях понятие "температура" применяется более обоснованно. Далее, независимо от того, какой подход используется для описания процесса испарения, всегда должно предполагаться, что указанное событие является мономолекулярной реакцией в целом рассматриваемой среды [428].

Точные вычисления констант скоростей испарения выполнены в работах [424, 427]. Эти вычисления основываются на определении температурных (канонических) констант скорости, по которым затем находятся микроканонические константы скорости. Мы не будем здесь рассматривать процедуру получения микроканонических констант скоростей испарения кластеров, а лишь приведем основной результат, имеющий непосредственное отношение к рассматриваемой в данном обзоре проблеме. Этот результат состоит в том, что температуру испаряющегося агрегата (кластера) можно оценить из следующего соотношения:

$$\frac{RT_{cl}}{\Delta E} = \text{const}, \quad (5.3)$$

где R — газовая постоянная, ΔE — молярная энергия парообразования. "Константа" в правой части соотношения (5.3) в грубом приближении не зависит от материала кластера и является очень медленно убывающей функцией времени (поскольку кластер охлаждается). Так, при временной шкале в несколько десятков микросекунд вычисления дают для константы типичную величину $\approx 4 \times 10^{-2}$ [427].

Соотношение (5.3) можно представить также в виде [428]

$$\frac{\Delta}{k_B T_{cl}} \approx \gamma(k), \quad (5.4)$$

где Δ — энергия испарения (парообразования) на частицу. В соотношении (5.4) параметр $\gamma(k)$, равный обратной величине константы в соотношении (5.3), называется параметром Гспанна. Как сказано выше, $\gamma(k)$ почти не зависит от размера и материала кластера. Параметр Гспанна слабо зависит от времени и для типичной временной шкалы в несколько десятков микросекунд равняется примерно 25. Отметим, однако, что проведенный недавно в работе [433] детальный анализ показывает, что величина параметра Гспанна может отличаться от указанного выше значения примерно в 1,5 раза (как в большую, так и меньшую сторону) в

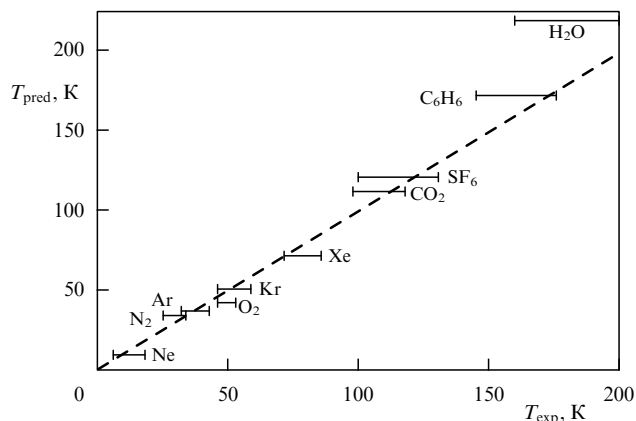


Рис. 15. Сравнение измеренных в работах [434–436] и предсказанных на основе соотношения (5.4) (штриховая линия) температур испаряющихся кластеров [428].

зависимости от размера и плотности состояний кластера, а также реализуемой кинетической энергии при испарении кластера.

Важность приведенных соотношений состоит в том, что с их помощью можно предсказать температуру больших кластеров, например, исследуемых посредством дифракционного метода. Термодинамические данные, входящие в соотношения (5.3) и (5.4), можно взять из стандартных источников (например, [371]).

На рисунке 15 показано сравнение предсказанных в работах [427, 428] температур кластеров с экспериментальными результатами, полученными из измерений температуры больших ван-дер-ваальсовых кластеров в работах [434–436] методом дифракции электронов. Штриховая прямая на рисунке имеет единичный наклон, и она вовсе не является наилучшей подгонкой к экспериментальным данным. Из рисунка видно, что предсказанные результаты довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Отметим, что в работах [427, 428] был предложен также дополнительный метод измерения температуры небольших кластеров. По мнению автора этих работ, средняя кинетическая энергия, с которой атом или молекула покидает поверхность кластера, может являться мерой температуры переходного состояния. Если процесс фрагментации кластера описывается моделью твердой сферы, то эта связь устанавливается соотношением

$$\bar{\epsilon}^* = k_B T_{\text{cl}}^*, \quad (5.5)$$

где T_{cl}^* — температура переходного состояния агрегата. Следует, однако, отметить, что измеренная таким образом температура (в случае небольших кластеров) будет меньше температуры фрагментирующегося материнского кластера, поскольку часть энергии кластера идет на испарение мономера [427, 428]. Указанный метод измерения температуры кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов довольно часто используется в экспериментах по возбуждению кластеров лазерным излучением [437] или при столкновении их с поверхностью [70], а также в модельных расчетах [438].

Соотношения (5.3) и (5.4) являются общими, и они применимы для оценки температуры кластеров во многих случаях их получения (расширение газа в сопловых источниках, распыление, лазерная абляция). Эти соотношения справедливы также для метастабильных класте-

ров [424]. Необходимым условием получения и применения соотношений (5.3) и (5.4) является только то, чтобы происходило испарение, по крайней мере, хотя бы одного атома (молекулы) из кластера. Именно это условие, т.е. наличие хотя бы одного акта испарения, является основным для возможности существования "испарительного ансамбля". Однако это условие реализуется не всегда. Например, при сверхзвуковом расширении газа в сопловых источниках, когда конденсирующийся газ разбавляется в неконденсирующемся газе, часто получают кластеры с очень низкой температурой ($T_{\text{cl}} \leq 1-5 \text{ K}$). В этом случае кинетикой испарения устанавливается только верхняя граница области получаемых температур.

5.3. Некоторые замечания

Сделаем некоторые замечания относительно испарительного ансамбля и температуры испаряющихся кластеров [423–428].

1. При выведении микроканонической константы скорости в испарительном ансамбле предполагается [423], что в процессе испарения происходит потеря мономеров. Однако в ряде случаев, например в случае кластеров углерода, может доминировать процесс потери нескольких атомов [218, 439–442]. Тогда требуется переопределение мономерной единицы и обобщение теории.

2. При больших временах с процессом испарения конкурирует процесс эмиссии излучения в ИК-области [225]. Этот канал релаксации энергии также необходимо учитывать.

3. Основная концепция микроканонической константы скорости $k(E)$ предполагает равновесное распределение энергии в системе, которая претерпевает процесс диссоциации (фрагментации). Однако это выполняется не всегда. Так, например, высокочастотные молекулярные колебания в молекулярных кластерах в течение довольно длительного времени (до нескольких микросекунд) могут не приходиться в равновесие с ван-дер-ваальсовыми колебаниями [443]. Тогда определяемая формулой (5.5) температура имеет отношение только к низкочастотным ван-дер-ваальсовым модам.

4. При выводе соотношения (5.3) предполагалось, что энергия испарения является очень слабо изменяющейся и монотонной функцией размера кластера. Однако при наличии "магических" кластеров необходимо учитывать то, что они имеют более высокую энергию испарения [424, 426, 428].

Испарительный ансамбль нельзя охарактеризовать одной фиксированной температурой, поскольку в процессе испарения температура агрегатов уменьшается. Для достаточно больших кластеров ($N \geq 10^3$), обладающих сравнительно большой теплоемкостью, это не столь критично. Однако для небольших кластеров ($N \leq 10$) понятие "температура" должно приниматься лишь для обозначения энергии, в частности, высокоэнергетического крыла ансамбля кластеров, из которых именно и происходит испарение атомов (молекул).

В заключение этого раздела отметим, что концепция испарительного ансамбля позволяет определять скорости испарения как нейтральных, так и заряженных кластеров [331, 356, 423, 424, 444]. В работе [423] вычислены константы скорости испарения нейтральных и ионных кластеров воды ($N = 10$ и $N = 100$) как функции температуры в области 170–250 К. Установлено, что константы скорости очень сильно зависят от температуры, особенно вблизи предельной температуры ($T_{\text{cl}} \leq 190 \text{ K}$), где для

кластеров небольшого размера ($N = 10$) константы скорости становятся исчезающе малыми ($\leq 10^5 \text{ с}^{-1}$). Показано, что скорости испарения небольших ионных кластеров воды ($N = 10$) примерно на два порядка меньше скоростей испарения нейтральных кластеров. В то же время при числе молекул в кластере $N = 100$ скорости испарения нейтральных и заряженных кластеров различаются менее чем на 25 %. Это обусловлено тем, что с уменьшением размера кластерного иона процесс испарения становится все более эндотермическим [423] вследствие увеличения энергии связи молекул в кластере.

6. Возбуждение кластеров при столкновении с твердой поверхностью

6.1. Общие замечания

Эффективным способом быстрого и сильного возбуждения кластеров является столкновение ускоренных пучков кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью (см., например, работы [43, 70] и приведенные в них ссылки). При столкновении больших ($N \geq 10^2 - 10^6$) высокоэнергетических (энергия столкновения на частицу $E_{\text{col}} \geq 10 - 10^3 \text{ эВ}$) кластеров с твердой поверхностью на короткое время ($\leq 50 - 500 \text{ фс}$) образуется среда, которая характеризуется чрезвычайно высокими значениями температуры ($\geq 10^4 - 10^5 \text{ К}$), плотности (примерно в 4–5 раз превышающей плотность твердого тела) и давления ($\geq 1 - 10 \text{ Мбар}$). Скорость нагрева кластера достигает $10^{15} - 10^{16} \text{ К с}^{-1}$. В этих экстремальных условиях в кластере, а также в зоне столкновения индуцируются физико-химические процессы, которые не могут происходить в равновесных тепловых условиях (ионизация, эмиссия света и заряженных частиц, фрагментация, разрыв и образование химических связей, генерация микроударной волны, синтез ядер, бомбардировка поверхности). Эти процессы возникают в результате сильного возбуждения кластеров при столкновении с поверхностью. На характеристики указанных процессов существенно влияют скорость, размер и состав кластеров, а также материал и температура поверхности [70].

При столкновении высокоэнергетических кластеров с поверхностью реализуется такая ситуация, при которой на небольшой участок поверхности практически одновременно падает большое количество атомов. В результате этого в зоне столкновения 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 значения плотности мощности ($\geq 10^{16} \text{ Вт см}^{-2}$). В случае столкновения кластера с поверхностью, как и в случае столкновения многоатомного иона, происходит наложение во времени процессов, которые возникают при столкновении единичного атомарного иона с поверхностью. При этом могут проявляться кооперативные, а также когерентные во времени и пространстве эффекты. Вследствие этих эффектов скорости и выходы процессов, происходящих при столкновении кластеров с поверхностью, могут сильно отличаться от таковых в случае столкновения единичных атомных ионов. В разделах 6.2–6.4 мы кратко рассмотрим характер и механизмы возбуждения (сильного нагрева) кластеров при столкновении с поверхностью, достигаемые в кластерах температуры, процессы передачи энергии при столкновении, а также значение и следствия указанных выше процессов.

Довольно подробно эти процессы рассмотрены в недавнем обзоре [70].

6.2. Передача энергии при столкновении кластеров с поверхностью

Важным для описания столкновения высокоэнергетических кластеров или кластерных ионов с поверхностью является вопрос о величине энергии, которая передается от кластера поверхности и от которой зависит внутренняя температура рассеянного от поверхности кластера. Величину этой энергии можно определить, например, измеряя энергию отдачи рассеянных от поверхности неразрушенных кластерных ионов [43].

В работе [43] контроль энергии столкновения кластеров с поверхностью осуществлялся посредством вариации потенциала мишени. Если потенциал U_{target} , приложенный к мишени, больше кинетической энергии падающих ионов, то ионы упруго отражаются, не соприкасаясь с поверхностью. Для того 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 энергией падающих ионов E_i и потенциалом мишени U_{target} :

$$E_{\text{col}} = E_i - eU_{\text{target}}, \quad (6.1)$$

где e — элементарный заряд. Отрицательные энергии столкновений означают отражение. Энергия отдачи E_{rec} определяется разностью между средней кинетической энергией рассеянных ионов E_s и потенциалом U_{target} :

$$E_{\text{rec}} = E_s - eU_{\text{target}}. \quad (6.2)$$

На рисунке 16 приведены результаты исследований [43] коэффициента упругости ε столкновения, который определяется как отношение энергии отдачи E_{rec} к энергии столкновения E_{col} ($\varepsilon = E_{\text{rec}}/E_{\text{col}}$), для протонированных кластеров аммиака $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$ ($N = 1, 2, 4, 5, 7$) в зависимости от энергии столкновения. Видно, что при малых энергиях столкновения ($< 2,5 \text{ эВ}$ на молекулу) кластерные ионы, рассеянные от поверхности мишени, теряют значительную часть ($\geq 60 - 70 \%$) кинетической энергии, в то время как при больших энергиях столкновения теряется лишь небольшая доля ($20 - 30 \%$) кинети-

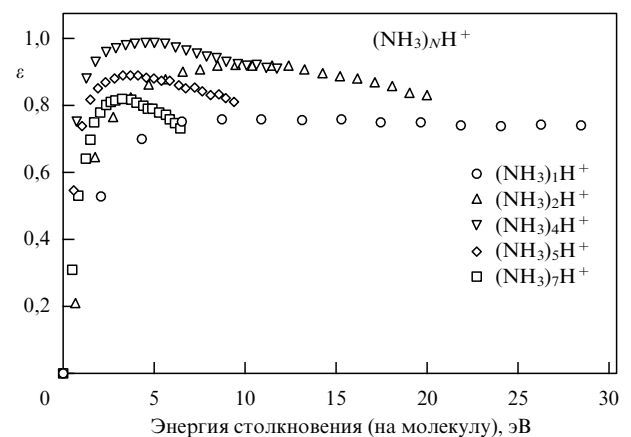


Рис. 16. Коэффициент упругости столкновения $\varepsilon = E_{\text{rec}}/E_{\text{col}}$ для протонированных кластерных ионов аммиака $(\text{NH}_3)_N\text{H}^+$ в зависимости от энергии столкновения [43].

ческой энергии кластера. Следовательно, при высоких значениях E_{col} упругость столкновения кластер–поверхность довольно высока. Обычно около 75 % кинетической энергии столкновения остается в рассеянных исходных кластерных ионах. Для случая очень твердой поверхности алмаза этот результат не является неожиданным и согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики [136, 137, 153]. Таким образом, температура рассеянного от поверхности кластера определяется энергией столкновения кластера с поверхностью.

6.3. Формирование микроударной волны в кластерах

При столкновении кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью при сверхзвуковых и гиперзвуковых скоростях внутри кластера, а также в зоне столкновения формируется микроударная волна. Это продемонстрировано в работах [445, 446] с помощью метода компьютерного моделирования молекулярной динамики (см. также [135]). В работе [445] этот процесс исследовался с кластерами криптона Kr_N ($N = 8 - 512$), сталкивающимися с поверхностью платины при скоростях и кинетической энергии соответственно $v = 5 \times 10^4 - 10^7 \text{ см с}^{-1}$ и $E_{\text{kin}}^0 = 10 - 10^6 \text{ эВ}$. В работе [446] с поверхностью платины сталкивались кластеры аргона Ar_N ($N = 55 - 555$) при скоростях $v = 10^5 - 10^6 \text{ см с}^{-1}$. В работе [445] взаимодействие описывалось потенциалом Леннарда–Джонса, а в [446] расчеты проводились с потенциалами взаимодействия двух типов — потенциалом Леннарда–Джонса и потенциалом с формой $\exp(-6)$ (см. также [70]). Скорость столкновения не превышала величины $v = 10 \text{ км с}^{-1}$, для того чтобы исключить необходимость учета эффектов, связанных с электронным возбуждением кластеров, и ограничиться рассмотрением процессов в основном электронном состоянии. При такой скорости кинетическая энергия на частицу составляла $E_{\text{kin}}/N < 26 \text{ эВ}$.

6.3.1. Процесс набора энергии при столкновении кластеров с поверхностью.

В работах [445, 446] была изучена эволюция потенциальной энергии кластера E_p , температуры T_{cl} и энергии взаимодействия кластер–поверхность (ЭВКП) (рис. 17). Отметим наиболее характерные черты эволюции этих параметров [445, 446]. Установлено, что для двух используемых потенциалов характер зависимости указанных выше величин от времени различается менее чем на 20 %. В момент столкновения τ_0 величины E_p , T_{cl} и ЭВКП начинают возрастать. Максимумы E_p и ЭВКП практически совпадают. Температура T_{cl} , достигнув максимального значения, выходит на насыщение. Время τ нахождения кластера вблизи поверхности определяется шириной кривой E_p , которая довольно близка к ширине кривой ЭВКП. Время τ_{max} , соответствующее максимальному значению E_p , определяет время τ_{CEA} , в течение которого энергия приобретает кластером (cluster energy acquisition time), $\tau_{\text{CEA}} = \tau_{\text{max}} - \tau_0$.

6.3.2. Формирование и распространение микроударной волны.

Возбужденный при столкновении с поверхностью кластер представляет собой систему малого размера, находящуюся при экстремальных значениях температуры и давления. При этом достигаются очень высокие температуры кластеров. Например, при скорости кластеров Ar_N ($N = 555$) $v \approx 10 \text{ км с}^{-1}$ ($E_{\text{kin}}/N = 21 \text{ эВ}$) в моменты времени, соответствующие максимуму потенциальной энергии кластера, температура кластеров составляет $T_{\text{cl}} = 1,2 \times 10^5 \text{ К}$ (рис. 18). Температура T_{cl}

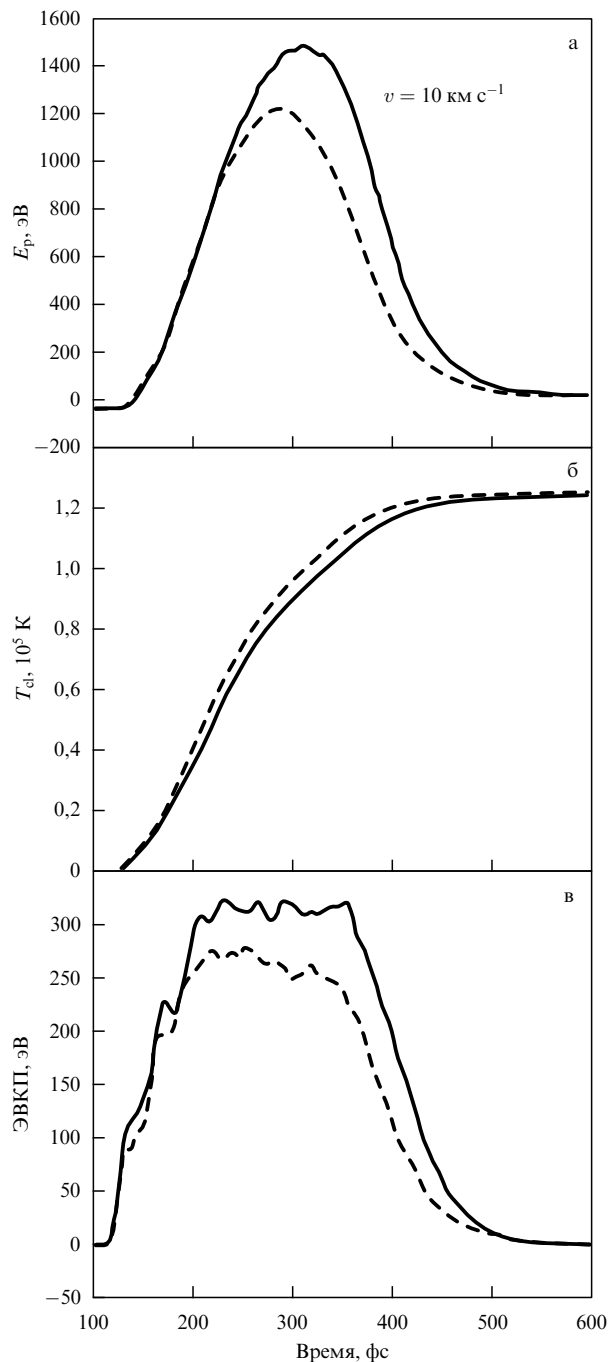


Рис. 17. Временная эволюция (а) потенциальной энергии кластера (ПЭК), (б) температуры кластера (T_{cl}) и (в) энергии взаимодействия кластер–поверхность (ЭВКП) в случае столкновения кластера Ar_{555} с поверхностью платины при скорости 10 км с^{-1} для двух модельных потенциалов: $\exp(-6)$ (сплошная кривая) и Леннарда–Джонса (штриховая кривая) [446].

возрастает линейно с увеличением E_{kin} , удовлетворяя соотношению $T_{\text{cl}} = \alpha(E_{\text{kin}}/N)$, где $\alpha = (5 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ эВ}^{-1} \text{ К}$; параметр α не зависит от размера кластера для значений $E_{\text{kin}}/N = 0,2 - 22 \text{ эВ}$.

Для того чтобы изучить распространение микроударной волны внутри кластера, авторы работ [445, 446] рассматривали кластер как состоящий из множества пространственных слоев, по аналогии с исследованием сплошных сред [447]. В моменты времени, предшествующие моменту столкновения кластера с поверхностью

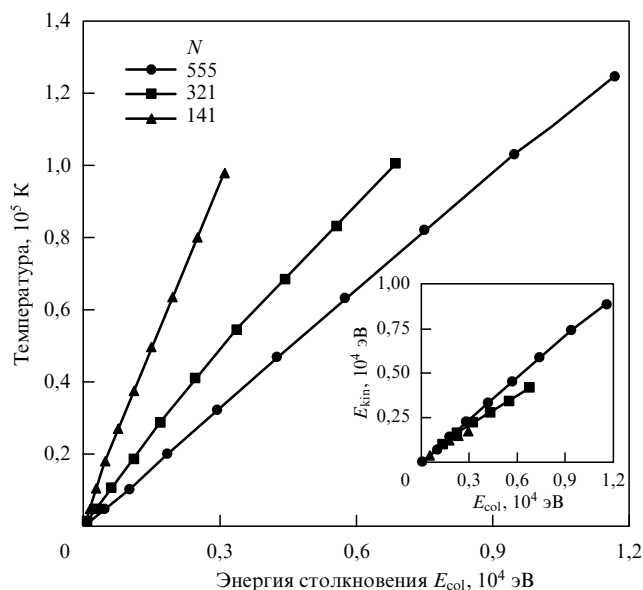


Рис. 18. Максимальная температура кластеров Ar_N ($N = 141, 321, 555$), сталкивающихся с поверхностью Pt, в зависимости от энергии столкновения. На вставке показаны максимальные кинетические энергии кластеров [446].

($t < 0$), энергия однородно распределена внутри кластера. Установлено (см. также [70]), что после столкновения область с высокой энергией распространяется на внешние слои кластера, демонстрируя тем самым распространение микроударной волны внутри кластера в момент его сжатия в процессе столкновения. В моменты времени, предшествующие времени достижения максимума E_p (например, вплоть до $t \sim 200$ фс для Ar_{555} при скорости столкновения $v = 10$ км с^{-1}), ударная волна сжатия распространяется в сторону кластера, представляя собой одиночную волну. В дальнейшем на первичную волну накладывается вторичная волна, которая зарождается около поверхности Pt и распространяется от нее. В последующие моменты первичная и вторичная волны локально расходятся. Затем генерируются третичная волна и волны более высокого порядка вследствие столкновения с поверхностью соответствующих волн более низкого порядка. Распространение и отражение ударных волн высокого порядка приводит к разрушению кластера.

Скорость u_s ударной волны в кластерах линейно зависит от скорости v столкновения кластера с поверхностью [446]: $u_s = \eta v$. Параметр η зависит от размера кластера. Анализ полученных авторами [446] результатов позволил заключить, что в случае сравнительно больших кластеров (а именно $N \geq 321$) выполняется соотношение $u_s/v = 1 \pm 0,15$, т.е. скорость распространения микроударной волны внутри кластера примерно равна скорости столкновения кластера с поверхностью.

6.4. Другие процессы в кластерах при их столкновении с поверхностью

В экстремальных условиях чрезвычайно высокой температуры, плотности и давления, которые реализуются при столкновении высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью, происходят также другие физико-химические процессы, а именно: ионизация атомов и молекул [448–456], эмиссия электронов [457–474], фрагментация кластеров [136, 137, 475–492], разрыв и образование химических связей [127–146],

иницирование реакций с высокими энергетическими барьерами [138–146], синтез ядер [119–126], излучение света [493], образование пленок [7, 147–175], формирование наноструктур со специфическими свойствами [159–177], бомбардировка поверхности [178–196]. Все эти процессы довольно подробно рассмотрены в недавнем обзоре [70]. Указанные процессы имеют важное фундаментальное и практическое значение. Исследование экстремальных процессов в кластерах дает информацию о гомогенных и гетерогенных процессах вложения и распределения энергии, которые имеют место в ультракороткой временной шкале молекулярного движения.

Благодаря ультрабыстрому перераспределению энергии внутри кластерных ионов при столкновении с поверхностью можно приготовить "супергорячие" кластеры с энергией, достаточной для разрыва почти всех межмолекулярных связей. Метод столкновения высокоэнергетических кластеров с твердой поверхностью дает возможность реализовать новый энергетический режим, позволяющий вкладывать энергию порядка 1–50 эВ на одну молекулу за время 10–100 фс. Это открывает возможность индуцировать в кластерах реакции с высоким энергетическим барьером, даже такие, например, как реакция горения воздуха [139, 141, 142]. Поэтому можно утверждать, что индуцированные столкновениями кластеров с поверхностью химические реакции могут представлять собой новый и довольно общий механизм фемтосекундной химии.

Взаимодействие нейтральных и ионных кластерных пучков с поверхностью используется в микро- и нанотехнологии. В исследованиях по взаимодействию кластерных пучков металлов и полупроводников с твердой поверхностью установлено [41, 54, 70], что с помощью таких пучков можно обрабатывать поверхности, получать тонкие пленки и создавать совершенно новые материалы.

Металлические кластеры, формирующиеся при расширении чистого пара, представляют собой жидкие горячие капельки. Поэтому при осаждении высокоэнергетических кластерных пучков на поверхность формируются очень качественные пленки (см., например, [7, 54, 68, 70, 295], а также раздел 2.6). Текучестью капельки можно объяснить наблюдаемую высокую мобильность кластера на поверхности, а тепло, приносимое кластером, обеспечивает эффективный и в то же время локально ограниченный отжиг. Более того, метод осаждения низкоэнергетических кластерных пучков [162–175] позволяет получать тонкие пленки с внедренными твердыми кластерами, представляющие собой "материалы, собранные из кластеров" [170–173]. Получаемые с помощью кластерных пучков наноструктуры, тонкие пленки и кластерные материалы характеризуются специфическими свойствами и структурой, весьма важными для современной технологии.

7. Сильный нагрев кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами

Наиболее эффективным способом "мгновенного" и сильного нагрева кластеров является их возбуждение сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами [52–57, 85–111, 494, 495]. Такие эксперименты стали возможными благодаря развитию сверхмощных лазерных систем с ультракороткими импульсами [496, 497]. Возбуждение кластеров ультракороткими лазерными импульсами ИК-диапазона ($\lambda \approx 800$ нм) довольно хорошо изучено (см., например, работы [52–57]). Здесь

мы лишь кратко упомянем об основных происходящих при этом процессах и достигаемых кластерных температурах и несколько более подробно рассмотрим особенности возбуждения кластеров вакуумным УФ-излучением лазеров на свободных электронах.

Отметим, что при возбуждении кластеров фемтосекундными лазерными импульсами образуется сильнонеравновесная плазма. Поэтому температура может быть введена только для отдельных компонент плазмы на отдельных стадиях ее эволюции. Вместе с тем рассмотрение возбуждения кластеров ультракороткими лазерными импульсами нам представляется весьма полезным, поскольку оно позволит составить более полное представление о методах сильного нагрева кластеров.

При облучении больших кластеров, содержащих несколько тысяч атомов или молекул, интенсивным ультракоротким лазерным импульсом образуется сильно возбужденная материя [52–54]. В результате быстрого возбуждения кластера в условиях отсутствия отвода тепла удается достичь очень большого нагрева электронной подсистемы кластера (до нескольких килоэлектронвольт). При этом атомарные ионы в начальный момент воздействия лазерного импульса практически не нагреваются. После быстрой начальной многократной ионизации в течение времени воздействия основной части лазерного импульса вещество кластерного иона представляет собой идеальную плазму, состоящую из электронов и многозарядных атомарных ионов. Во время возбуждения лазерным импульсом и после него в таком сильно возбужденном кластере развивается целый ряд неравновесных экстремальных процессов [52–57], таких как внутренняя и внешняя фотоионизация кластера, кулоновский и гидродинамический взрывы, генерация высоких гармоник и рентгеновского излучения, синтез ядер и генерация нейтронов.

7.1. Ионизация кластеров

Типичные потоки лазерной энергии в экспериментах по возбуждению кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами (см., например [52–57, 495]) составляют $10^{16}–10^{20}$ Вт см⁻² 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⁻¹). Поэтому лазерный импульс способен ионизовать атомы кластеров в результате надбарьерного перехода электронов. Более того, это относится и к образовавшимся ионам. При возбуждении лазерным импульсом в кластере происходит несколько последовательных процессов [52, 53], а именно: 1) внутренняя ионизация атомов кластера, в результате которой формируется наноплазма, 2) нагрев квазисвободных электронов внутри кластера, 3) внешняя ионизация кластера в результате эмиссии электронов из высокоионизованного кластера, 4) полная фрагментация кластера вследствие кулоновского и (или) гидродинамического взрыва. Поэтому полное количество поглощенной энергии сильно зависит от скорости внутренней ионизации, поскольку именно скорость внутренней ионизации определяет плотность плазмы, а следовательно, и скорость нагрева плазмы.

Таким образом, при взаимодействии с лазерным импульсом кластеры превращаются в систему многозарядных ионов и свободных электронов [52–54]. Часть электронов покидает кластер, и он заряжается положительно, а другая часть электронов удерживается самосогласованным полем кластера. Образующаяся система

из многозарядных ионов и электронов является неустойчивой и распадается в результате разлета ионов. Характерное время ее распада выражается в виде [55]

$$\tau_{\text{exp}} \sim r_0 \left(\frac{m_i}{Zk_B T_e} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{n_e} \right)^{1/3}, \quad (7.1)$$

где r_0 — начальный радиус кластера, Z — заряд кластерного иона, T_e — электронная температура кластера, m_i — масса иона, n_0 и n_e — начальная и текущая концентрации электронов. 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 [52–54]. Рассматриваемый характер взаимодействия кластерного пучка с мощным и коротким лазерным импульсом позволяет вложить в электронную подсистему большую удельную энергию, достигающую 1–10 кэВ на электрон. Тем самым процесс поглощения кластерным пучком энергии лазерного импульса приводит к образованию специфической горячей плазмы [52–54].

7.2. Кулоновский и гидродинамический взрывы

Формирование однородной кластерной плазмы, синтез ядер и генерация нейтронов происходят после взрыва (расширения) кластеров. Рассмотрим механизмы взрыва [55, 91, 498, 499]. Существуют две силы, действующие на кластер и вызывающие его расширение в течение времени действия возбуждающего импульса и после него. Одна из сил обусловлена давлением горячих электронов. Горячие электроны расширяются и выталкивают холодные и тяжелые ионы наружу. Характерная скорость этого расширения равна скорости звука в плазме:

$$v_{\text{exp}} \sim \left(\frac{Zk_B T_e}{m_i} \right)^{1/2}. \quad (7.2)$$

Другая сила, действующая на кластер, обусловлена образованием на нем электрического заряда. Под действием лазерного поля происходит быстрая ионизация кластерных атомов. Причем образующиеся внутри кластера электроны и ионы 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 [52–57].

Электронное давление дается выражением

$$p_e = n_e k_B T_e, \quad (7.3)$$

где n_e — концентрация электронов. Следовательно, скорость уменьшения температуры кластера вследствие расширения будет определяться [55, 91] соотношением

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial t} \right|_{\text{exp}} = -2 \frac{T_e}{r} \frac{\partial r}{\partial t}, \quad (7.4)$$

где r — радиус кластера.

Чтобы оценить силу, ответственную за расширение кластера, обусловленное накопленным зарядом, кластерную плазменную сферу рассматривают [55] как идеальный проводник и принимают, что накопленный заряд Q_e сосредоточен на поверхности кластера. Запасенная энергия сферического "конденсатора" выражается

в виде

$$E_{Q_e} = \frac{Q^2 e^2}{2r^2}, \quad (7.5)$$

откуда следует, что сила, действующая на единицу площади поверхности, равна

$$p_{\text{Coul}} = \frac{Q^2 e^2}{8\pi r^4}. \quad (7.6)$$

Ввиду наличия зависимости p_{Coul} от $1/r^4$ кулоновская сила является доминирующей в случае небольших кластеров. Однако по мере расширения кластера доминирующей становится гидродинамическая сила, поскольку гидродинамическое давление пропорционально $1/r^3$ (за счет n_e).

Следует отметить, что независимо от механизма взрыва расширение кластера происходит довольно быстро после того, как он сильно нагрелся [55]. Например, кластер дейтерия размером 100 Å при электронной температуре 1 кэВ расширится вследствие кулоновского взрыва в два раза за время ≤ 20 фс. Анализ показывает [55, 91], что большие кластеры расширяются медленнее, чем маленькие. В связи с этим большие кластеры являются в общем случае предпочтительными для лазерного возбуждения, поскольку в дальнейшем они не распадаются во время нагрева лазерным импульсом и поэтому могут поглотить больше энергии из импульса. Расширение влияет на динамику кластера за счет понижения электронной температуры согласно соотношению (7.4). Однако следует рассматривать также другой механизм охлаждения электронов. Этот механизм связан с переходом энергии от термически горячих электронов к холодным ионам в процессе столкновительной термализации [52–56].

7.3. Генерация рентгеновского излучения и нейтронов

Возбуждение кластеров мощными ультракороткими лазерными импульсами используется для создания эффективного и компактного источника рентгеновского излучения [92–103, 495, 500–503]. Неоднородная горячая плазма, которая образуется в результате поглощения кластерами лазерного излучения, состоит из многозарядных ионов и захваченных ими электронов [52–57]. В результате последующей эволюции плазмы образуются возбужденные многозарядные ионы и другие возбужденные состояния, что приводит к испусканию коротковолновых фотонов. Отметим, что способность испускать коротковолновое излучение свойственна любой горячей плазме [54]. Рассматриваемая плазма обеспечивает высокую эффективность преобразования энергии лазерного импульса в энергию рентгеновского излучения — от одного до нескольких процентов [52–57, 495].

Подобным образом развиваются процессы в рассматриваемой плазме и в случае, когда она используется в качестве источника нейтронов [54–57, 104–111]. В этом случае пучок кластеров дейтерия облучается лазерным импульсом. Благодаря высокому электрическому потенциалу плазмы, образующейся на каждом кластере, при разлете этой плазмы под действием самосогласованного поля кластеров образуются энергичные ионы. Энергия таких ионов достигает нескольких десятков килоэлектронвольт. Столкновение энергичных ионов дейтерия на следующей стадии развития плазмы, на которой после разлета кластеров она становится однородной, может привести к термоядерной реакции с участием этих ионов. Такая схема не позволяет построить термоядерный

реактор, поскольку критерий Лаусона для параметров рассматриваемой плазмы оказывается на четыре-пять порядков ниже порогового значения этого критерия для самоподдерживаемой термоядерной реакции. Тем не менее при использовании пучка кластеров дейтерия или содержащих дейтерий молекул эта схема позволяет создать источник нейтронов [54, 57, 104–111].

Впервые высокоэнергетические ионы для получения нейтронов DD-синтеза были использованы в работе [104]. В экспериментах большие кластеры дейтерия формировались в газодинамической струе при истечении газа из сопла. Высокоинтенсивный ($\geq 10^{16}$ Вт см⁻²) ультракороткий (35 пс) лазерный импульс с энергией в импульсе 120 мДж (частота повторения импульсов 10 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 формировался плазменный шнур диаметром, примерно равным диаметру лазерного пятна в фокусе (около 200 мкм), и длиной, примерно равной ширине струи кластеров дейтерия (≈ 2 мм). Быстрые ионы дейтерия, которые вылетают из взрывающихся кластеров, могут затем сталкиваться с ионами, вылетающими из других кластеров в плазме. При достаточно высокой энергии ионов (не менее нескольких килоэлектронвольт) с большой вероятностью начинают происходить реакции DD-синтеза. Хорошим индикатором этого процесса является один из каналов реакции DD-синтеза: $D + D \rightarrow He^3 + n$, в которой образуются нейтроны с энергией 2,45 МэВ.

Энергия нейтронов определялась на основе времяпролетных измерений. Установлено, что время пролета нейтронов составляет 46 нс м⁻¹, что соответствует энергии нейтронов 2,45 МэВ. Выход составил около 1×10^4 нейтронов за импульс [104, 105]. 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 [104]).

С помощью времяпролетных измерений авторы работ [104, 105] определили также длительность вспышки в источнике (около 500 пс), а также разброс нейтронов по энергии (примерно 10%) (рис. 19). Полученная из уширения спектров температура плазмы составила около 8 кэВ, что хорошо согласуется с результатами времяпролетных измерений в случае ионов дейтерия. Таким образом, в работах [104, 105] установлено, что сравнительно высокие выходы нейтронов можно получить в реакциях синтеза, индуцированных при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с кластерами дейтерия.

Следует отметить, что генерация нейтронов при возбуждении кластеров мощными ультракороткими лазерными импульсами исследуется в последнее время очень интенсивно (см., например, работы [57, 104–111] и приведенные там ссылки). Есть основания полагать, что сочетание кластерных пучков с интенсивными ультракороткими лазерными импульсами позволит создать компактные источники рентгеновского излучения и нейтронов.

7.4. Особенности возбуждения кластеров вакуумным ультрафиолетовым излучением

7.4.1. Результаты наблюдений. Недавно начались исследования по возбуждению кластеров УФ-излучением лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) [504–509]. Отметим, что сейчас осуществляются два крупномасш-

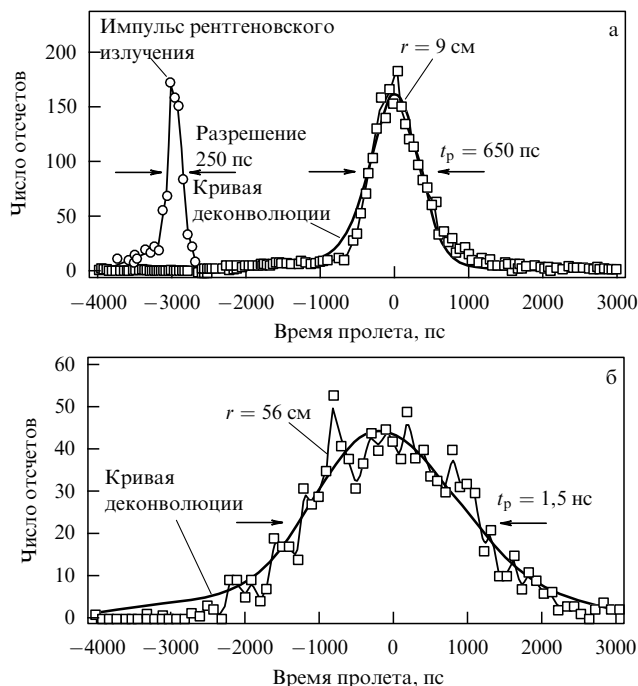


Рис. 19. (а) Измеренная ширина нейтронного импульса на расстоянии $r = 9$ см от мишени. Расчетная ширина импульса $t_p = 650$ пс. Отклик детектора показан в левой части рисунка по измерению импульса жесткого рентгеновского излучения от мишени. (б) Измеренная ширина импульса t_p нейтронов на расстоянии $r = 56$ см от мишени. Ширина импульса $t_p = 1,5$ нс. Временное разрешение детектора $1,1$ нс [106].

табных проекта по ЛСЭ — на ускорителях в Стэнфорде (США) и вблизи Гамбурга (Германия). На ускорителе в Германии получена генерация в дальней УФ-области спектра. Именно результаты наблюдений с помощью ЛСЭ мы и рассмотрим ниже.

Первые эксперименты были выполнены в работе [504]. Исследовалось взаимодействие интенсивного излучения ЛСЭ (длина волны $\lambda = 98$ нм) с атомами и кластерами ксенона. Эти объекты были выбраны в связи с тем, что их можно ионизовать единичными фотонами с энергией $12,7$ эВ указанной длины волны (энергия ионизации атомов ксенона составляет $12,1$ эВ [371]). Атомы и кластеры облучались импульсами длительностью около 100 фс при плотности мощности до 7×10^{13} Вт см $^{-2}$. Образующиеся ионы детектировались времяпролетным масс-спектрометром.

В экспериментах наблюдались очень широкие массовые пики ионов (рис. 20). Следовательно, ионы имеют очень большую кинетическую энергию, что связано с процессом кулоновского взрыва кластеров. Число ионов, имеющих различные заряды, и их кинетическая энергия сильно зависят от плотности мощности возбуждающего излучения. Это хорошо видно из рис. 20, на котором показаны масс-спектры ионов при возбуждении кластеров ксенона, состоящих из 1500 атомов. При наиболее высокой используемой в экспериментах плотности мощности 7×10^{13} Вт см $^{-2}$ детектируются ионы с зарядом вплоть до $+8$. При уменьшении плотности мощности возбуждающего излучения интенсивность ионных пиков, соответствующих многократно заряженным ионам, резко уменьшается. Так, при 2×10^{11} Вт см $^{-2}$ наблюдаются только однократно заряженные ионы Xe^+ с довольно высокой кинетической энергией.

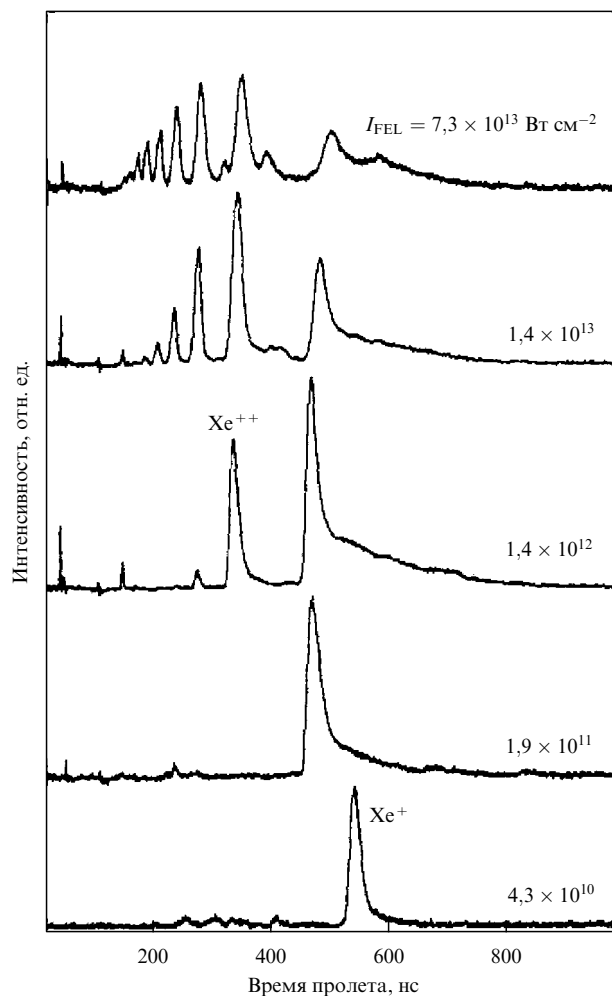


Рис. 20. Времяпролетные масс-спектры кластеров Хе ($N = 1500$), полученные после воздействия на кластеры УФ-излучения лазера на свободных электронах на длине волны 98 нм, при различных значениях плотности мощности лазера [504].

Сильная зависимость сигналов от плотности мощности возбуждающего излучения четко показывает, что при используемых уровнях мощности доминируют нелинейные оптические процессы. Если плотность мощности увеличивается от 2×10^{11} Вт см $^{-2}$ до 7×10^{13} Вт см $^{-2}$, то средний заряд возрастает от 1 до примерно $2,5$. Поэтому при наиболее высокой плотности мощности каждый атом в кластере, состоящем из 1500 атомов ксенона, теряет в среднем $2-3$ электрона [504].

Средняя кинетическая энергия ионов, которая определяется из измерений времени пролета (см. рис. 20), сильно зависит от заряда и размера кластера. Для иона Xe^{7+} наблюдались значения кинетической энергии, превышающие 2 кэВ. В небольших кластерах кинетическая энергия с увеличением заряда кластера возрастает квадратично. Такое поведение является сильным аргументом в пользу того, что кластер распадается в результате кулоновского взрыва [510]. На основе данных, приведенных на рис. 20, можно заключить, что из поля лазерного импульса поглощается энергия до нескольких сотен электронвольт на один атом.

Наблюдаемые в работе [504] эффекты в кластерах при их возбуждении коротковолновым УФ-излучением являются неожиданными, поскольку кулоновский взрыв начинается при значении плотности мощности всего

около 10^{11} Вт см $^{-2}$, что намного меньше плотности мощности, необходимой для кулоновского взрыва в ИК-области. Более того, частота возбуждающего излучения столь высока, что непосредственное воздействие лазерного поля на движение электронов оказывается незначительным [511]. В рассматриваемых экспериментах установлено, что полевая ионизация, которая является доминирующим процессом ионизации кластеров ИК-излучением, не дает вклада в процесс ионизации в случае излучения ЛСЭ на длине волны 98 нм. Электронное движение, индуцированное электрическим полем лазерного импульса, также не является решающим фактором в этих экспериментах, поэтому индуцированный лазером прямой выброс электронов из кластера не должен происходить. Следовательно, чтобы объяснить поглощение, ионизацию и динамику взрыва кластеров при возбуждении УФ-излучением ЛСЭ, необходимо привлечь к рассмотрению дополнительные процессы и другие механизмы ионизации кластеров.

7.4.2. Интерпретация результатов. Авторы работы [504] рассматривали ионизацию кластеров как двухступенчатый процесс, по аналогии с их ионизацией ИК-излучением [512, 513]. На первой ступени атомы внутри кластера теряют электроны (по крайней мере по одному электрону), которые затем почти свободно движутся внутри кластера (внутренняя ионизация). На второй ступени электроны удаляются от кластера в бесконечность (внешняя ионизация). Внутренняя ионизация кластеров легко объясняется, поскольку энергия фотонов ЛСЭ превышает энергию ионизации атомов Хе. Поэтому можно полагать, что валентные электроны в кластере переводятся в возбужденные состояния (в зону проводимости). При плотности мощности более 10^{13} Вт см $^{-2}$ это происходит в течение первых нескольких фемтосекунд воздействия импульса ЛСЭ, поскольку сечение поглощения очень велико (30–50 Мбарн) [514].

Для того чтобы лучше понять процессы поглощения излучения и механизмы ионизации кластеров, авторы работы [504] выполнили модельные расчеты движения электрона в кластерах Хе $_{13}$ и Хе $_{55}$. При расчете движения свободных электронов внутри кластера учитывались силы, действующие на электрон со стороны ионов и электронов самого кластера, а также поле лазерного импульса. В результате расчетов установлено, что на длине волны 98 нм при значениях плотности мощности 10^{14} Вт см $^{-2}$ и 10^{16} Вт см $^{-2}$ электроны из кластера эмитируются изотропно, в то время как в типичных условиях экспериментов с лазерами оптического диапазона (800 нм, 10^{16} Вт см $^{-2}$) электроны эмитируют преимущественно в направлении поляризации электрического поля лазерного импульса. Этот экспериментальный факт подтверждает наличие полевой ионизации кластеров в последнем случае. Аналогичный результат получен также в работе [506] (рис. 21). Изотропная эмиссия электронов из кластера в случае его возбуждения ЛСЭ на длине волны 98 нм является сильным аргументом в пользу того, что полевая ионизация отсутствует. По мнению авторов [504, 506], электрон, прежде чем покинуть кластер, многократно рассеивается внутри него, в результате чего кластер сильно нагревается.

Авторы [504] полагают также, что многократно заряженные ионы образуются на поверхности кластера вследствие полевой ионизации в сильном кулоновском поле ионов, содержащихся в кластере [515, 516]. Величина напряженности электрического поля на поверхности

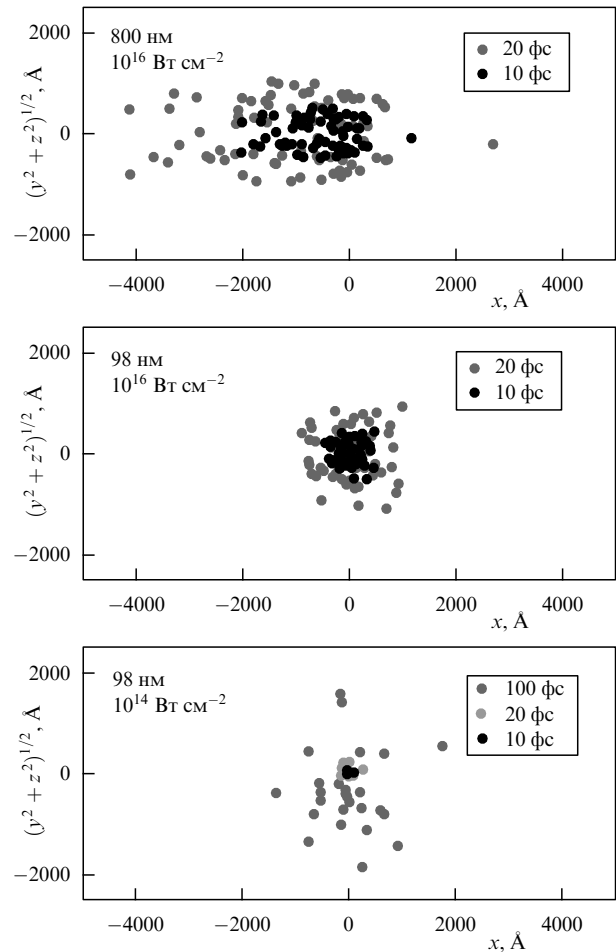


Рис. 21. Результаты расчета движения электронов и процесса ионизации кластеров Хе $_{13}$ после воздействия на них ИК-излучения, а также мягкого рентгеновского излучения. Траектории электронов вычислялись для импульсов длительностью 100 фс, имеющих одинаковую энергию в обоих случаях облучения. Положение электронов показано через 10 фс, 20 фс и 100 фс после начала воздействия лазерного импульса. Поляризация лазерного излучения параллельна оси x [506].

большого с высоким зарядом кластера обычно составляет $10-50$ В \AA^{-1} , что почти в 20 раз больше напряженности поля ЛСЭ при плотности мощности 10^{14} Вт см $^{-2}$. Для формирования ионов Хе $^{8+}$ достаточно, чтобы напряженность поля составляла около 30 В \AA^{-1} [517]. Приведенные аргументы позволяют объяснить формирование многократно заряженных ионов при возбуждении кластеров УФ-излучением ЛСЭ (см. также работы [506–509]).

В дальнейших исследованиях показано [508], что эмитированные из кластера электроны характеризуются больцмановским распределением по энергии, а средняя температура эмитированных из кластера электронов при возбуждении УФ-излучением составляет всего около 30–40 эВ, в то время как при возбуждении ИК-излучением на длине волны 800 нм температура эмитированных электронов достигает 1–10 кэВ. Таким образом, полученные результаты демонстрируют отличный от механизма в случае ИК-излучения механизм ионизации кластеров и показывают, что УФ-излучение лазеров на свободных электронах является очень эффективным для возбуждения кластеров.

8. Заключение

В результате проведенных в цитируемых работах исследований установлено, что внутренняя температура кластеров является важной характеристикой, от которой зависят многие свойства кластеров, в том числе поляризуемость, магнитный момент, потенциал ионизации, оптический отклик, а также структура и конфигурация кластера, фазовое состояние. Температура кластеров сильно влияет на физико-химические процессы с участием кластеров и кластерных пучков, в том числе на скорости фрагментации (испарения) и химических реакций, каналы фрагментации, скорости и каналы релаксации энергии.

Методы измерения температуры кластеров (дифракция электронов, регистрация равновесного излучения, колебательно-вращательная спектроскопия молекул внутри кластеров, измерение кинетической энергии фрагментов, образующихся при распаде кластеров, исследование передачи энергии в столкновениях кластеров с атомами, испарительное охлаждение, измерение энергии отдачи при столкновении кластеров с поверхностью) позволяют с довольно хорошей точностью определять значение кластерной температуры.

Разработанные методы возбуждения кластеров (лазерное возбуждение, электронный удар, нагрев кластеров в разряде буферного газа, столкновение высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твердой поверхностью или между собой во встречных пучках, взаимодействие кластеров со сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами) позволяют, с одной стороны, получать кластеры, характеризующиеся очень высокой внутренней температурой (до 10^3 – 10^8 К). С другой стороны, с помощью метода генерации кластеров в сопловых источниках и метода стабилизации температуры кластеров за счет испарения можно формировать кластеры благородных газов и молекулярные кластеры с довольно низкой температурой (примерно от 10^{-3} до 10^2 К).

В ходе исследований установлено, что верхняя предельная температура больших ван-дер-ваальсовых кластеров (получаемых в сопловых источниках), которая достигается при стабилизации процесса испарения, определяется энергией связи атомов (молекул) в кластерах. Вместе с тем при использовании газа-носителя с низкой энергией связи в сопловых источниках могут быть получены также кластеры, имеющие значительно меньшую температуру, чем та, которая определяется энергией связи.

Основными каналами релаксации энергии в сильно нагретых кластерах являются фрагментация, эмиссия заряженных частиц (электронов и ионов), эмиссия излучения в видимой и инфракрасной областях спектра. Причем фрагментация и эмиссия электронов вносят существенный вклад на первой стадии охлаждения кластеров, в то время как завершающая стадия охлаждения горячих кластеров определяется эмиссией излучения.

Сильный нагрев кластеров и кластерных ионов при их столкновениях с поверхностью приводит к иницированию в кластере, а также в зоне столкновения целого ряда экстремальных процессов (излучение света и эмиссия заряженных частиц, фрагментация, разрыв и образование химических связей, синтез ядер, бомбардировка поверхности), которые не могут происходить в равновесных тепловых условиях. Все эти процессы возникают благодаря сильному нагреву кластеров при столкнове-

нии с поверхностью, в результате которого в течение очень короткого времени (≤ 1 пс) внутри кластера и в зоне столкновения генерируется микроударная волна. Взаимодействие кластерных пучков с поверхностью позволяет синтезировать новые наноструктурные кластерные материалы, получать тонкие пленки, обрабатывать поверхность. Как показано в рассмотренных работах (см. также обзор [70] и приведенные в нем ссылки), во многих из этих процессов важным параметром является энергия столкновения, значительная часть которой в процессе столкновения переходит во внутреннюю энергию (температуру) кластера.

Возбуждение кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами приводит к сильному нагреву электронной и ионной подсистем кластеров (до 1–100 кэВ), кулоновскому и гидродинамическому взрыву кластеров, а также генерации рентгеновского излучения и нейтронов. Результаты исследований показывают (см. также работу [70]), что возбуждение кластеров ультракороткими лазерными импульсами и их возбуждение при столкновении с поверхностью при высоких скоростях ($v \sim 10^6$ – 10^7 см s^{-1}) имеют много общего. В частности, сопоставимы вклады энергии, сравнимы скорости возбуждения кластеров ($\sim 10^{13}$ – 10^{14} s^{-1}) и времена их жизни по отношению к времени распада ($\sim 10^{-13}$ с). В обоих случаях происходят эмиссия заряженных частиц (электронов и ионов), фрагментация кластеров, излучение света, реакции синтеза ядер и генерации нейтронов. Однако в случае лазерного возбуждения кластеров, вероятно, можно реализовать большие удельные вклады энергии на частицу [57], получить более плотную кластерную плазму и в больших объемах. Поэтому для получения высокотемпературной плазмы, генерации рентгеновского излучения и нейтронов предпочтительным представляется возбуждение кластеров лазерными импульсами.

В заключение отметим, что для изучения взаимодействия кластеров с интенсивным лазерным излучением большой интерес представляют также эксперименты по исследованию резонансного возбуждения кластеров с внедренными в них молекулами мощными ультракороткими ИК-лазерными импульсами. Это, в частности, относится к кластерам с малой энергией связи, например к кластерам сверхтекучего гелия. Локализованный в центре кластера хромофор является эффективным поглотителем лазерного излучения. Быстрый вклад энергии в кластер за счет поглощения ее хромофором и довольно быстрая релаксация энергии колебательного возбуждения в кластере могут вызвать сильный нагрев и "мгновенную" фрагментацию (взрыв) кластера. В случае небольших кластеров ($N \leq 10^3$) может происходить даже полная фрагментация кластера, т.е. возникновение в пучке полностью "раздетых" молекул. Таким способом можно исследовать динамику теплового (гидродинамического) взрыва кластеров при лазерном возбуждении. Используя метод селективного лазерного возбуждения кластеров в пучке, можно реализовать разделение молекул, внедренных в кластеры, по изотопному (компонентному) составу [72, 385–387].

Автор выражает глубокую благодарность В.Н. Лохману и А.Н. Петину за помощь при подготовке рисунков, а также А.Н. Макаровой и Е.А. Николаевой за помощь при подборе литературы. Автор глубоко благодарен рецензенту за ценные замечания. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 06-02-16634 и № 07-02-00165.

Список литературы

1. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams* Vol. 2 *Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications* (Springer Ser. on Atomic, Optical, and Plasma Phys., Vol. 32) (Berlin: 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. Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (NATO ASI Series. Ser. C, Vol. 374) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
5. Jortner J, Pullman A, Pullman B (Eds) *Large Finite Systems* (The Jerusalem Symp. on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 20) (Dordrecht: D. Reidel, 1987)
6. Sugano S, Nishina Y, Ohnishi S (Eds) *Microclusters* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 4) (Berlin: Springer-Verlag, 1987)
7. Takagi T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
8. Benedek G, Martin T P, Pacchioni G (Eds) *Elemental and Molecular Clusters* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 6) (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
9. Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки* (Отв. ред. Е П Велихов) (Л.: Наука, 1989)
10. Bernstein E R (Ed.) *Atomic and Molecular Clusters* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 68) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
11. Billups W E, Giufolini M A (Eds) *Buckminsterfullerenes* (New York: VCH, 1993)
12. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 52) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
13. Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
14. Kondow T, Kaya K, Terasaki A (Eds) *Structure and Dynamics of Clusters* (Frontiers Science Ser., Vol. 16) (Tokyo: Univ. Acad. Press, 1996)
15. Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 313) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
16. Yoshimura S, Chang R P H *Supercarbon: Synthesis, Properties, and Applications* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 33) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1998)
17. Hirsch A *Fullerenes and Related Structures* (Topics in Current Chemistry, Vol. 199) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1998)
18. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
19. Campargue R (Ed.) *Atomic and Molecular Beams: The State of the Art 2000* (Berlin: Springer, 2001)
20. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии, биологии* (Ижевск: РХД, 2001)
21. Havenith-Newen M *Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters: An Introduction to Intermolecular Forces* (Berlin: Springer, 2002)
22. 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)
23. Becker E W Z. *Phys. D* **3** 101 (1986)
24. Hagena O F Z. *Phys. D* **4** 291 (1987)
25. Miller D E "Free jet sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 14
26. Kappes M, Leutwyler S "Molecular beams of clusters", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
27. Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
28. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992) [Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **35** 37 (1992)]
29. Miller R E "Infrared laser spectroscopy", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992) p. 192
30. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
31. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993) [Eletsckii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **36** 202 (1993)]
32. Buck U *J. Phys. Chem.* **98** 5190 (1994)
33. Buck U, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* Vol. 35 (Eds B Bederson, H Walther) (Amsterdam: Elsevier, 1995) p. 121
34. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995) [Eletsckii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **38** 935 (1995)]
35. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
36. Basic Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
37. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
38. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 313, Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
39. Kohler B et al. *Adv. Chem. Phys.* **101** 83 (1997)
40. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **40** 899 (1997)]
41. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **40** 1117 (1997)]
42. 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) p. 438
43. Christen W, Even U *J. Phys. Chem. A* **102** 9420 (1998)
44. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
45. Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998); Smalley R E *Rev. Mod. Phys.* **69** 723 (1997)
46. Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998); Curl R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 691 (1997)
47. Крото Г *УФН* **168** 343 (1998); Kroto H *Rev. Mod. Phys.* **69** 703 (1997)]
48. Lifshitz C *Int. J. Mass Spectrom.* **200** 423 (2000)
49. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **43** 111 (2000)]
50. Раков Э Г *Успехи химии* **69** 41 (2000) [Rakov E G *Russ. Chem. Rev.* **69** 35 (2000)]
51. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **43** 453 (2000)]
52. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000) [Krainov V P, Smirnov B M *Phys. Usp.* **43** 901 (2000)]
53. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
54. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)]
55. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
56. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **57** 369 (1998)
57. Zweiback J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
58. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
59. Kwon Y et al. *J. Chem. Phys.* **113** 6469 (2000)
60. Northby J A *J. Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
61. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
62. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
63. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
64. Dalfovo F, Stringari S *J. Chem. Phys.* **115** 10078 (2001)
65. Dalfovo F et al. *Rev. Mod. Phys.* **71** 463 (1999)
66. 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
67. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
68. Yamada I, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 195 (2005)
69. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **175** 367 (2005) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **48** 345 (2005)]
70. Макаров Г Н *УФН* **176** 121 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)]
71. Думеш Б С, Сурин Л А *УФН* **176** 1137 (2006) [Dumesh B S, Surin L A *Phys. Usp.* **49** 1113 (2006)]
72. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)]
73. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
74. Капица П Л *ЖЭТФ* **11** 1, 581 (1941)
75. Pi M, Mayol R, Barranco M *Phys. Rev. Lett.* **82** 3093 (1999)
76. Rörtner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
77. Chin S A, Krotscheck E *Phys. Rev. B* **52** 10405 (1995)
78. Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601 (1989)

79. Casas M et al. *Z. Phys. D* **35** 67 (1995)
80. Rama Krishna M V, Whaley K B *J. Chem. Phys.* **93** 746 (1990)
81. Rubahn H-G *Nanophysik und Nanotechnologie* (Stuttgart: Teubner Verlag, 2002)
82. Fahrner W *Nanotechnologie und Nanoprozesse* (Berlin: Springer, 2003)
83. Edelstein A S, Cammarata R C (Eds) *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Bristol: Institute of Physics Publ., 1996)
84. Barnett R N, Landman U *Nature* **387** 788 (1997)
85. Ditmire T et al. *Nature* **386** 54 (1997)
86. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **102** 9655 (1998)
87. Springate E et al. *Phys. Rev. A* **61** 044101 (2000)
88. Auguste T et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 147 (2001)
89. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 88 (2002) [Skobelev I Yu et al. *JETP* **94** 73 (2002)]
90. Maltsev A, Ditmire T *Phys. Rev. Lett.* **90** 053002 (2003)
91. Parra E et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 118 (2003)
92. McPherson A et al. *Nature* **370** 631 (1994)
93. Dobosz S et al. *Phys. Rev. A* **56** R2526 (1997)
94. Ditmire T et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 166 (1997)
95. Стенц К и др. *Квантовая электроника* **30** 721 (2000) [Stenz C et al. *Quantum Electron.* **30** 721 (2000)]
96. Junkel-Vives G C et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 417 (2001)
97. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 1124 (2002) [Skobelev I Yu et al. *JETP* **94** 1063 (2002)]
98. Magunov A I et al. *Laser Part. Beams* **21** 73 (2003)
99. Фукуда Й и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 146 (2003) [Fukuda Y et al. *JETP Lett.* **78** 115 (2003)]
100. Fukuda Y et al. *Laser Part. Beams* **22** 215 (2004)
101. Иванова Е П, Иванов А Л *ЖЭТФ* **127** 957 (2005) [Ivanova E P, Ivanov A L *JETP* **100** 844 (2005)]
102. Kim K Y et al. *Phys. Rev. E* **73** 066403 (2006)
103. Smirnov M B, Becker W *Phys. Rev. A* **74** 013201 (2006)
104. Ditmire T et al. *Nature* **398** 489 (1999)
105. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2634 (2000)
106. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3640 (2000)
107. Last I, Jortner J *J. Phys. Chem. A* **106** 10877 (2002)
108. Madison K W et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 113 (2003)
109. Madison K W et al. *Phys. Plasmas* **11** 270 (2004)
110. Madison K W et al. *Phys. Rev. A* **70** 053201 (2004)
111. Buersgens F et al. *Phys. Rev. E* **74** 016403 (2006)
112. Campbell E E B et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 263 (1993)
113. Schulte J et al. *Phys. Lett. A* **198** 51 (1995)
114. Schmidt R, Seifert G, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 231 (1991)
115. Seifert G, Schmidt R, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 237 (1991)
116. Farizon B, Farizon M, Gaillard M J *Int. J. Mass Spectrom.* **192** 259 (1999)
117. Campbell E E B et al. *C. R. Physique* **3** 341 (2002)
118. Smirnov M B *Письма в ЖЭТФ* **81** 8 (2005) [*JETP Lett.* **81** 6 (2005)]
119. Beuhler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1292 (1989)
120. Леонас В Б *УФН* **160** (11) 135 (1990) [Leonas V B *Sov. Phys. Usp.* **33** 956 (1990)]
121. Beuhler R J et al. *J. Phys. Chem.* **94** 7665 (1990)
122. Vandenbosch R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 116 (1994)
123. Fallavier M et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1022 (1993)
124. Fallavier M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 122 (1994)
125. Shapiro M H, Tombrello T A *Phys. Rev. Lett.* **65** 92 (1990)
126. Fortov V E et al. *Int. J. Impact Eng.* **17** 323 (1995)
127. John P M St, Beck R D, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **69** 1467 (1992)
128. Beauregard J N, Mayne H R *Surf. Sci. Lett.* **280** L253 (1993)
129. Beauregard J N, Mayne H R *J. Chem. Phys.* **99** 6667 (1993)
130. Mair C et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2770 (1999)
131. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **9** 29 (1999)
132. Yasumatsu H et al. *J. Chem. Phys.* **105** 9509 (1996)
133. Yasumatsu H, Terasaki A, Kondow T *J. Chem. Phys.* **106** 3806 (1997)
134. Yasumatsu H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 901 (1996)
135. Schek I et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 273 (1996)
136. Schek I et al. *J. Chem. Phys.* **101** 8596 (1994)
137. Raz T et al. *J. Chem. Phys.* **101** 8606 (1994)
138. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **226** 47 (1994)
139. Raz T, Levine R D *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11167 (1994)
140. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 13713 (1995)
141. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 7495 (1995)
142. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **246** 405 (1995)
143. Gupta M, Walters E A, Blais N C *J. Chem. Phys.* **104** 100 (1996)
144. Qi L, Sinnott S B *J. Phys. Chem. B* **101** 6883 (1997)
145. Kornweitz H, Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem. A* **103** 10179 (1999)
146. Nguyen T-N V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 7451 (2003)
147. Yamada I, Usui H, Takagi T *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1987)
148. Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
149. Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **46** 397 (1990)
150. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
151. Takaoka G H, Ishikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
152. Yamada I, Takaoka G H *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2121 (1993)
153. Cleveland C L, Landman U *Science* **257** 355 (1992)
154. Haberland H, Insepov Z, Moseler M *Phys. Rev. B* **51** 11061 (1995)
155. Kraft J et al. *Surf. Coat. Technol.* **158–159** 131 (2002)
156. Haberland H et al. *Suf. Rev. Lett.* **3** (1) 887 (1996)
157. Haberland H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **80–81** 1320 (1993)
158. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
159. Cheng H-P, Landman U *J. Phys. Chem.* **98** 3527 (1994)
160. Bromann K et al. *Surf. Sci.* **377–379** 1051 (1997)
161. Palmer R E, Pratontep S, Boyen H-G *Nature Mater.* **2** 443 (2003)
162. Fuchs G et al. *Phys. Rev. B* **44** 3926 (1991)
163. Mélinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
164. Perez A et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 709 (1997)
165. Mélinon P et al. *Phys. Rev. B* **58** 16481 (1998)
166. Mélinon P et al. *C. R. Physique* **3** 273 (2002)
167. Mélinon P et al. *J. Chem. Phys.* **107** 10278 (1997)
168. Perez A et al. *Mater. Trans.* **42** 1460 (2001)
169. Gaudry M et al. *Phys. Rev. B* **67** 155409 (2003)
170. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
171. de Heer W A, Milani P, Châtelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
172. Khanna S N, Linderoth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
173. Palpant B *Phys. Rev. B* **57** 1963 (1998)
174. Harbich W, Fedrigo S, Buttet J *Chem. Phys. Lett.* **195** 613 (1992)
175. Harbich W, Fedrigo S, Buttet J *J. Chem. Phys.* **96** 8104 (1992)
176. Jena P, Khanna S N, Rao B K *Surf. Rev. Lett.* **3** 993 (1996)
177. Rao B K, Khanna S N, Jena P *J. Cluster Sci.* **10** 477 (1999)
178. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
179. Orloff J *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1105 (1993)
180. Gspann J *Z. Phys. D* **20** 421 (1991)
181. Henkes P R W, Klingelhöfer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
182. Gspann J *Microelectron. Eng.* **27** 517 (1995)
183. von Blanckenhagen P, Gruber A, Gspann J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **122** 322 (1997)
184. Gruber A, Gspann J *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2362 (1997)
185. Gruber A, Gspann J, Hoffmann H *Appl. Phys. A* **68** 197 (1999)
186. Rattunde O et al. *J. Appl. Phys.* **90** 3226 (2001)
187. Bromann K et al. *Science* **274** 956 (1996)
188. Akizuki M et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 891 (1996)
189. Qiang Y et al. *Surf. Coat. Technol.* **100–101** 27 (1998)
190. Yamaguchi Y, Gspann J *Eur. Phys. J. D* **16** 103 (2001)
191. Yamaguchi Y, Gspann J, Inaba T *Eur. Phys. J. D* **24** 315 (2003)
192. Yamada I, Matsuo J, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 820 (2003)
193. Insepov Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 846 (2003)
194. Xirouchaki C *Vacuum* **73** 123 (2004)
195. Aoki T, Matsuo J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 265 (2007)
196. Zimmermann S, Urbassek H M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 208 (2007)
197. Grisenti R E et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2284 (2000)
198. Mandrich M L, Reents W D (Jr), Bondebevy V E, in *Atomic and Molecular Clusters* (Ed. E R Bernstein) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
199. Haberland H, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Ed. H Haberland) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
200. Pauly H "High-Energy Beam Sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988), p. 124
201. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]

202. Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
203. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **125** 414 (2004) [*JETP* **98** 366 (2004)]
204. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
205. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
206. Wales D J *Mol. Phys.* **78** 151 (1993)
207. Wales D J, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **73** 2875 (1994)
208. Umirzakov I H *Phys. Rev. E* **60** 7550 (1999)
209. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1191 (2001)
210. Gobet F et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183 403 (2002)
211. Reyes-Nava J A, Garzón I L, Michaelian K *Phys. Rev. B* **67** 165401 (2003)
212. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1996)
213. Brink D M, Stringari S *Z. Phys. D* **15** 257 (1990)
214. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Письма в ЖЭТФ* **63** 915 (1996) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Agarkov A A *JETP Lett.* **63** 963 (1996)]
215. Agarkov A A et al. *Eur. Phys J. D* **9** 331 (1999)
216. Востриков А А, Агарков А А, Дубов Д Ю *ЖТФ* **70** (7) 102 (2000) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Agarkov A A *Tech. Phys.* **45** 915 (2000)]
217. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Теплофиз. выс. темп.* **39** 26 (2001) [Vostrikov A A, Agarkov A A, Dubov D Yu *High Temp.* **39** 22 (2001)]
218. Foltin M et al. *J. Chem. Phys.* **98** 9624 (1993)
219. Wan Z et al. *J. Chem. Phys.* **99** 5858 (1993)
220. Rohlfing E A *J. Chem. Phys.* **89** 6103 (1988)
221. Mitzner R, Campbell E E B *J. Chem. Phys.* **103** 2445 (1995)
222. Hesler P, Carlsson J O, Demirev P *J. Chem. Phys.* **107** 10440 (1997)
223. Frenzel U et al. *Z. Phys. D* **40** 108 (1997)
224. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
225. Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
226. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
227. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945) [Translated into English: Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Univ. Press, 1946) Ch. 1]
228. Miller T M, Bederson B, in *Advances in Atomic and Molecular Physics* (Eds D R Bates, I Esterman) (New York: Academic Press, 1977)
229. Tikhonov G et al. *Phys. Rev. A* **64** 063202 (2001)
230. Knight W D et al. *Phys. Rev. B* **31** 2539 (1985)
231. Manninen M, Nieminen R M, Puska M *J. Phys. Rev. B* **33** 4289 (1986)
232. Moullet I et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 476 (1990)
233. Guan J et al. *Phys. Rev. B* **52** 2184 (1995)
234. Calaminici P, Jug K, Köster A M *J. Chem. Phys.* **111** 4613 (1999)
235. Kronik L, Vasiliev I, Chelikowsky J R *Phys. Rev. B* **62** 9992 (2000)
236. Kummel S, Akola J, Manninen M *Phys. Rev. Lett.* **84** 3827 (2000)
237. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976) [Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)]
238. Moro R et al. *Science* **300** 1265 (2003)
239. Moro R et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 086803 (2004)
240. Ginzburg V L *J. Supercond.* **13** 665 (2000)
241. Гинзбург В Л *УФН* **174** 1240 (2004) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **47** 1155 (2004)]
242. Andreev A F *J. Supercond.* **12** 197 (1999)
243. Andersen K E et al. *Phys. Rev. B* **73** 125418 (2006)
244. Andersen K E et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 246105 (2004)
245. Fa W, Luo Ch, Dong J *Phys. Rev. B* **71** 245415 (2005)
246. Knickelbein M B *J. Chem. Phys.* **118** 6230 (2003)
247. Xu X et al. *Phys. Rev. B* **75** 085429 (2007)
248. Simonds J L *Phys. Today* **48** (4) 26 (1995)
249. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982) [Translated into English: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)]
250. Kittel C *Introduction to Solid State Physics* 5th ed. (New York: Wiley, 1976) [Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)]
251. Khanna S N, Linderoth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
252. Gerlach W, Stern O *Z. Phys.* **9** 349 (1922)
253. Billas I M L et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 4067 (1993)
254. Billas I M L, Châtelain A, de Heer W A *Surf. Rev. Lett.* **3** 429 (1996)
255. Billas I M L, Châtelain A, de Heer W A *Science* **265** 1682 (1994)
256. Billas I M L, Châtelain A, de Heer W A *J. Magn. Magn. Mater.* **168** 64 (1997)
257. Hirt A et al. *Z. Phys. D* **40** 160 (1997)
258. Pastor G M, Hirsch R, Mühlshlegel B *Phys. Rev. B* **53** 10382 (1996)
259. Mahendran M *Solid State Sci.* **7** 325 (2005)
260. Lyalin A, Solov'yov A V, Greiner W *Phys. Rev. A* **74** 043201 (2006)
261. Polesya S et al. *Europhys. Lett.* **74** 1074 (2006)
262. Mattis D C *The Theory of Magnetism* (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
263. Knickelbein M B *J. Chem. Phys.* **125** 044308 (2006)
264. Serrano-Guisan S et al. *Nature Mater.* **5** 730 (2006)
265. Pacheco J M, Schöne W-D *Phys. Rev. Lett.* **79** 4986 (1997)
266. Ellert C et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1731 (1995)
267. Reiners Th et al. *Chem. Phys. Lett.* **215** 357 (1993)
268. Hahn M Y, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **61** 1190 (1988)
269. Zabel T, Garcia M E, Bennemann K H *Eur. Phys. J. D* **7** 219 (1999)
270. Chang H-C et al. *Israel J. Chem.* **39** 231 (1999)
271. Wang Y-S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8777 (1998)
272. Jiang J-C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122** 1398 (2000)
273. Thompson J M, Bulgac A *Z. Phys. D* **40** 462 (1997)
274. Selby K et al. *Phys. Rev. B* **43** 4565 (1991)
275. Martin T P et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2322 (1994)
276. Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)
277. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 035701 (2005)
278. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
279. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
280. Смирнов Б М *УФН* **177** 369 (2007) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **50** 354 (2007)]
281. Bulgac A *Czech. J. Phys.* **48** 697 (1998)
282. Li Y, Blaisten-Barojas E, Papaconstantopoulos D A *Phys. Rev. B* **57** 15519 (1998)
283. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183402 (2002)
284. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. A* **68** 063202 (2003)
285. Sizon M, Aquillon F *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5225 (2001)
286. Sizon M, Aquillon F, Sidis V *J. Chem. Phys.* **123** 074331 (2005)
287. Hervieux P A et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 3331 (2001)
288. Babikov D et al. *Chem. Phys. Lett.* **316** 129 (2000)
289. Ho J et al. *J. Chem. Phys.* **99** 140 (1993)
290. Boyukata M et al. *Int. J. Mod. Phys. C* **16** 295 (2005)
291. Gée C et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13421 (1996)
292. Gée C et al. *J. Chem. Phys.* **107** 4194 (1997)
293. Lugovoj E, Toennies J P, Vilesov A J *Chem. Phys.* **112** 8217 (2000)
294. Lallement A et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 182 (1992)
295. Yamaguchi N et al. *Thin Solid Films* **345** 34 (1999)
296. Yamaguchi N, Terashima K, Yoshida T *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 2067 (1998)
297. Ross J, Andres R P *Surf. Sci.* **106** 11 (1981)
298. Buffat Ph, Borel J-P *Phys. Rev. A* **13** 2287 (1976)
299. Yamada I et al., in *Proc. 6th Symp. on Ion Sources and Ion Assisted Technology, Tokyo, 1982*, p. 47
300. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
301. Farges J, Raoult B, Torchet G *J. Chem. Phys.* **59** 3454 (1973)
302. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **78** 5067 (1983)
303. Lee J W, Stein G D *Surf. Sci.* **156** 112 (1985)
304. Lee J W, Stein G D *J. Phys. Chem.* **91** 2450 (1987)
305. van de Waal B W, Torchet G, de Feraudy M-F *Chem. Phys. Lett.* **331** 57 (2000)
306. Torchet G, de Feraudy M-F, Loreaux Y *J. Mol. Struct.* **486** 261 (1999)
307. Kovalenko S I et al. *J. Cryst. Growth.* **191** 553 (1998)
308. Bartell L S et al. *J. Phys. Chem.* **91** 2498 (1987)
309. Beniere F M et al. *J. Phys. Chem.* **97** 10472 (1993)
310. Torchet G, de Feraudy M-F, Raoult B *J. Chem. Phys.* **103** 3074 (1995)
311. Holland R J et al. *J. Chem. Phys.* **88** 7952 (1988)
312. Коваленко С И и др. *ФНТ* **20** 961 (1994) [Kovalenko S I et al. *Low Temp. Phys.* **20** 758 (1994)]
313. Коваленко С И et al. *ФНТ* **24** 481 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24** 364 (1998)]
314. Calvo F, Torchet G, de Feraudy M-F *J. Chem. Phys.* **111** 4650 (1999)
315. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **81** 2137 (1984)
316. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **105** 3671 (1996)
317. Гафнер Ю Я и др. *ФТТ* **47** 1304 (2005) [Gafner Yu Ya et al. *Phys. Solid State* **47** 1353 (2005)]
318. Jellinek J, Srinivas S, Fantucci P *Chem. Phys. Lett.* **288** 705 (1998)
319. Branz W et al. *Chem. Phys. Lett.* **328** 245 (2000)

320. Branz W et al. *Phys. Rev. B* **66** 094107 (2002)
321. Farges J et al. *J. Phys. (Paris)* **38** (C2–7) 47 (1977)
322. Farges J et al., in *Rarefied Gas Dynamics: Technical Paper* (Prog. in Astronautics and Aeronautics, Vol. 51, Ed. J L Potter) (New York: Am. Inst. of Aeronautics and Astronautics, 1977) p. 1117
323. van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **90** 3407 (1989)
324. van de Waal B W *Z. Phys. D* **20** 349 (1991)
325. Euken A, Schroder E *Z. Phys. Chem. B* **41** 307 (1938)
326. Calvo F, Torchet G *J. Cryst. Growth* **299** 374 (2007)
327. Bartell L S, Huang J *J. Phys. Chem.* **98** 7455 (1994)
328. Huang J, Bartell L S *J. Phys. Chem.* **99** 3924 (1995)
329. Johari G P *J. Chem. Phys.* **122** 194504 (2005)
330. Ju S-P, Yang S-H, Liao M-L *J. Phys. Chem. B* **110** 9286 (2006)
331. Caleman C, van der Spoel D *J. Chem. Phys.* **125** 154508 (2006)
332. Kuo J-L, Klein M L *J. Chem. Phys.* **122** 024516 (2005)
333. Svanberg M, Pettersson J B C *J. Phys. Chem. A* **102** 1865 (1998)
334. Christie R A, Jordan K D *J. Phys. Chem. B* **106** 8376 (2002)
335. McDonalds S, Singer S J, Ojamae L *J. Phys. Chem. A* **102** 2824 (1998)
336. Miyazaki M et al. *Science* **304** 1134 (2004)
337. Shin J-W et al. *Science* **304** 1137 (2004)
338. Wong R L, Paech K, Williams E R *Int. J. Mass. Spectrom.* **232** 59 (2004)
339. Klein M L, Venables J A (Eds) *Rare Gas Solids* Vol. II (London: Academic Press, 1977)
340. Farges J *J. Cryst. Growth* **31** 79 (1975)
341. Torchet G, Docteur es-Sciences Thesis (Paris: Paris Univ., 1978)
342. Frenzel U et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 505 (1996)
343. Hesler P, Carlsson J O, Demirev P *Phys. Rev. B* **53** 12541 (1996)
344. Mitzner R, Campbell E E B *Surf. Rev. Lett.* **3** 759 (1996)
345. Wan Z, Christian J F, Anderson S L *J. Chem. Phys.* **96** 3344 (1992)
346. Frenzel U, Roggenkamp A, Kreisle D *Chem. Phys. Lett.* **240** 109 (1995)
347. Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983)
348. Westergren J et al. *J. Chem. Phys.* **107** 3071 (1997)
349. Westergren J et al. *J. Chem. Phys.* **109** 9848 (1998)
350. Westergren J et al. *Nanostruct. Mater.* **12** 281 (1999)
351. Westergren J, Nordholm S, Rosén A *Eur. Phys. J. D* **22** 81 (2003)
352. Kolodney E, Budrevich A, Tsipinyuk B *Phys. Rev. Lett.* **74** 510 (1995)
353. Campbell E E B, Ulmer G, Hertel I V *Z. Phys. D* **24** 81 (1992)
354. Klots C E *Chem. Phys. Lett.* **186** 73 (1991)
355. Steger H et al. *Chem. Phys. Lett.* **234** 455 (1995)
356. Klots C E *Z. Phys. D* **20** 105 (1991)
357. Radi P P et al. *Chem. Phys. Lett.* **174** 223 (1990)
358. Sandler P, Lifshitz C, Klots C E *Chem. Phys. Lett.* **200** 445 (1992)
359. Allamandola L J, Thielen G G M, Barker J R *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **71** 733 (1989)
360. Bethune D S et al. *Chem. Phys. Lett.* **179** 181 (1991)
361. Ievlev D N et al. *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3031 (2003)
362. Branz W, Ph.D. Thesis (Stuttgart: Univ. of Stuttgart, 2001)
363. Weber B, Scholl R *J. Illumin. Eng. Soc.* **21** (2) 93 (1992)
364. Scholl R, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 374, Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1275
365. Weber B, Scholl R *J. Appl. Phys.* **74** 607 (1993)
366. Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 380 (1995)
367. Smirnov B M *Phys. Scripta* **53** 608 (1996)
368. Смирнов Б М *Теплофиз. выс. темп.* **34** 512 (1996) [Smirnov B M *High Temp.* **34** 506 (1996)]
369. 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
370. Heintel M, Neiger M, Scholl R *Contrib. Plasma Phys.* **38** 419 (1998)
371. Lide D R (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th ed.* (Boca Raton: CRC Press, 1993–1994)
372. Ascencio J A et al. *Surf. Sci.* **396** 349 (1998)
373. Борман В Д и др. *ЖЭТФ* **130** 984 (2006) [Borman V D et al. *JETP* **103** 850 (2006)]
374. Dolbec R et al. *Phys. Rev. B* **70** 201406 (2004)
375. Sibener S J, Hislop P, in *LBL Report, Part VII, Advanced Isotope Separation Technology* (1978) p. 470
376. Klekamp A, Umbach E *Surf. Sci.* **249** 75 (1991)
377. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **83** 115 (2006) [Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **83** 87 (2006)]
378. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **426** 464 (2006)
379. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **36** 889 (2006) [Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron* **36** 889 (2006)]
380. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006) [Makarov G N, Petin A N *JETP* **103** 697 (2006)]
381. Макаров Г Н, Петин А Н *Оптика и спектроск.* **102** 438 (2007) [Makarov G N, Petin A N *Opt. Spectrosc.* **102** 388 (2007)]
382. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1566 (1995)
383. Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
384. McDowell R et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
385. Lokhman V N, Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **398** 453 (2004)
386. Лохман В Н, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **127** 570 (2005) [Lokhman V N, Makarov G N *JETP* **100** 505 (2005)]
387. Лохман В Н, Макаров Г Н *Хим. физ.* **26** (4) 7 (2007)
388. Pawlow P Z. *Phys. Chem.* **65** 1, 545 (1909)
389. Takagi M *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 359 (1954)
390. Lindeman F A *Z. Phys.* **11** 609 (1910)
391. Hansen J-P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
392. Berry R S *Sci. Am.* **263** (2) 50 (1990)
393. Eters R D, Kaelberer J *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
394. Kaelberer J B, Eters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3233 (1977)
395. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **90** 75 (1988)
396. Zhou Y et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
397. Garrigos R, Cheyssac P, Kofman R *Z. Phys. D* **12** 497 (1989)
398. Lai S L et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 99 (1996)
399. Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
400. Jortner J et al., in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters: Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi". Course LI* (New York: Academic Press, 1971) p. 73
401. Berry R, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Ed H Haberland, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 52 (Springer-Verlag, Berlin, 1994) Ch. 2.8
402. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
403. Bertsch G *Science* **277** 1619 (1997)
404. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 203402 (2001)
405. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 103401 (2003)
406. Krishnamurthy S et al. *Phys. Rev. B* **73** 045406 (2006)
407. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 173401 (2005)
408. Neal C M, Starace A K, Jarrold M F *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18** 74 (2007)
409. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
410. Ercolessi F, Andreoni W, Tosatti E *Phys. Rev. Lett.* **66** 911 (1991)
411. Ju N, Bulgac A *Phys. Rev. B* **48** 2721 (1993)
412. Smirnov B M *Phys. Scripta* **50** 427 (1994)
413. Hervieux P A, Gross D H E *Z. Phys. D* **33** 295 (1995)
414. Calvo F, Spiegelmann F *J. Chem. Phys.* **112** 2888 (2000)
415. Aguado A et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 2386 (2001)
416. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **118** 5979 (2003)
417. Ding F, Rosén A, Bolton K *Phys. Rev. B* **70** 075416 (2004)
418. Teng Y et al. *J. Phys. Chem. B* **111** 2309 (2007)
419. Duan H et al. *Chem. Phys.* **333** 57 (2007)
420. Zhukov A V, Крауныукова А, Cao J *Phys. Lett. A* **364** 329 (2007)
421. Shvartsburg A A, Jarrold M F *Phys. Rev. Lett.* **85** 2530 (2000)
422. Joshi K, Kanhere D G, Blundell S A *Phys. Rev. B* **66** 155329 (2002)
423. Klots C E *J. Chem. Phys.* **83** 5854 (1985)
424. Klots C E *Z. Phys. D* **5** 83 (1987)
425. Klots C E *J. Chem. Phys.* **90** 4470 (1989)
426. Klots C E *Z. Phys. D* **21** 335 (1991)
427. Klots C E *Nature* **327** 222 (1987)
428. Klots C E *J. Phys. Chem.* **92** 5864 (1988)
429. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London: Wiley, 1972) [Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)]
430. Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Wiley, 1980)
431. Marcus R A *J. Chem. Phys.* **20** 359 (1952)
432. Klots C E *J. Phys. Chem.* **75** 1526 (1971)
433. Hansen K, Campbell E E B *Int. J. Mass Spectrom.* **233** 215 (2004)
434. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **79** 6196 (1983)
435. Valente E J, Bartell L S *J. Chem. Phys.* **79** 2683 (1983)
436. Valente E J, Bartell L S *J. Chem. Phys.* **80** 1451 (1984)
437. Brockhaus P et al. *Phys. Rev. A* **59** 495 (1999)
438. Jundt G et al. *Chem. Phys. Lett.* **370** 504 (2003)
439. Beck R D et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 557 (1996)

440. O'Brien S C et al. *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)
441. DeMuro R L, Jelski D A, George T F *J. Phys. Chem.* **96** 10603 (1992)
442. Vandenbosch R *J. Phys. Chem.* **99** 14686 (1995)
443. Magnera T F, David D E, Michl J *Chem. Phys. Lett.* **123** 327 (1986)
444. Andersen J U et al. *Eur. Phys. J. D* **24** 191 (2003)
445. Even U, Schek I, Jortner J *Chem. Phys. Lett.* **202** 303 (1993)
446. Schek I, Jortner J *J. Chem. Phys.* **104** 4337 (1996)
447. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* 2-е изд. (М.: Наука, 1966) [Translated into English: Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Mineola, NY: Dover Publ., 2002)]
448. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **56** 1393 (1986) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Predtechenskii M R *Sov. Phys. Tech. Phys.* **31** 821 (1986)]
449. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **57** 760 (1987) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Predtechenskii M R *Sov. Phys. Tech. Phys.* **32** 459 (1987)]
450. Vostrikov A A, Dubov D Yu, Predtechenskiy M R *Chem. Phys. Lett.* **139** 124 (1987)
451. Востриков А А, Дубов Д Ю, Предтеченский М Р *ЖТФ* **58** 1897 (1988) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Predtechenskii M R *Sov. Phys. Tech. Phys.* **33** 1153 (1988)]
452. Vostrikov A A, Dubov D Yu *Z. Phys. D* **20** 61 (1991)
453. Vostrikov A A et al. *Z. Phys. D* **40** 542 (1997)
454. Gephardt C R, Schröder H, Kompa K-L *Nature* **400** 544 (1999)
455. Andersson P U, Pattersson J B C *Z. Phys. D* **41** 57 (1997)
456. Andersson P U, Pattersson J B C *J. Phys. Chem.* **102** 7428 (1998)
457. Even U et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** 965 (1986)
458. De Lange P J, Renkema P J, Kommandeur J J *Phys. Chem.* **92** 5749 (1988)
459. Yerezian C, Hansen K, Whetten R L *Science* **260** 652 (1993)
460. Leisner T et al. *Z. Phys. D* **20** 127 (1991)
461. Amrein A, Simpson R, Hackett P J *Chem. Phys.* **95** 1781 (1991)
462. Yerezian C, Whetten R L *Z. Phys. D* **24** 199 (1992)
463. Campbell E E B, Ulmer G, Hertel I V *Phys. Rev. Lett.* **67** 1986 (1991)
464. John P M St, Whetten R L *Chem. Phys. Lett.* **196** 330 (1992)
465. John P M St, Yerezian C, Whetten R L *J. Phys. Chem.* **96** 9100 (1992)
466. Hendell E, Even U *J. Chem. Phys.* **103** 9045 (1995)
467. Töglhofer K et al. *J. Chem. Phys.* **99** 8254 (1993)
468. Töglhofer K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 44 (1994)
469. Baudin K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **117** 47 (1996)
470. Billebaud A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **112** 79 (1996)
471. Aumayr F et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **163** 9 (1997)
472. Aumayr F et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **174** 317 (1998)
473. Winter H P *Phys. Rev. A* **56** 3007 (1997)
474. Fallavier M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **112** 72 (1996)
475. Hendell E et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 2670 (1995)
476. Christen W et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **174** 35 (1998)
477. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **24** 283 (2003)
478. Farizon B et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **164** 225 (1997)
479. Ehlich R, Westerburg M, Campbell E E B *J. Chem. Phys.* **104** 1900 (1996)
480. Ouaskit S et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **139** 141 (1994)
481. LeBrun T et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3965 (1994)
482. Farizon B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 86 (1994)
483. Zimmermann S, Urbassek H M *Eur. Phys. J. D* **39** 423 (2006)
484. Raz T, Even U, Levine R D *J. Chem. Phys.* **103** 5394 (1995)
485. Raz T, Levine R D *J. Chem. Phys.* **105** 8097 (1996)
486. Raz T, Levine R D *Chem. Phys.* **213** 263 (1996)
487. Lifshitz C, Louage F J *Phys. Chem.* **93** 5633 (1989)
488. Wei S, Tzeng W B, Castleman A W (Jr) *J. Chem. Phys.* **92** 332 (1990)
489. Wei S, Tzeng W B, Castleman A W (Jr) *J. Chem. Phys.* **93** 2506 (1990)
490. Beck R D et al. *Chem. Phys. Lett.* **187** 122 (1991)
491. Beck R D et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8402 (1991)
492. Mowrey R C et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7138 (1991)
493. Gross A, Levine R D *J. Phys. Chem. A* **107** 9567 (2003)
494. Shao Y L et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3343 (1996)
495. Смирнов М Б и др. *ЖЭТФ* **125** 1283 (2004) [Smirnov M B et al. *JETP* **98** 1123 (2004)]
496. Perry M D, Mourou G *Science* **264** 917 (1994)
497. Крюков П Г *Квантовая электроника* **31** 95 (2001) [Kryukov P G *Quantum Electron.* **31** 95 (2001)]
498. Lezius M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 261 (1998)
499. Hutchinson H *Science* **280** 693 (1998)
500. McPherson A et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 1810 (1994)
501. Ditmire T et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3122 (1995)
502. Добош С и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 454 (1998) [Dobosz S et al. *JETP Lett.* **68** 485 (1998)]
503. Abdallah J (Jr) et al. *Phys. Rev. A* **68** 063201 (2003)
504. Wabnitz H et al. *Nature* **420** 482 (2002)
505. Kapteyn H C, Ditmire T *Nature* **420** 467 (2002)
506. Schulz J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **507** 572 (2003)
507. Laarmann T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 143401 (2004)
508. Laarmann T et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 063402 (2005)
509. de Castro A R B et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **144** 3 (2005)
510. Rusek M, Lagadec H, Blenski T *Phys. Rev. A* **63** 013203 (2000)
511. Brewczyk M, Rzazewski K *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** L1 (1999)
512. Last I, Jortner J *Phys. Rev. A* **60** 2215 (1999)
513. Krainov V P, Roshchupkin A S *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** L297 (2001)
514. Samson J A R *Phys. Lett.* **8** 107 (1964)
515. Rose-Petruck C et al. *Phys. Rev. A* **55** 1182 (1997)
516. Last I, Jortner J *Phys. Rev. A* **62** 013201 (2000)
517. Augst S et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 2212 (1989)

Cluster temperature. Methods of its measurement and stabilization

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation
Tel. (7-495) 334-0232. Fax (7-495) 334-0886
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

Cluster temperature is an important material parameter essential to many physical and chemical processes involving clusters and cluster beams. Because of the diverse methods by which clusters can be produced, excited and stabilized; and also because of the widely ranging values of atomic and molecular binding energies (approximately from 10^{-5} to 10 eV) and numerous energy relaxation channels in clusters, cluster temperature (internal energy) ranges as widely as from 10^{-3} to 10^8 K or so. This paper reviews research on cluster temperature and describes methods for its measurement and stabilization. The role of cluster temperature in and its influence on physical and chemical processes is discussed. Results on the temperature dependence of cluster properties are presented. The way in which cluster temperature relates to cluster structure and to atomic and molecular interaction potentials in clusters is addressed. Methods for strong excitation of clusters and relaxation channels for their energy discussed. Some applications of clusters and cluster beams are considered.

PACS numbers: **32.80.** – t, **34.50.** – s, **36.40.** – c, 43.25.Cb, 79.20.Rf, **81.07.** – b

DOI: 10.3367/UFN.0178.200804a.0337

Bibliography — 517 references

Received 21 June 2007, revised 26 September 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (4) 337–376 (2008)

Physics – Uspekhi **51** (4) (2008)