

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Кинетические методы определения температуры кластеров и наночастиц в молекулярных пучках

Г.Н. Макаров

Температура (внутренняя энергия) кластеров и наночастиц — это важный физический параметр, от которого зависят многие свойства указанных частиц и характер процессов с их участием. В то же время определение температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках — довольно сложная проблема, поскольку температура небольших частиц зависит от их размера. Представлен обзор разработанных недавно кинетических методов измерения температуры кластеров и наночастиц в молекулярных пучках. Дано определение температуры указанных частиц, показано её влияние на свойства частиц и процессы с их участием. Выполнен анализ особенностей температуры кластеров и наночастиц в области фазового перехода. Кратко описаны ранние методы определения температуры больших кластеров. Показано, что новые кинетические методы более универсальны по сравнению с другими методами и применимы для определения температуры кластеров и наночастиц практически любого размера и состава. Кратко обсуждаются перспективы развития и применения указанных методов.

PACS numbers: 07.77.Gx, 36.40.-c, 36.40.Ei, 42.62.Fi, 81.07.Nb, 82.50.Hp

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201104b.0365

Содержание

1. Введение (365).
2. Температура кластеров и наночастиц и её влияние на свойства частиц (366).
3. Краткий обзор ранних методов определения температуры кластеров и наночастиц. Распределение температуры в небольших кластерах (369).
 - 3.1. Ранние методы определения температуры кластеров и наночастиц.
 - 3.2. Распределение температуры (внутренней энергии) небольших кластеров.
4. Кинетические методы определения температуры кластеров и наночастиц (372).
 - 4.1. Измерение температуры кластеров Na_N по отдаче фрагментов.
 - 4.2. Определение температуры возбуждённых кластеров $(\text{CF}_3)_N$ из измерений кинетической энергии фрагментов диссоциации — молекул CF_3I .
 - 4.3. Зондовый метод измерения температуры больших кластеров (наночастиц) $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке.
5. Заключение (384).

Список литературы (385).

1. Введение

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений фундаментальной физики является исследование кластеров и наночастиц [1–39]. (Отметим, что кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты или ансамбли частиц [39–41].) Благодаря дискретной структуре энергетических уровней и большой величине отношения поверхности к объёму кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, структурные, а также размерные и поверхностные эффекты. Большой интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен именно их уникальными свойствами, размерными эффектами, а также их применением в нанотехнологии [42, 43] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [1, 18, 20, 29, 31]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы вызывают возрастающий интерес также в связи с возможностью их использования в качестве новых высокотемпературных сверхпроводников [36, 44–47]. Применение кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физических, химических и термодинамических свойств.

Одним из наиболее важных физических параметров кластеров и наночастиц является их температура (внутренняя энергия). От неё зависят многие свойства указанных частиц и характер процессов с их участием (см.,

Г.Н. Макаров. Учреждение Российской академии наук
Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 г. Троицк, Московская обл.,
Российская Федерация
Тел. (496) 751-02-32
Факс (496) 751-08-86
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 21 апреля 2010 г.,
после доработки 17 июня 2010 г.

например, обзор [35] и приведённые в нём ссылки). Поэтому актуальной задачей является разработка методов диагностики кластеров и наночастиц, в том числе методов измерения их температуры. Вместе с тем разработка "термометра" для измерения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках представляет собой довольно сложную проблему. Несколько кинетических методов измерения температуры кластеров и наночастиц в пучках предложено недавно. Именно рассмотрению этих методов и посвящена данная работа.

Обзор построен следующим образом. Раздел 2 посвящён рассмотрению температуры кластеров и наночастиц. Дано кинетическое и термодинамическое определение температуры кластеров. Проведён анализ особенностей температуры кластеров и наночастиц в области фазового перехода. Подчёркнуто влияние температуры кластеров на их свойства, отмечена роль температуры кластеров в физико-химических процессах с участием кластеров и кластерных пучков. В разделе 3 дан краткий обзор ранних методов определения температуры кластеров и наночастиц — метода дифракции электронов, оптических и термодинамических методов. Приведены оценки температуры кластеров, получаемых при расширении газа (или пара) без носителя в сопловых источниках. Рассмотрены основы метода определения температуры кластеров в рамках понятия "испарительный ансамбль" (evaporative ensemble). Анализируются преимущества и недостатки указанных методов. Приведены результаты исследований распределения температуры (внутренней энергии) небольших кластеров, стабилизирующихся за счёт испарения.

В разделе 4 — центральном в обзоре — подробно рассмотрены разработанные недавно кинетические методы определения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках. Изложены основы этих методов. Анализируются результаты измерений температуры кластеров щелочных металлов. Представлены результаты экспериментов по измерению температуры ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ в пучке. Детально рассмотрен универсальный зондовый метод измерения температуры больших кластеров (наночастиц) в пучке, где в качестве измерителей температуры используются миниатюрные зонды-термометры (молекулы или атомы), которые "сажаются" на поверхность кластеров. Приведены результаты измерений с помощью указанного метода температуры наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке. Подробно анализируются возможности кинетических методов определения температуры кластеров и наночастиц и обсуждаются перспективы их развития и применения. В заключительном разделе 5 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и вытекающие из них выводы.

2. Температура кластеров и наночастиц и её влияние на свойства частиц

Температура кластеров и наночастиц, а также методы её измерения и стабилизации довольно подробно рассмотрены в работе [35] (см. также недавний обзор [39]). Там же проанализированы роль и влияние температуры частиц на их свойства и на характер процессов с их участием. Поэтому здесь мы лишь кратко упомянем основные положения, касающиеся температуры кластеров и нано-

частиц. Это позволит лучше понять суть рассматриваемых в данной работе вопросов. Отметим, что данный обзор посвящён рассмотрению новых кинетических методов измерения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках, которые разработаны недавно и не обсуждались в указанных выше работах [35, 39].

Температура кластера (наночастицы) 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

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

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

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

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

где E и S — соответственно полная внутренняя энергия и энтропия кластера. Температуры, определяемые соотношениями (2.1) и (2.2), — это разные величины, и их различие может привести к принципиальным последствиям (см., например, работы [30, 38, 48, 49] и ссылки в них). При термодинамическом рассмотрении кластеров учитывается не только энергия теплового движения атомов, но также потенциальная энергия взаимодействия атомов в кластере [30, 35, 38, 39], в том числе энергия конфигурационного возбуждения. Под конфигурационным возбуждением понимаются переходы из основного состояния кластера на локальные минимумы многомерного пространства поверхности потенциальной энергии. В частности, именно конфигурационные возбуждения приводят к изменению структуры и агрегатного состояния кластеров [19, 30, 35, 38, 39, 48, 49].

Термодинамическое определение температуры кластеров является более полным и точным. Термодинамическое рассмотрение кластеров с учётом их полной внутренней энергии и энтропии позволяет описывать многие процессы, происходящие при структурных переходах, и даёт более глубокое и детальное понимание физики фазовых переходов в кластерах [30, 35, 38, 39, 49]. Так, на основе термодинамического рассмотрения была предсказана, например, возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления [50–55]. Экспериментально отрицательная теплоёмкость кластеров наблюдалась в ряде работ [56–61].

Следует отметить, что введение термодинамического параметра — температуры — для кластера как системы конечного числа частиц является (в отличие от объёмного вещества) проблематичным и требует обоснования и ряда уточнений. В экспериментах и при компьютерном моделировании кластер может рассматриваться как канонический либо микроканонический ансамбль атомов. Это означает, что кластер находится либо при

изотермических, либо при адиабатических условиях. Для определённой соотношениями (2.1) и (2.2) температуры подразумеваются изотермические условия существования кластера. Однако расширению пучка в вакуум, а также многим другим условиям исследования кластеров соответствуют адиабатические условия. Как будет показано далее, именно в адиабатических условиях конфигурационное возбуждение кластера изменяет его температуру. Отрицательная теплоёмкость кластера, которая наблюдается вблизи температуры плавления, также относится к адиабатическому случаю существования кластера. Она носит специфический характер благодаря существованию фаз кластера вблизи температуры плавления. Ниже мы кратко и на качественном уровне рассмотрим эти вопросы.

Характерной особенностью кластеров и наночастиц (систем небольшого размера) является то, что в них имеет место существование жидкого и твёрдого состояний в некоторой области температур в окрестности точки плавления [19, 30, 38, 39, 49, 62–76]. В результате теоретических исследований и компьютерного моделирования, выполненных ещё в 1970-х годах, установлено [77–81], что кластеры атомов и молекул могут показывать два (или более) стабильных состояния, соответствующих твёрдым и жидким формам. При подходящих условиях эти состояния могут соответствовать другим формам, например, стекловидной (glassy-like) [30, 82] или форме талого снега (slush-like) [48, 63, 71–73]. Существование фаз означает, что определённую часть времени кластер находится в твёрдом состоянии, а другую часть — в жидком. Поэтому поведение атомов в кластере можно характеризовать, по крайней мере, двумя эффективными (средними) температурами, соответствующими твёрдому и жидкому состояниям [30, 38, 39, 49, 75], поскольку типичное время установления теплового равновесия между колебаниями атомов в кластере намного меньше времени перехода между двумя агрегатными состояниями. Если же рассматривать кластер за времена, большие времён его нахождения в каждом из указанных фазовых состояний, то тогда кластер можно характеризовать только одной температурой, которая определяется статистическим термодинамическим усреднением по большому интервалу времени. Эти три температуры не слишком отличаются друг от друга [30, 49, 75] (см. также соотношение (2.8)).

Указанные особенности температуры кластера можно понять на основе рассмотрения характера взаимодействия между тепловым и конфигурационным возбуждениями кластера, находящегося в адиабатических (изоэнергетических) условиях, когда кластер представляет собой микроканонический ансамбль атомов. В этих условиях характер равновесия атомов в кластере определяется иерархией времён прихода в равновесие. В приближении двух агрегатных состояний [83] типичное время τ_{eq} установления теплового равновесия между связанными атомами в кластере составляет [30, 75] величину порядка

$$\tau_{\text{eq}} \sim \frac{1}{\omega_D}, \quad (2.3)$$

где ω_D — частота Дебая, обратно пропорциональная периоду колебаний атомов кластера ($\sim 10^{-14}$ с при $T \approx 300$ К). Типичное время τ_{ag} перехода кластера между агрегатными состояниями велико по сравнению

со временем τ_{eq} :

$$\tau_{\text{eq}} \ll \tau_{\text{ag}}, \quad (2.4)$$

поскольку такой переход связан с преодолением значительного энергетического барьера [30, 38, 49].

Рассмотрим кластер как микроканонический ансамбль связанных атомов и пренебрежём взаимодействием кластера с окружением, т.е. примем, что

$$\tau_{\text{ag}} \ll \tau_{\text{th}}, \quad (2.5)$$

где τ_{th} — типичное время обмена энергией между кластером и его окружением. Для времён более коротких, чем τ_{th} , кластер можно рассматривать как изолированную частицу. Введём теперь типичное время τ наблюдения кластера такое, что

$$\tau_{\text{ag}} \ll \tau \ll \tau_{\text{th}}. \quad (2.6)$$

Такая иерархия времён (соотношения (2.4)–(2.6)) приводит к специфической картине эволюции кластера и определения его температуры. Действительно, за время τ_{eq} устанавливается тепловое равновесие между колебаниями атомов кластера, и тогда тепловое движение атомов можно характеризовать температурой [84]. Вследствие критерия (2.4) эта температура различна для двух агрегатных состояний. Поэтому можно ввести отдельные температуры, T_{sol} и T_{liq} , для атомов твёрдого и жидкого состояний кластера [30, 38, 39, 49, 65, 70, 76]. В частности, в пределе Дюлонга–Пти энергия кластера даётся [30, 49] выражением

$$E = (3N - 6) k_B T_{\text{sol}} = \Delta E_{\text{mel}} + (3N - 6) k_B T_{\text{liq}}, \quad (2.7)$$

где ΔE_{mel} — энергия плавления кластера. Отсюда следует, что

$$\Delta T = T_{\text{sol}} - T_{\text{liq}} = \frac{\Delta E_{\text{mel}}}{(3N - 6) k_B}. \quad (2.8)$$

Для больших времён порядка τ можно ввести также общую температуру кластера, T_{cl} . Эта температура может быть выражена в терминах средней энергии индивидуальных атомов кластера (соотношение (2.1)), если усреднение произведено за достаточно большое время, порядка τ , в течение которого кластер может многократно изменить своё агрегатное состояние.

Если кластер не взаимодействует с окружением, то термодинамическое равновесие устанавливается внутри кластера. Тогда в дополнение к температурам твёрдого и жидкого агрегатных состояний можно ввести также общую кластерную температуру на основе термодинамического соотношения (2.2). Указанное соотношение можно использовать как для определения температур каждого из агрегатных состояний раздельно, так и для определения усреднённой по большому времени средней температуры кластера [30, 49].

Таким образом, если кластер находится в микроканонических (адиабатических) условиях, то рассмотренное выше разделение времён эволюции кластера позволяет идентифицировать температуры твёрдого и жидкого агрегатных состояний кластера раздельно [84]. Если кластер находится в канонических (изотермических)

условиях, то твёрдое и жидкое состояния могут быть также заданы разными средними кинетическими и потенциальными энергиями [30, 49, 75]. Однако если время наблюдения кластера большое по сравнению с типичным временем установления динамического равновесия между агрегатными состояниями, то становится возможным использовать единственную кластерную температуру [30, 49, 75].

В ансамбле, имеющем постоянную энергию, эффективная температура кластера, твёрдого или жидкого, может быть определена любым из двух способов: либо через среднюю кинетическую энергию частиц, либо через производную от внутренней энергии частиц по энтропии при постоянном объёме. В то время как эти два способа эквивалентны для определения температуры в случае канонического ансамбля макроскопических систем, они могут быть вовсе не эквивалентны для микроканонических ансамблей, в частности, для небольших систем, таких как кластеры и наночастицы. Определённая в терминах кинетической энергии эффективная температура твёрдого состояния должна быть выше эффективной температуры жидкого состояния при той же энергии (см. соотношение (2.8)). Следовательно, увеличение энергии кластера в области сосуществования твёрдого и жидкого состояний (в области фазового перехода) может привести к уменьшению его эффективной температуры. В указанных условиях в области фазового перехода, когда равновесие устанавливается при каждой новой энергии кластера, каждое небольшое увеличение этой энергии вблизи точки плавления частично идёт на возбуждение тепловых (колебательных) движений частиц и частично на конфигурационное возбуждение. Следовательно, теплоёмкость изолированного кластера изменяется вблизи точки плавления. Кроме того, возможен процесс, когда вместе с полученной извне новой порцией энергии часть внутренней кинетической энергии кластера также уходит на конфигурационное возбуждение. В этом случае происходит уменьшение температуры кластера с увеличением энергии, т.е. наблюдается отрицательная теплоёмкость кластера вблизи точки плавления [30, 38, 39, 49, 75].

Как уже отмечалось, переход из твёрдого агрегатного состояния в жидкое связан с конфигурационным возбуждением кластера. Поэтому существует также конфигурационная температура кластера, ответственная за это возбуждение [30, 49, 75]. При нулевой температуре сохраняется только конфигурационная часть энергии кластера, отвечающая возбуждению кластера относительно глобального минимума поверхности потенциальной энергии. При высоких температурах кинетическая энергия движения атомов может существенно превышать энергию конфигурационного возбуждения. Отметим, что довольно глубокое и детальное рассмотрение затронутых вопросов, а также фазовых переходов в кластерах, эволюции кластера вблизи фазовых переходов и существующих температур кластера дано в работах Берри (R.S. Berry) и его группы [30, 48, 49, 63–73, 75, 76, 82, 83], а также в работах Уэльса (D.J. Wales) [52, 53, 67, 74, 85–87] и Б.М. Смирнова [9, 30, 38, 48, 49, 75, 82, 83] (см. обзорные статьи и монографии [9, 19, 30, 38, 70, 86, 87] и приведённые в них ссылки).

Температура кластеров зависит от типа (состава) кластеров и способа их получения и стабилизации; она может варьироваться в широких пределах [35, 39].

Например температура кластеров ^3He и ^4He , стабилизированная за счёт процесса испарения, составляет соответственно 0,15 и 0,38 К [88, 89]. Температура кластеров благородных газов, получаемых в молекулярных пучках, а также методом агрегации составляет, 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 одного–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. В равновесных условиях верхнее предельное значение температуры кластера определяется точкой кипения вещества кластера [35, 39].

Кластерная температура является важным физическим параметром и играет существенную роль во многих физико-химических процессах с участием кластеров и кластерных пучков [35]. От температуры кластеров зависят поляризуемость и магнитные моменты, потенциалы ионизации, структура и оптические свойства кластеров. Температура кластеров влияет также на многие другие свойства кластеров и процессы с их участием [90, 91], в том числе на определяющие при химических реакциях процессы передачи заряда при столкновениях кластерных ионов с атомами металлов [92, 93].

От температуры кластеров и кластерных ионов зависят каналы их фрагментации при столкновении с атомами и с твёрдой поверхностью [13, 31, 35], а также механизмы релаксации энергии — фрагментация, эмиссия заряженных частиц (электронов и ионов), излучение света [31, 35, 94, 95]. Температура кластеров существенно влияет на скорости их реакций с другими реагентами [96, 97], а также на скорости и каналы химических реакций, протекающих на поверхности или внутри больших ($N \geq 10^3$) ван-дер-ваальсовых кластеров [25, 28, 98–101].

От температуры кластеров зависят также их деформация и подвижность на поверхности [102–104]. Это проявляется, например, при формировании наноструктур на поверхности и осаждении плёнок из кластеров [103, 104]. Большие кластеры ($N \geq 10^3$), характеризующиеся высокой внутренней температурой, при осаждении на горячую поверхность легко деформируются и формируют двумерные структуры. Так, в работе [103] методом молекулярной динамики показано, что кластеры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с числом частиц $N = 10^3$, имеющие температуру $T_{\text{cl}} \geq 2400$ К, при осаждении на поверхность пиролитического графита образуют плёнку толщиной не более двух атомных слоёв. Установлено, что благодаря большой внутренней энергии горячие кластеры нанометрового размера легко деформируются на твёрдой поверхности, трансформируясь при этом из трёхмерных структур в двумерные. Такая трансформация может происходить даже при комнатной температуре поверхности [104]. Высокая энергия кластеров позволяет атомам легко преодолевать существующие локальные барьеры и переориентироваться на поверхности так, что при этом образуется очень качественная плёнка. Такая технология открывает возможность получения тонких плёнок сверхпроводящих материалов.

3. Краткий обзор ранних методов определения температуры кластеров и наночастиц. Распределение температуры в небольших кластерах

3.1. Ранние методы определения температуры кластеров и наночастиц

Существует ряд методов определения температуры кластеров и наночастиц [35]. Это метод дифракции электронов [105–109]; детектирование равновесного излучения от возбуждённых или нагретых кластеров [110–113]; измерение температуры подложки, на которой адсорбированы кластеры [114, 115]; определение температуры кластеров, получаемых в сопловых источниках без газоносителя, на основе термодинамических параметров вещества, из которого состоят кластеры [116–123]; измерение температуры возбуждённых и фрагментирующихся кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов [122–125]. Особое место занимает уникальный прецизионный метод измерения температуры больших кластеров (нанокапелек) сверхтекущего ^4He по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения внедрённых в них молекул [24, 26–28, 126].

Метод дифракции электронов [105–109] основан на том, что электронный пучок, пересекающийся с кластерным пучком, формирует дифракционные кольца [105]. По диаметрам колец можно определить параметры решётки, которые в свою очередь позволяют определить температуру решётки на основе сравнения с данными для объёмного вещества. При этом учитываются также размерные эффекты в кластерах. Однако этот метод определения температуры применим только для кластеров, кристаллизующихся в ту же фазу, что и объёмное вещество. Например, в случае кластеров инертных газов для применения этого метода необходимо, чтобы кластер состоял из 10^3 или более атомов, поскольку кластеры меньшего размера имеют не плотноупакованную кристаллическую, а квазикристаллическую икосаэдральную структуру (см., например, работу [35] и ссылки в ней).

Метод определения температуры кластеров за счёт детектирования равновесного излучения [110–113] применяется для горячих или возбуждённых кластеров. Следует отметить, что в большинстве методов получения кластеров (лазерный метод, метод распыления, импульсные разряды, расширение горячего пара) формирующиеся кластеры, если они не охлаждены за счёт столкновений с газом-носителем, являются горячими. Дополнительное возбуждение кластеров интенсивным лазерным излучением [110–112, 127–130], электронным ударом [113, 131–134], энергичными ионами [135, 136], при столкновении с твёрдой поверхностью [13, 31] или в химических реакциях [137] переводит их в высоковозбуждённые состояния. За счёт высокой плотности состояний кластера энергия возбуждения быстро переходит в тепло, в результате чего кластер сильно нагревается. Нагретый до высокой температуры кластер, как и любое "чёрное тело", излучает свет. Спектры излучения позволяют определять с довольно хорошей точностью внутреннюю температуру излучающих кластеров, а также скорости их охлаждения или нагрева [35].

Температура кластеров, осаждённых на поверхность или конденсированных на ней, определяется температу-

рой поверхности ($T_{\text{cl}} = T_s$) [114, 115, 138–143]. На холодной поверхности может иметь место также и сам процесс формирования кластеров и роста кластерных слоёв [114, 115, 142–146]. Температура поверхности (а следовательно, и кластеров) может изменяться в широких пределах, в зависимости от того, какого типа (состава) кластеры предполагается формировать и стабилизировать. Для формирования кластеров на холодной поверхности можно использовать как атомные и молекулярные пучки и потоки распылённого лазером вещества, так и разрежённый газ, находящийся в камере при низком давлении [35].

Метод определения температуры кластеров, основанный на измерении кинетической энергии отлетающих фрагментов, состоит в том [122, 123] (см. также разделы 4.2 и 4.3), что средняя кинетическая энергия ε^* , с которой атом или молекула покидают поверхность кластера, может являться мерой температуры переходного состояния кластера. Если процесс фрагментации кластера описывается моделью твёрдой сферы, то эта связь устанавливается [122, 123] соотношением

$$\varepsilon^* = k_B T_{\text{cl}}^*, \quad (3.1)$$

где T_{cl}^* — температура переходного состояния кластера. Следует, однако, отметить, что измеренная таким образом температура (в случае небольших кластеров) будет меньше температуры фрагментирующего материнского кластера, поскольку часть энергии кластера идёт на испарение мономера [122, 123]. Отметим также, что именно измерение кинетической энергии фрагментов диссоциации лежит в основе определения температуры кластеров в рассматриваемых в данном обзоре методах (см. раздел 4).

Оригинальный метод измерения температуры кластеров, возбуждённых лазером (а также их температуры и теплоты плавления), разработан Хаберлендом с сотрудниками в работах [56–59, 147, 148] (см. также обзор [39] и ссылки в нём). В указанных работах, посвящённых исследованию термических свойств кластеров, были получены с использованием лазерного возбуждения калорические кривые (зависимости энергии кластеров от температуры) для селектированных по массе кластерных ионов натрия в пучке. На основе экспериментальных калорических кривых определялись температура плавления и теплота плавления кластеров определённого размера, а также их температура при лазерном возбуждении. В указанном методе сами кластеры использовались для измерения их температуры как высокочувствительные калориметры. В экспериментах использовались два масс-спектрометра: один — для селекции кластеров выбранного размера, а другой — для анализа фрагментации указанных кластеров при их возбуждении лазером либо при тепловом нагреве. Основная идея эксперимента состоит [56, 58, 147] в следующем. Кластер, имеющий температуру T_1 , нагревается до температуры T_2 за счёт поглощения лазерного фотона с энергией $\delta E = h\nu$. Возбуждённый лазером кластер фрагментирует и показывает вполне определённый масс-спектр. Установившаяся после возбуждения температура кластера T_2 затем определяется по значению температуры кластерного источника за счёт её повышения до тех пор, пока нагретые теплом кластеры не начнут показывать ту же самую картину фрагмен-

ции (тот же самый масс-спектр), что и кластеры, нагретые лазером. Таким образом, в указанных работах температура кластеров, возбуждённых лазером, определялась на основе сопоставления (при одинаковой внутренней энергии кластеров) картин их фрагментации, полученных при лазерном возбуждении и при нагреве сопла.

Уникальный способ измерения температуры кластеров продемонстрирован на примере нанокапелек (кластеров) сверхтекучего гелия. Температура капелек определяется [24, 26–28, 126] по спектрам ИК-поглощения внедрённых в них молекул. Этот метод является наиболее прямым и точным. Внутри капелек сверхтекучего гелия молекулы врачаются почти свободно. В результате в спектрах ИК-поглощения отчётливо проявляется вращательная структура, на основе которой можно определить заселённости вращательных уровней молекулы, а следовательно, и температуру молекулы внутри кластера. Сопоставление экспериментального спектра с расчётным позволяет уточнить значение полученной температуры [26–28, 126].

Большой прогресс в исследовании и определении температуры кластеров был достигнут благодаря анализу процесса охлаждения кластеров за счёт испарения [116, 117] и введению понятия "испарительный ансамбль" [118–124]. Чтобы охарактеризовать кластеры, получаемые в сопловых источниках, Гспан [117] предположил, что указанные кластеры интенсивно испаряются и что константа скорости испарения равна обратной величине промежутка времени между последовательными событиями процесса испарения. Гспан предположил также, что выражение для константы k_{ev} скорости испарения имеет вид, аналогичный формуле Аррениуса:

$$k_{\text{ev}} = A \exp \left(-\frac{\Delta E_{\text{ev}}}{k_B T_{\text{cl}}} \right), \quad (3.2)$$

где ΔE_{ev} — энергия (теплота) испарения на частицу. В предположении, что предэкспоненциальный множитель A является универсальной константой, соотношение (3.2) устанавливает связь между энергией ΔE_{ev} и температурой кластера. Учитывая эту формальную связь, можно определить температуру испаряющихся кластеров. Полученные таким способом значения температуры хорошо согласуются с экспериментальными данными [35, 39, 116, 123]. Вместе с тем необходимо было описывать также кластеры, получаемые другими методами (например, распылением, лазерной абляцией, в разрядах). Свойства этих небольших агрегатов (кластеров и наночастиц) также контролировались процессом испарения. В дальнейшем в работах Клотса [118–123] предложенная Гспаном процедура была значительно развита и усовершенствована. Для того чтобы моделировать эволюцию небольших систем, были необходимы более общие подходы [119]. Именно таким подходом явилась предложенная в работе [118] модель испарительного ансамбля.

Рассмотрение кластерной температуры в работах Клотса основано на теории мономолекулярных реакций [149, 150]. Однако в случае кластеров процессы диссоциации (испарения) рассматриваются с привлечением для описания системы энергии вместо температуры. Точные вычисления констант скоростей испарения выполнены в работах [119, 122]. Эти вычисления основываются на определении температурных (канонических) констант

скоростей испарения, по которым затем находятся микроканонические (зависящие от энергии частиц) константы скорости. Полученный в указанных работах основной результат, имеющий непосредственное отношение к рассматриваемой нами проблеме, состоит в том, что температуру испаряющегося агрегата (кластера, наночастицы) можно с довольно хорошей точностью оценить [123] (см. также обзор [35]) из следующего соотношения:

$$k_B T_{\text{cl}} \approx \frac{\Delta E_{\text{ev}}}{G}, \quad (3.3)$$

где G — параметр Гспана [35, 39, 122, 123]. Указанный параметр равен примерно 25–30 и почти не зависит от материала кластера [35, 122, 123].

Большой вклад в исследование проблемы испарительного охлаждения кластеров и развитие соответствующей теории был сделан Хансеном (K. Hansen) с соавторами [151–157] (см. также раздел 3.2). Целенаправленное использование процесса испарения привело к развитию наиболее эффективных и продуктивных методов кластерной физики. Особо следует отметить применение испарительного ансамбля для исследования вариаций стабильности кластеров в зависимости от размера и получения информации о внутренней структуре кластеров [7, 158]. В частности, этот метод использовался для исследования вариаций стабильности кластеров в зависимости от их электронной оболочечной структуры [159, 160]. Метод испарения применялся также для определения энергии активации (диссоциации) кластеров натрия [156, 157] и исследования плазмонного поглощения кластеров [161].

Отметим, что соотношение (3.3) устанавливает связь между температурой кластера и теплотой испарения. Вместе с тем следует отметить, что температура кластеров вовсе не является постоянной величиной, как это, казалось бы, следует из соотношения (3.3). Температура кластеров зависит от размера, поскольку от него зависит также энергия испарения атомов (или молекул) с поверхности кластера (см., например, обзоры [35, 39] и ссылки там).

В заключение этого раздела отметим, что существует также связь между температурой кластера и межмолекулярным потенциалом взаимодействия атомов (молекул) в кластере [35]. Чем сильнее притяжение между атомами в кластере, тем выше температура кластера и, наоборот, чем слабее притяжение атомов, тем ниже конечная температура кластера. Эта связь находится в согласии с процессами конденсации и испарения в кластерных пучках [35, 39, 162].

3.2. Распределение температуры (внутренней энергии) небольших кластеров

Развитие теории испарительного ансамбля привело к ряду очень интересных результатов [116–124, 151, 155]. Наиболее важным является вывод о том, что ансамбль кластеров данного размера характеризуется определённым распределением температуры (внутренней энергии). Другим значимым результатом является утверждение, что температуру кластера в данный момент времени можно оценить довольно точно (даже без знания начальной температуры кластера), если известно время, которое прошло с момента, когда кластер впервые начал охлаждаться за счёт испарения [116–124, 151, 155].

Ключом к пониманию проблемы внутренней энергии (температуры) кластеров стало наблюдение того факта, что благодаря небольшому размеру кластера его теплоёмкость мала. Поэтому, в отличие от макроскопического вещества, испарение кластеров является не непрерывным, а ступенчатым процессом. Даже при одном акте испарения кластер существенно охлаждается. Кроме того, при обычных условиях время измерения в эксперименте гораздо больше предэкспоненциального времени в выражениях для термически активированных процессов [35, 39, 116, 117]. Вследствие этого температура кластера значительно меньше энергии активации для испарения (см., например, соотношение (3.3)). Учитывая оба факта, можно предположить, что два последовательных акта испарения от одного и того же кластера могут иметь константы скорости, отличающиеся на порядки величины.

Схематически это проиллюстрировано на рис. 1а, где показан процесс испарения кластера натрия, содержащего 50 атомов [151]. На каждом шаге кластер теряет один атом и охлаждается на величину энергии активации процесса, составляющую около 0,9 эВ [156, 157]. Поскольку скорость испарения экспоненциально зависит от температуры кластера (см. соотношение (3.2)), то даже небольшое изменение температуры оказывает сильное влияние на скорость дальнейшего испарения. Из-за малой теплоёмкости температура небольшого кластера существенно уменьшается с каждым актом испарения, и вероятность для последующего испарения уменьшается от шага к шагу на порядки величины. Иная

ситуация реализуется в случае кластеров большего размера (рис. 1б). Так, например, в случае кластера натрия, состоящего из 200 атомов, в каждом акте испарения кластер охлаждается на значительно меньшую величину (примерно на 20°) и скорости испарения в цепочке отличаются всего примерно в 2 раза, а не примерно в 100 раз, как в случае рис. 1а. Очевидно, что с увеличением размера кластера его температура в результате одного акта испарения будет уменьшаться на всё меньшую величину, а скорости последующих актов испарения в цепочке будут практически совпадать.

Таким образом, в случае небольших кластеров в цепочке распада с несколькими ступенями испарения последняя ступень всегда характеризуется наибольшим временем для своей реализации и доминирует во временной шкале (см. рис. 1а). Следовательно, время, которое потребовалось на последнее испарение, является эффективным временем всего процесса охлаждения кластера. Эта хорошо установленная связь между временем охлаждения и скоростью испарения означает, что в ансамбле кластеров данного размера в каждый момент времени существует максимальная скорость испарения. Зная максимальную скорость испарения, можно получить (согласно, например, соотношению (3.2)) хорошо определённый верхний предел, T_{\max} , для распределения кластерных температур. Кластеры, имеющие более высокую температуру, являются слишком горячими, чтобы оставаться в данном состоянии за время охлаждения. Поэтому они будут испарять атомы и отсутствовать в ансамбле кластеров данного размера.

С другой стороны, для указанного размера кластеров существует также наиболее низкая температура, T_{\min} , которая определяется распадом кластеров предыдущего размера в цепочке испарения. Очевидно, такие кластеры также имеют верхний температурный предел. Кластеры с температурой большей этого максимального значения будут испаряться в течение времени охлаждения. Следовательно, самая низкая температура кластеров размера N соответствует наиболее высокой температуре кластеров размера $N + 1$ минус уменьшение температуры за счёт испарения одной частицы [151]. Поскольку максимальная температура двух сопредельных кластеров в цепочке распада существенно одна и та же (если энергия активации одна и та же), то разность между максимальной и минимальной температурами просто даётся величиной уменьшения температуры ΔT за время одного испарения. Эта величина, очевидно, определяется энергией испарения и теплоёмкостью кластера и (без учёта кинетической энергии испарившейся частицы) даётся выражением

$$k_B \Delta T = \frac{\Delta E_{ev}}{(3N - 6)} \approx \frac{\Delta E_{ev}}{3N}, \quad (3.4)$$

где ΔE_{ev} — энергия испарения или порог активации, N — число атомов в кластере, а $(3N - 6)$ — число колебательных степеней свободы кластера.

При таких предположениях все особенности в конечном распределении кластеров по энергии (по температуре), которые первоначально были горячими с широким энергетическим распределением, могут быть получены на основе рассмотрения только последней ступени испарения. В результате для небольших кластеров формируется примерно прямоугольное распределение (рис. 2),

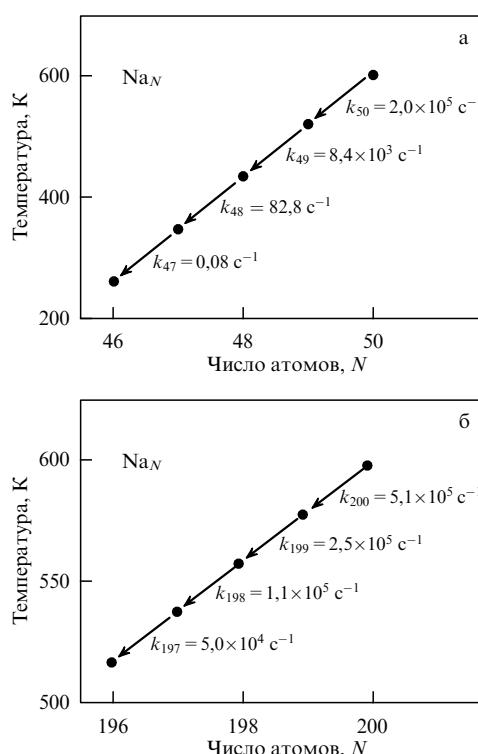


Рис. 1. (а) Последовательность нескольких испарений атомов от кластера Na₅₀. Испарение всего лишь нескольких атомов приводит к драматическому изменению температуры кластера. Менее чем за 1 мс кластер охлаждается от 600 до 400 К [151]. (б) Последовательность испарений атомов от кластера Na₂₀₀. В противоположность распаду кластера Na₅₀ (рис. 1а), скорости испарения теперь сравнимы по величине [151].

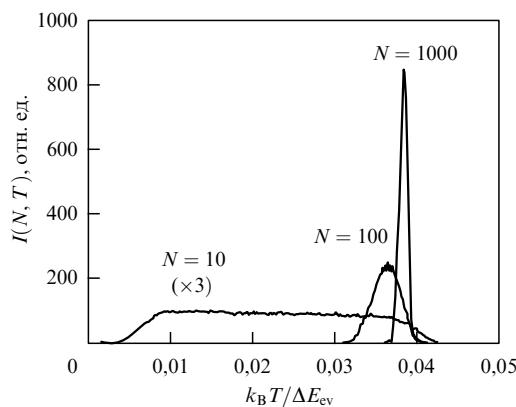


Рис. 2. Распределения температуры для кластеров с размерами $N = 10, 100$ и 1000 , полученные методом Монте-Карло. Для $N = 10$ распределение увеличено в 3 раза. В то время как для $N = 10$ распределение почти плоское, для $N = 100, 1000$ оно имеет гауссову форму [151].

которое ограничено значениями T_{\max} и T_{\min} . Ширина этого распределения по температуре составляет $k_B \Delta T \approx \sqrt{\Delta E_{ev}/3N}$. На рисунке 2 видно, что для сравнительно больших кластеров ($N \geq 100$) энергетическое распределение имеет гауссову форму. С увеличением размера кластера ширина энергетического распределения уменьшается, и разность между T_{\max} и T_{\min} стремится к нулю. Следовательно, в случае больших кластеров температуры соседних по размеру кластеров, а также скорости последовательных ступеней в цепочке испарения будут практически равны между собой. Это — важные выводы теории испарительного ансамбля [121, 151] и их следует учитывать при экспериментальном определении температуры кластеров и наночастиц небольшого размера.

4. Кинетические методы определения температуры кластеров и наночастиц

В основе кинетических методов определения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках лежит процесс измерения кинетической энергии фрагментов, образующихся при испарении (диссоциации) горячих или возбуждённых лазерным излучением кластеров [122, 123]. Температуру кластера можно определить также на основе внутренней энергии испарившихся от кластера фрагментов (молекул, димеров) [125, 151]. Как уже отмечалось в разделе 3.1, средняя кинетическая энергия ε^* , с которой атом или молекула покидают поверхность кластера, может являться мерой температуры переходного состояния. Следовательно, на основе измерения кинетической или внутренней энергии (квантового состояния) фрагментов диссоциации можно определить температуру распадающегося кластера [122, 123]. Информацию о температуре фрагментирующего кластера можно получить также из измерений отдачи (отклонения) и выхода из пучка больших дочерних фрагментов. В рассматриваемых далее методах использовались оба подхода.

4.1. Измерение температуры кластеров Na_N по отдаче фрагментов

В данном разделе мы рассмотрим метод определения температуры нейтральных кластеров Na_{20} , в основе

которого лежит измерение отдачи (вылета из пучка) дочерних фрагментов, образующихся при испарении указанных кластеров [124]. Суть метода заключается в следующем. Кластеры, формирующиеся в источнике со сверхзвуковым расширением, облучаются лазерным излучением на некотором расстоянии от входной апертуры детектора пучка. Варьируя это расстояние и одновременно измеряя изменение интенсивностей ионных пиков исходного кластера и дочерних фрагментов, можно определить каналы фрагментации, а также получить информацию о температуре исходного кластера и его фрагментов.

Кластер Na_{20} авторами работы [124] был выбран как модельная система по следующим соображениям. Во-первых, Na_{20} — это кластер с заполненной оболочкой, и он довольно хорошо изучен. Во-вторых, он является представителем доминирующего магического числа в масс-спектре натрия; аномально большое его содержание, по сравнению с ближайшими по размеру кластерами (см. раздел 4.1.1), позволяет реализовать такие условия, при которых мешающий в эксперименте вклад от фрагментации кластеров другого размера (см. раздел 4.1.2) минимален.

4.1.1. Эксперимент и метод. Схема экспериментальной установки показана на рис. 3 [124], а конструкция сопла подробно описана в работе [163]. Наполненная натрием печка из нержавеющей стали нагревалась до температуры 595°C . Пары натрия уносились из неё через сопло (нагретое до температуры 770°C) аргоном, служащим в качестве газа-носителя, при давлении над соплом 7 атм, и далее проходили через скиммер (конусную диафрагму), с помощью которого формировался молекулярный/кластерный пучок. Скорость кластеров в пучке составляла $1100 \pm 30 \text{ м с}^{-1}$ (для Na_{20}) [163]. Пучок свободно проходил расстояние 2,0 м, после чего падал на круглую диафрагму A1 диаметром 3,175 мм; этой диафрагмой определялся поперечный размер фрагментирующего пучка. Сразу за диафрагмой кластерный пучок облучался аргоновым ионным лазером, работающим в многомодовом режиме. Лазерный луч пересекал кластерный пучок под прямым углом. Средняя энергия фотона лазерного излучения составляла 2,5 эВ. Лазерный пучок предварительно расширялся цилиндрической линзой и проходил через щель S шириной 1 мм. Это

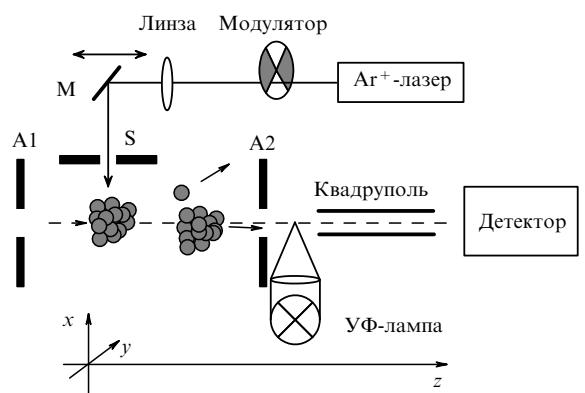


Рис. 3. Принципиальная схема эксперимента по определению температуры кластеров натрия на основе измерений отдачи (вылета из пучка) фрагментов (детали см. в тексте) [124].

обеспечивало равномерное облучение кластерного пучка в поперечном направлении полоской света интенсивностью около $0,9 \text{ Вт} \cdot \text{мм}^{-2}$. При такой интенсивности детектируемый сигнал от кластеров Na_{20} уменьшался в результате их фрагментации примерно на 30 %.

Вторая круглая диафрагма А2 диаметром 1,27 мм расположена за областью пересечения лазерного и кластерного пучков. Принцип эксперимента можно понять по рис. 3. Фотодиссоциация исходного (материнского) кластера приводит к отдаче дочернего кластера и его отклонению из пучка. Однако, если дочерний кластер образовался вблизи апертуры детектора А2, он пройдет через отверстие и будет зарегистрирован детектором. Вероятность этого процесса зависит от расстояния L от зоны возбуждения кластеров до диафрагмы А2 и от кинетической энергии, приобретённой дочерним кластером при испарении атома от материального кластера (т.е. от температуры материального кластера, см. соотношение (3.1)).

Расстояние L между лазерным пятном и диафрагмой А2 изменялось от 10 до 42 мм. Кластеры, которые проходили через диафрагму А2, ионизовались фильтрованным излучением $\text{Hg}-\text{Xe}$ ультрафиолетовой (УФ) лампы. Фильтр служил для того, чтобы задержать коротковолновое УФ-излучение лампы и пропустить только光子 с энергией, близкой к энергии ионизации кластеров, тем самым уменьшив нежелательный процесс интенсивной фрагментации кластеров УФ-излучением. Свет от УФ-лампы фокусировался в пятно размером примерно 3 мм. Далее с помощью квадрупольного масс-спектрометра производилась селекция ионизованных кластеров по массам и их детектирование с помощью вторичного электронного умножителя. Результаты измерений накапливались и обрабатывались с помощью персонального компьютера. Сигналы, индуцированные кластерным пучком без возбуждения лазерным излучением и при его возбуждении, регистрировались попаременно за счёт модуляции лазерного луча прерывателем, работающим на частоте 150 Гц.

После поглощения фотона интенсивность сигнала от выбранного кластера, например, Na_{18} , изменяется в результате двух различных реакций. Одна — это фрагментация Na_{18} на более мелкие кластеры, происходящая с вероятностью α . Вызванное этим процессом уменьшение сигнала не зависит от расстояния L . Вторая — это фрагментация Na_{20} на Na_{18} , процесс, которому присвоен вес R^{-1} . Вклад этого процесса растёт с уменьшением расстояния L . Поскольку авторы работы [124] интересовались каналом, в котором материальный кластер Na_{20} фрагментировался на дочерний кластер Na_{18} , они нормировали измеренный сигнал Na_{18} следующим образом:

$$S_{18}(L) = R \frac{\text{Na}_{18}(\text{laser-on}) - \text{Na}_{18}(\text{laser-off})}{\text{Na}_{20}(\text{laser-off}) - \text{Na}_{20}(\text{laser-on})} \alpha. \quad (4.1)$$

Обе константы, R и α , определялись из измеряемых в эксперименте сигналов. Первая находилась из нормировки экспериментальных данных. Вторая константа определялась следующим образом. Для больших расстояний L сигнал Na_{18} , который происходит от Na_{20} , пропорционален телесному углу, определяемому апертурой диафрагмы А2 детектора из точки, в которой фрагментирует материальный кластер. Другими словами, сигнал от дочернего кластера Na_{18} при больших значениях L

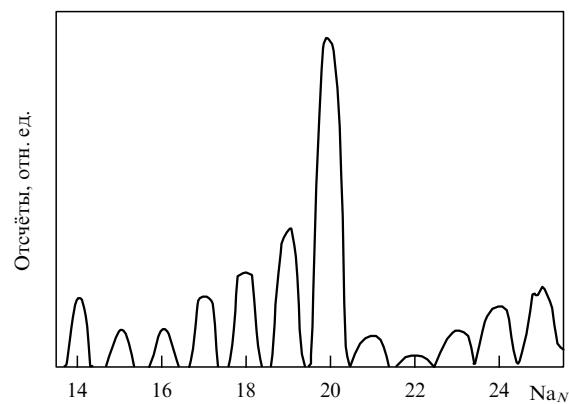


Рис. 4. Типичный масс-спектр кластеров натрия в области от Na_{14} до Na_{25} [124].

пропорционален $1/L^2$. Поэтому α получается из зависимости отношения сигналов $\text{Na}_{18}(\text{laser-on})/\text{Na}_{18}(\text{laser-off})$ от $1/L^2$ путём её экстраполяции прямой линией до $L = \infty$.

Та часть материальных кластеров Na_{20} , которая фрагментируется после поглощения лазерного излучения, должна появляться в каналах регистрации, в которых детектируются дочерние кластеры. Сам сигнал от кластеров Na_{20} практически не изменяется за счёт фрагментации кластеров большего размера, поскольку содержание кластеров Na_{21} , Na_{22} и Na_{23} составляет не более 10 % от содержания Na_{20} (рис. 4). Это подтверждалось тем, что сигнал $\text{Na}_{20}(\text{laser-on})$ практически не изменялся с изменением расстояния L [124]. Наклон и кривизна измеренных в эксперименте кривых обеднения сигнала (depletion curves) от кластеров, $S_N(L)$ (рис. 5), зависят от энергии отдачи дочернего кластера NaN , а следовательно, от его температуры.

Анализ кинетики испарения кластеров и обработку полученных экспериментальных данных авторы выполнили с использованием статистической теории Вейскопфа [164, 165]. Применив эту теорию, авторы построили модель процесса фрагментации кластеров и определили температуру фрагментов, а также температуру исходного материального кластера. Нагретые лазером кластеры охлаждались за счёт испарения либо

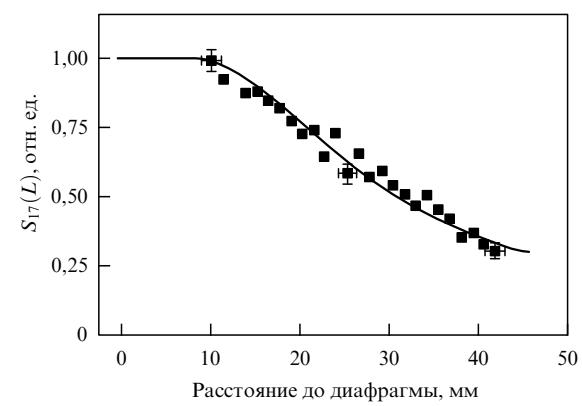


Рис. 5. Измеренная интенсивность сигнала Na_{17} в функции расстояния от зоны возбуждения кластеров до диафрагмы детектора (квадраты) и расчётная кривая для экспериментальных данных $T(\text{Na}_{20}) = 440 \text{ К}$ и каналов испарения (4.6) и (4.7) (сплошная линия) [124].

мономеров (Na), либо димеров (Na_2). В расчётах процесса испарения кластеров авторы использовали метод Монте-Карло. Не вдаваясь в детали расчёта, отметим наиболее важные принятые предположения и рассмотрим основные полученные в работе [124] результаты.

Во-первых, в расчётах учитывалось уменьшение числа степеней свободы кластера после каждой ступени испарения. Для случая испарения мономера должно выполняться следующее соотношение:

$$(3N - 6) k_B T_m = \{[3(N - 1) - 6] + 2\} k_B T_d + \Delta E_{ev}, \quad (4.2)$$

где T_m и T_d — температура исходной (материнской) и дочерней частицы соответственно.

Тем самым авторами сделано стандартное предположение о температурном равновесии между всеми колебательными степенями свободы в кластере. Разность энергий, связанная с изменением электронных степеней свободы и свободных энергий исходной и дочерней частиц, содержится в энергии диссоциации или испарения ΔE_{ev} . Дополнительный член $2k_B T_d$ в правой части соотношения (4.2) учитывает среднюю кинетическую энергию испарившейся частицы [165]. Отметим, что если в эксперименте определена температура дочернего кластера, то на основе соотношения (4.2) можно определить температуру и материнского кластера с учётом того, что энергия (теплота) испарения ΔE_{ev} известна.

В случае испарения от кластера димера связь несколько более сложная, поскольку димер имеет две вращательные степени свободы, каждая с энергией $k_B T/2$, и одну колебательную степень свободы с энергией $k_B T$. В предположении, что температура димера равна температуре дочернего кластера, имеем

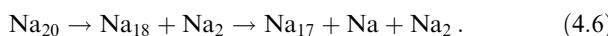
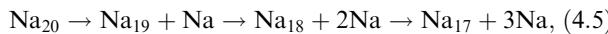
$$(3N - 6) k_B T_m = \{[3(N - 2) - 6] + 4\} k_B T_d + \Delta E_{ev}. \quad (4.3)$$

Для определения температуры материнского кластера до возбуждения лазерным излучением авторы [124] использовали следующее соотношение:

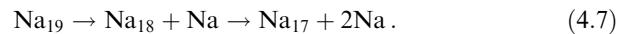
$$(3N - 6) k_B T_{before} + h\nu = (3N - 6) k_B T_{after}, \quad (4.4)$$

где $h\nu = 2,5 \text{ эВ}$ — энергия кванта лазерного излучения.

4.1.2. Результаты измерений. На рисунке 5 показаны полученные для кластера Na_{17} экспериментальные данные вместе с результатом расчёта. Поскольку измеряемый сигнал является функцией отдачи дочерних кластеров при испарении атомов или небольших фрагментов, необходим учёт всех возможных каналов фрагментации. Для случая кластера Na_{17} , дающего максимальный сигнал в рассматриваемых измерениях, возможные каналы реакций, приводящих к формированию данной массы из наиболее распространённой массы Na_{20} , — это либо испарение мономеров (соотношение (4.5)), либо мономеров и димеров (соотношение (4.6)). Испарение димеров от кластеров с нечётным числом электронов авторами не рассматривалось, поскольку такой процесс в экспериментах не наблюдается [166]:



Дополнительный вклад может давать фрагментация кластера Na_{19} (см. соотношение (4.7)). Однако этот вклад может быть только небольшой поправкой, поскольку содержание Na_{20} почти в четыре раза больше содержания Na_{19} (см. рис. 4). Тем не менее авторы учитывали и этот процесс:



Рассмотренные реакции включают в себя все каналы образования детектируемого продукта Na_{17} . Действительно, фрагменты, формирующиеся при диссоциации Na_{18} , являются настолько горячими [124], что они будут фрагментироваться далее ещё до прихода на детектор. С другой стороны, каналы испарения кластеров большего размера, чем Na_{20} , будут эффективно заканчиваться ещё до достижения массы Na_{17} .

Рассмотренные каналы фрагментации использовались авторами [124] для подгонки расчётов и экспериментальных данных. В результате были получены два варианта температур. Канал (4.5) даёт следующую последовательность температур для фрагментов: $T(\text{Na}_{19}) = 865 \text{ К}$, $T(\text{Na}_{18}) = 685 \text{ К}$ и $T(\text{Na}_{17}) = 480 \text{ К}$. Тогда для температуры материнского кластера Na_{20} получается значение 515 К до его возбуждения лазерным излучением. Вторая возможность (соотношение (4.6)) даёт, соответственно, следующие температуры: $T(\text{Na}_{18}) = 780 \text{ К}$ и $T(\text{Na}_{17}) = 575 \text{ К}$. Температура материнского кластера Na_{20} до возбуждения лазерным излучением в этом случае составляет 440 К . С помощью дополнительных измерений и анализа результатов авторы [124] установили, что основным каналом образования фрагментов Na_{17} является канал диссоциации (4.6). Авторы проанализировали также источники ошибок измерений и расчёта и установили предельную величину ошибки, равную $\pm 65 \text{ К}$. Таким образом, полученная температура кластеров Na_{20} в пучке составляет $T(\text{Na}_{20}) = 440 \pm 65 \text{ К}$. Для сравнения отметим, что температура сопла источника кластерного пучка составляла 1040 К .

4.1.3. Выводы. Итак, в рассмотренном методе [124] измерение температуры свободных металлических кластеров Na_{20} в пучке основано на возбуждении кластеров лазерным излучением. Поглощение лазерных фотонов приводило к нагреву кластеров, в результате чего индуцировалась цепочка их фрагментации. При этом кластеры последовательно испаряли атомы и димеры и охлаждались. Кинетическая энергия, которая освобождалась при испарении кластеров, измерялась по отдаче дочерних фрагментов. Полученное авторами значение температуры для кластеров Na_{20} хорошо согласуется с результатами расчётов в рамках модели испарительного ансамбля [124].

В заключение отметим, что описанные в данном разделе довольно сложные эксперименты по измерению температуры кластеров Na_{20} в молекулярном пучке оказались возможными лишь благодаря тому, что указанный кластер является доминирующим магическим кластером и его содержание значительно превышает содержание соседних по размеру кластеров натрия в пучке. Именно это обстоятельство позволило чётко определить каналы фрагментации исходного кластера и каналы формирования дочерних кластеров, а также

довольно точно измерить долю дочерних кластеров, образующихся при диссоциации (испарении) магического материнского кластера Na_{20} . Поэтому этот эксперимент показывает также, насколько сложным является выбор метода для определения температуры кластеров и условий, при которых возможно успешное проведение экспериментов по определению температуры свободных кластеров в молекулярных пучках.

4.2. Определение температуры возбуждённых кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ из измерений кинетической энергии фрагментов диссоциации — молекул CF_3I

В данном и в следующем разделе 4.3 мы рассмотрим кинетические методы определения температуры свободных молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров в пучках, которые были разработаны недавно в Институте спектроскопии РАН. Вначале проанализируем метод определения температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ (со средним числом частиц $N \approx 110$) в молекулярном пучке на основе прямого измерения кинетической энергии фрагментов диссоциации — молекул CF_3I [167]. Фрагментация кластеров происходила в результате их возбуждения интенсивным ИК-излучением импульсного CO_2 -лазера. Молекулы CF_3I , составляющие кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_N$, могут легко возбуждаться резонансным излучением CO_2 -лазера (в том числе многофотонным образом [168, 169]) при воздействии на колебание v_1 (1075 cm^{-1} [170]) молекул. Процессы ИК многофотон-

ного возбуждения (МФВ) и многофотонной диссоциации (МФД) этих молекул довольно хорошо изучены [171], в том числе в молекулярных пучках и струях [172–176]. Ранее в работе [177] было показано, что молекулы CF_3I легко образуют кластеры при сверхзвуковом расширении газа из импульсного сопла. Были измерены основные характеристики образующегося пучка кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$. Кроме того, было установлено, что под действием импульса излучения CO_2 -лазера происходит диссоциация этих кластеров. На основе многофотонной ионизации частиц УФ-излучением (УФ-МФИ) была разработана [177] техника детектирования кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$. В рассматриваемой работе [167] были найдены условия детектирования с помощью УФ-МФИ и самих молекул CF_3I . Таким образом, оказалось возможным избирательно детектировать как сами исходные кластеры, так и продукты их распада — молекулы CF_3I . Это дало возможность авторам работы [167] измерять концентрацию кластеров и молекул в пучке как до возбуждения кластеров лазерным ИК-импульсом, так и после их возбуждения, что и позволило, в конечном счёте, определить кинетическую энергию молекул CF_3I , образующихся при распаде кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$.

4.2.1. Экспериментальная установка и методика измерений. Подробное описание установки (рис. 6) дано в работах [167, 178]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_N$ генерировались за счёт газодинамического охлаждения смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$

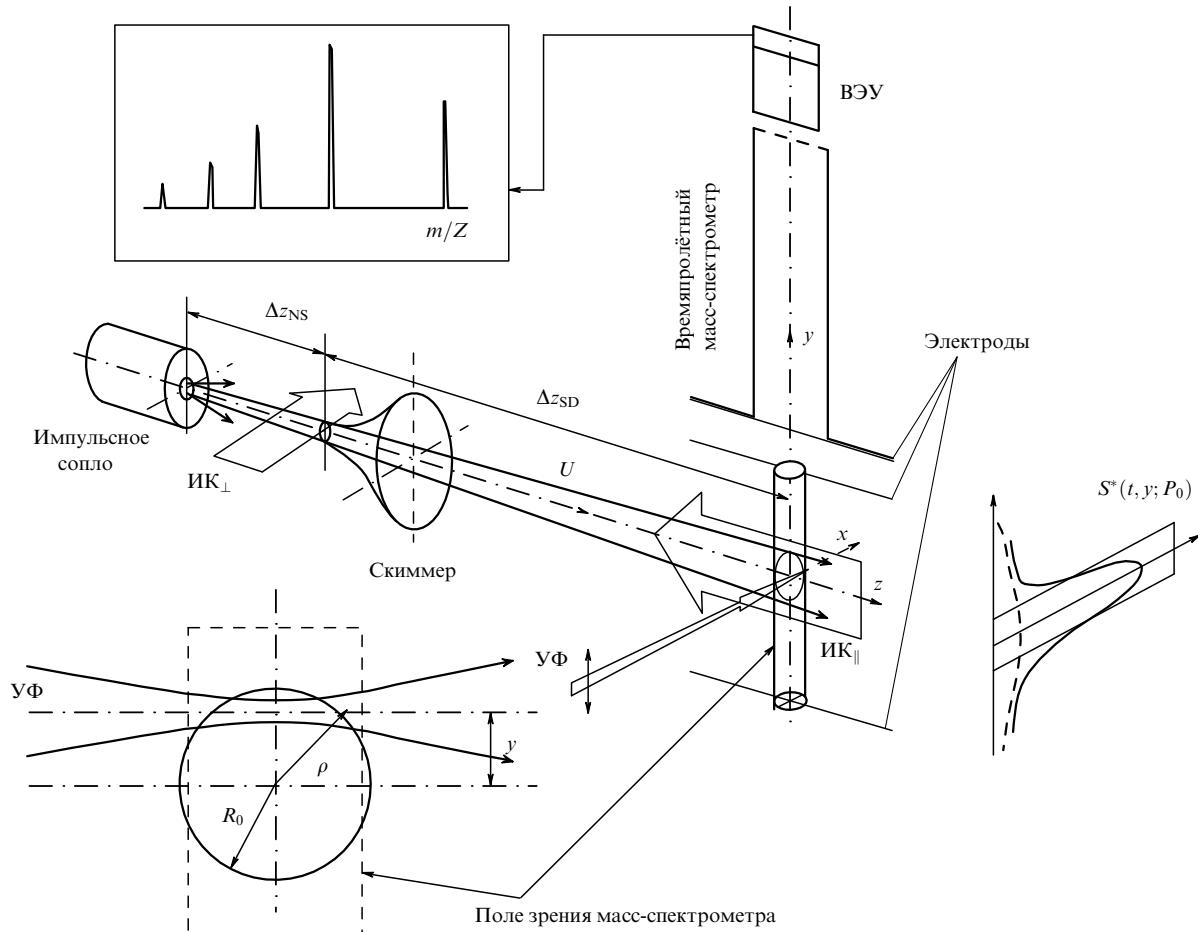


Рис. 6. Элементы установки и геометрия проведения измерений температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ (m — масса иона, Z — кратность ионизации, P_0 — давление над соплом, U — средняя поступательная скорость) [167].

(отношение давлений газов над соплом составляло соответственно 1 : 5) при сверхзвуковом расширении газа через импульсное сопло типа General Valve с диаметром отверстия $D_{noz} = 0,8$ мм и длительностью импульса открывания сопла около 300 мкс. Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне $P_0 = 0\text{--}5$ атм. На расстоянии $\Delta z_{NS} = 38,5$ мм от сопла располагался скиммер (диаметр входного отверстия $D_S = 0,66$ мм), с помощью которого вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким способом пучок частиц попадал в камеру времяпролётного масс-спектрометра (ВПМС). На расстоянии $\Delta z_{SD} = 96,5$ мм от входного отверстия скиммера кластерный пучок пересекался со взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра и пучка сфокусированного (фокусное расстояние линзы $f = 12$ см) излучения УФ-лазера (вторая гармоника лазера на красителе с накачкой XeCl-лазером, область перестройки $\lambda = 210\text{--}260$ нм, длительность импульса 10 нс), который использовался для УФ-МФИ кластеров. Колебательное возбуждение и ИК-фотодиссоциация кластеров $(CF_3I)_N$ осуществлялись излучением импульсного CO₂-лазера. Длительность импульса составляла около 150 нс (по полувысоте). ИК-возбуждение частиц могло производиться как перед скиммером (при этом лазерный луч пересекал кластерный пучок), так и в камере ВПМС в области пересечения пучка УФ-излучения и оси ВПМС (см. рис. 6). В последнем случае излучение CO₂-лазера направлялось навстречу кластерному пучку под небольшим углом к нему. Используемая в эксперименте система синхронизации обеспечивала необходимую синхронизацию всех импульсов.

Площадь пятна УФ-излучения (по уровню $1/e$) в фокусе линзы на оси ВПМС составляла $\sim 0,013$ мм², а энергия в импульсе не превышала 60 мкДж. Параллельное перемещение зондирующего УФ-излучения вдоль оси масс-спектрометра позволяло измерять поперечный профиль кластерного пучка (см. рис. 6). Длительность импульса кластерного пучка в области УФ-зондирования составляла около 500 мкс. Ионизация частиц производилась примерно в середине этого импульса. Образующиеся ионы детектировались в ВПМС вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Ионный сигнал с ВЭУ, а также значения энергии УФ- и ИК-импульсов регистрировались на цифровом осциллографе и затем направлялись в компьютер для накопления и последующей обработки.

4.2.2. УФ-МФИ кластеров $(CF_3I)_N$ и молекул CF₃I. Как уже отмечалось, в работе [177] авторами были выполнены исследования УФ-МФИ кластеров $(CF_3I)_N$ с использованием излучения эксимерного XeCl-лазера ($\lambda = 308$ нм). В масс-спектре были обнаружены только пики ионов I⁺ и I₂⁺. Был сделан вывод, что ион I₂⁺ образуется при ионизации кластеров $(CF_3I)_N$ в результате внутрикластерных реакций и соответственно этот пик можно использовать для избирательного детектирования указанных кластеров. Ионные сигналы от свободных молекул CF₃I в условиях работы [177] были пренебрежимо малы. Поэтому в работе [167] были выполнены предварительные исследования фотоионизации кластеров и молекул CF₃I с помощью перестраиваемого источника УФ-излучения. При перестройке возбуждающего УФ-излучения в область более коротких волн,

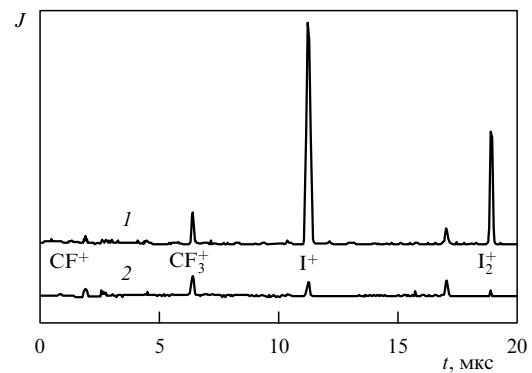


Рис. 7. Времяпролётные фотоионизационные масс-спектры: 1 — в условиях кластерного пучка; 2 — для свободных молекул CF₃I (после примерно 98%-ной ИК-диссоциации кластеров $(CF_3I)_N$); $\lambda=230$ нм, $E_{UV}=50$ мкДж [167].

наряду с ионными пиками I⁺ и I₂⁺ были обнаружены также сопоставимые по интенсивности пики иона CF₃⁺. Характерные масс-спектры, полученные в результате УФ-МФИ кластеров и свободных молекул CF₃I на длине волны 230 нм, приведены на рис. 7. Именно эта длина волны использовалась авторами работы [167] в последующих измерениях.

В случае кластерного пучка для масс-спектра (спектр 1 на рис. 7) характерно наличие ионного пика I₂⁺ ($m/Z=254$) и сопутствующего ему более интенсивного пика I⁺ ($m/Z=127$). Измеренная зависимость сигнала от плотности потока энергии УФ-излучения Φ_{UV} для иона I₂⁺ имеет вид $S_{254}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{0,72}$, а для иона I⁺ показатель степени примерно на единицу больше, $S_{127}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{1,77}$. Если потенциал ионизации кластера $(CF_3I)_N$ не сильно отличается от такового для молекул CF₃I (IE = 10,37 эВ [179] — потенциал ионизации молекулы), то для ионизации этих кластеров достаточно двух квантов излучения с длиной волны $\lambda = 230$ нм. Близость показателя степени к единице в зависимости $S_{254}(\Phi_{UV})$ связана, по-видимому, с насыщением процесса из-за однофотонного резонанса с A-полосой в CF₃I (схема уровней CF₃I приведена в работе [180]). Что касается иона I⁺, то он, вероятно, образуется в результате диссоциации I₂⁺. Как видно на рис. 7, в масс-спектре присутствует также ионный пик CF₃⁺ ($m/Z=69$), для которого характерна зависимость $S_{69}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{2,25\text{--}2,5}$, что явно указывает на многофотонный характер процесса его образования.

В случае свободных молекул CF₃I основными продуктами фотоионизации на длине волны 230 нм являются: CF⁺ ($m/Z = 31$), CF₃⁺ ($m/Z = 69$) — наибольший пик при комнатной температуре, I⁺ ($m/Z = 127$) и, при некоторых условиях, CF₃I⁺ ($m/Z = 196$). Зависимости ионных сигналов CF₃⁺ и I⁺ от плотности энергии Φ_{UV} имеют степенной характер с примерно одинаковым показателем степени (2,2), т.е. $S \propto \Phi_{UV}^{2,2}$. Для CF₃I⁺ зависимость $S(\Phi_{UV})$ близка к линейной. В рассматриваемой работе [167] было установлено, что выход ионов CF⁺ и I⁺ зависит от колебательной энергии молекул CF₃I. При многофотонном ИК-возбуждении CF₃I выход ионов CF⁺ и I⁺ быстро растёт с увеличением плотности энергии Φ_{IR} ($S \propto \exp(\Phi_{IR})$) вплоть до значений, сопоставимых с пороговой плотностью энергии Φ_{th} для диссоциации молекул. При превышении Φ_{th} сигнал от этих ионов начинает уменьшаться из-за распада исход-

ных молекул (продукты ИК-диссоциации самих молекул, CF_3 и I в основном электронном состоянии, в условиях данных экспериментов ионов не дают). В то же время измерения показали, что ионный сигнал CF_3^+ весьма слабо зависит от уровня колебательного возбуждения молекул (хотя при их возбуждении выше границы диссоциации сигнал также начинал уменьшаться). Такое поведение сигнала от иона CF_3^+ является весьма важным при его использовании для диагностики свободных молекул, образующихся в результате ИК-диссоциации кластеров, поскольку величина этого сигнала определяется в основном количеством образующихся молекул и не зависит от их внутреннего состояния.

Различие в фотоионизационных масс-спектрах в случаях кластерных пучков и свободных молекул наглядно видно на рис. 7 из сравнения спектра 1, полученного до возбуждения кластерного пучка, со спектром 2, полученным сразу после окончания импульса излучения CO_2 -лазера. Эти масс-спектры получены в условиях глубокой (почти 100%-ной) кластеризации пучка, имеющей место в области детектирования. При $\Phi_{\text{IR}} = 0,08 \text{ Дж см}^{-2}$ происходит практически полный распад кластерной составляющей пучка (сигнал от иона I_2^+ уменьшается на 98 %), в то же время сигнал от иона CF_3^+ , присутствующий в обоих спектрах, убывает примерно на 25 %. Если учесть, что при этом общее число молекул в области регистрации за время импульса не меняется (как будет показано ниже) вследствие малой скорости разлёта свободных молекул, то из сравнения сигналов для молекул кластерной составляющей и свободных молекул можно получить значение относительной эффективности выхода ионизации CF_3^+ в этих двух случаях. Тогда, получив из измерений сигнала от I_2^+ информацию о поведении доли молекул в кластерной составляющей, можно выделять сигнал от CF_3^+ , который соответствует свободным молекулам при любом (а не только 100%-ном) распаде кластеров. Именно такой подход был использован авторами работы [167] для измерения кинетики распада кластеров и определения скорости образования продуктов распада.

4.2.3. Диссоциация кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ при воздействии ИК-лазерного излучения. ИК-возбуждение и диссоциация кластеров в работе [167] происходили при воздействии на колебание v_1 молекул CF_3I на линии 9R(14) ($1052,2 \text{ см}^{-1}$) излучения CO_2 -лазера в области максимума поглощения кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ [177]. Поперечный размер лазерного пучка (см. рис. 6, продольная геометрия ИК_{||}) существенно превосходил диаметр кластерного пучка, так что возбуждаемые кластеры находились практически в однородном поле лазерного излучения. Было выполнено два типа измерений. Во-первых, была измерена величина сигнала S_{254} от ионов I_2^+ в зависимости от плотности потока энергии Φ_{IR} ИК-излучения сразу после окончания лазерного импульса. Во-вторых, было измерено изменение величины сигнала во времени $S_{254}(t)$, включая длительность самого ИК-импульса.

Характерная зависимость $S_{254}(\Phi_{\text{IR}})$ для $P_0 = 1,15 \text{ атм}$, что соответствует размеру кластеров $N \approx 110$ [167], приведена на рис. 8. Быстрое уменьшение сигнала от кластеров с ростом Φ_{IR} однозначно указывает на диссоциацию (распад) кластеров, причём эффективная диссоциация кластеров происходит уже при значениях Φ_{IR} , намного меньших пороговой плотности энергии для

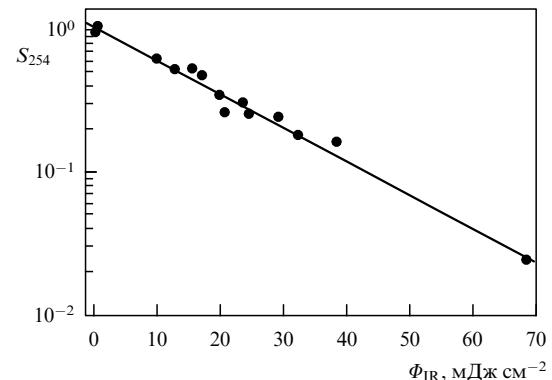


Рис. 8. Зависимость от плотности энергии Φ_{IR} ИК-излучения нормированного ионного сигнала S_{254} от кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$: $P_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}) = 1,15 \text{ атм}$, $N \approx 110$ [167].

многофотонной ИК-диссоциации свободных молекул. Измеренная зависимость сигнала ионов I_2^+ от плотности энергии за импульс хорошо описывается экспоненциальной функцией вида $S_{254}(\Phi_{\text{IR}}) = S_{254}^0 \exp(-k\Phi_{\text{IR}})$ (сплошная линия на рис. 8). Аналогичный, экспоненциальный вид зависимости выхода ИК-фотодиссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ от Φ_{IR} наблюдался также ранее в работах [177, 181]. Такое поведение характерно для процесса, при котором увеличение внутренней энергии кластера E за счёт поглощения излучения при увеличении Φ_{IR} ($\Delta E = \sigma n \Delta \Phi_{\text{IR}}$, σ — сечение ИК-поглощения) выше пороговой плотности энергии для диссоциации ведёт к отрыву от кластера части (ΔN) молекул с соответствующей затратой избытка энергии на этот отрыв ($\Delta E = -\varepsilon_0 \Delta N$, ε_0 — энергия связи молекул в кластере). Тогда для молекул, остающихся в кластере, получаем

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \Phi_{\text{IR}}\right). \quad (4.8)$$

Если эффективность фотоионизации ζ зависит от размера кластера и этот размерный эффект носит степенной характер, $\zeta(N) \propto N^g$, то с учётом изменения размера кластеров в процессе распада поведение соответствующего кластерного сигнала будет иметь также экспоненциальный вид [177]:

$$S_{254} = S_{254}^0 \exp\left[-(1+g) \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \Phi_{\text{IR}}\right] = S_{254}^0 \exp(-k\Phi_{\text{IR}}), \quad (4.9)$$

где k — параметр, зависящий от конкретных условий возбуждения и ионизации кластеров [167].

Следует заметить, что величина параметра k при исследовании одной и той же кластерной системы в экспериментах с отличающимися источниками ИК- и/или УФ-излучения может значительно различаться [167]. Это может быть вызвано как различием в сечениях $\sigma(v_{\text{IR}})$ ИК-поглощения, так и размерным эффектом, влияющим на эффективность фотоионизации $\zeta(N; v_{\text{UV}})$. На основе анализа полученных в работах [167, 177] результатов авторы установили, что размерным эффектом при многофотонной ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ УФ-излучением на длине волн 230 нм можно пренебречь и считать, что величина сигнала S_{254} прямо пропорциональна числу молекул CF_3I , сконденсированных в кластеры.

4.2.4. Определение температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$. Используя разработанную в работе [167] и описанную в разделах 4.2.1–4.2.3 технику детектирования свободных молекул CF_3I по сигналу S_{69} от ионов CF_3^+ , можно проследить кинетику образования и последующую эволюцию этих молекул в результате фрагментации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ при воздействии ИК-лазерных импульсов. Типичная временная эволюция сигнала S_{69} от свободных молекул CF_3I приведена на рис. 9. Видно, что рост этого сигнала происходит в течение лазерного импульса, причём с той же скоростью, что и распад кластеров (модельная штриховая линия на рис. 9). Затем, начиная с некоторого момента времени, происходит уменьшение сигнала, вызванное разлётом образовавшихся свободных молекул из области диссоциации кластеров. Путём сравнения измеренной пространственно-временной эволюции сигнала S_{69} с соответствующей моделью можно определить среднюю скорость и соответственно кинетическую энергию (поступательную температуру) образующихся при распаде кластеров свободных молекул CF_3I , а следовательно, и температуру возбуждённых кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$.

Регистрируемый в эксперименте в момент времени t ионный сигнал $S(t, y)$ зависит от плотности D и вида поперечного распределения $B_\perp(t, \rho)$ зондируемых частиц, а также от эффективности ионизации $\xi(I(\mathbf{r}))$, $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Причём для последней величины необходимо учитывать пространственную неоднородность пучка ионизирующего излучения в объёме наблюдения V_{obs} , который определяется полем зрения масс-спектрометра (см. рис. 6). Следовательно, детектируемый сигнал определяется [167] следующим соотношением:

$$S(t, y) \propto \iiint_{V_{\text{obs}}} DB_\perp(t, \rho) \xi(I(\mathbf{r})) dv. \quad (4.10)$$

Здесь $B_\perp(t, \rho)$ — нормированная функция, описывающая вид поперечного распределения (по координате ρ , см. рис. 6) частиц в рабочей зоне масс-спектрометра. Её вид определяется условиями истечения из сопла (конструкцией сопла, температурой, давлением и составом газа) и отражает изменение поперечного распределения частиц, связанное с расплыванием пучка из-за поперечной составляющей скорости V_\perp хаотического (теплового)

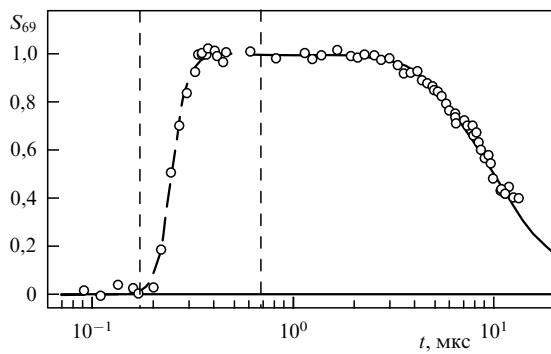


Рис. 9. Нормированный ионный сигнал $S_{69}(t)$ от свободных молекул CF_3I , $\Phi_{IR} = 67,45 \text{ МДж см}^{-2}$. Штриховая кривая — расчёт для $\tau = 1 \text{ нс}$ (см. текст); сплошная — модельное поведение сигнала $S_{69}(t, y=0)$ для $t > t_1$ при подгоночном значении $V_{M\perp} = 127 \text{ м с}^{-1}$. Длительность возбуждающего ИК-лазерного импульса ограничена вертикальными штриховыми линиями [167].

движения частиц в пучке. Роль этого фактора при формировании кластерного пучка подробно рассмотрена в работах [180, 182]. Наиболее простое описание движения частиц возможно в случае, если система частиц характеризуется единственным параметром — наиболее вероятной скоростью V_\perp хаотического движения. Пусть поперечное пространственное распределение пучка сразу после скиммера имеет прямоугольный профиль, и последующее свободное движение частиц в пространстве за скиммером определяется [167] эллипсоидальным дрейфовым распределением Максвелла по скоростям v :

$$f(v) \propto \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} V_\parallel} \right) \exp \left(\frac{-(v_\parallel - U)^2}{V_\parallel^2} \right) \left(\frac{1}{\pi V_\perp^2} \right) \times \exp \left(\frac{-v_\perp^2}{V_\perp^2} \right), \quad (4.11)$$

где U — скорость направленного движения пучка, а V_\parallel и V_\perp — соответственно продольная и поперечная компоненты наиболее вероятной скорости хаотического движения частиц в пучке. В этом случае поперечное распределение пучка в области детектирования имеет [180] вид

$$B(\Delta t, \rho, V_\perp) = \frac{1}{\pi \Delta t^2 V_\perp^2} \times \left[\int_0^{2\pi} \left(\int_0^{R_0} r \exp \left(\frac{-(\rho^2 + r^2 - 2r\rho \cos(\varphi))}{\Delta t^2 V_\perp^2} \right) dr \right) d\varphi \right], \quad (4.12)$$

где $R_0 = D_S(\Delta z_{NS} + \Delta z_{SD})/(2\Delta z_{NS}) = 1,15 \text{ мм}$ — геометрический радиус пучка в области ионизации, Δz_{NS} — расстояние от источника до скиммера, Δz_{SD} — расстояние от скиммера до места ионизации, D_S — диаметр скиммера, $\Delta t = \Delta z_{SD}/U$ — время пролёта от скиммера до места ионизации (см. рис. 6). Время пролёта Δt определялось по приходу метки ИК-фотодиссоциации, создаваемой на входе скиммера при перпендикулярной геометрии эксперимента (IK_\perp , см. рис. 6) (подробности приведены в работе [180]). Из сравнения экспериментального $S^*(t, y)$ и расчётного $S(t, y)$ значений сигналов, отвечающих поперечному распределению частиц на момент времени t , можно определить поперечную составляющую наиболее вероятной скорости $V_{cl\perp}$ кластеров в пучке, а также плотность их поперечного распределения $B(\rho)$ на момент ИК-возбуждения пучка. В условиях экспериментов, выполненных в работе [167] ($N \approx 110$), наиболее вероятная поперечная скорость кластеров в пучке составляла $V_{cl\perp} = 1,1 \text{ м с}^{-1}$.

Как показали проведённые в работе [167] эксперименты, распад кластеров с образованием свободных молекул происходит уже в течение лазерного ИК-импульса. При этом сформированное к моменту t_1 окончания импульса пространственное распределение плотности молекул CF_3I близко к исходному распределению частиц в кластерном пучке. Однако в дальнейшем из-за дополнительной кинетической энергии, полученной молекулами при распаде кластеров, происходит их пространственное расплывание. Это ведёт к уменьшению плотности таких молекул в центральной части пучка, что отражается на поведении соответствующих сигналов, в том числе на оси пучка ($S(t, y=0)$, см. рис. 9). Для определения наиболее вероятной скорости $V_{M\perp}$ молекул можно использовать изложенные выше мо-

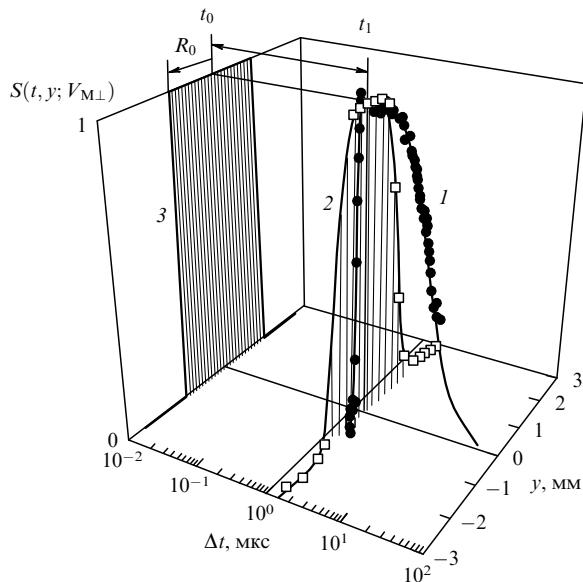


Рис. 10. Пространственно-временная эволюция ионного сигнала $S_{69}(t, y)$ от свободных молекул CF_3I : 1 — зависимость ионного сигнала $S_{69}(t, y = 0)$ от времени на оси пучка (● — эксперимент для $\Phi_{\text{IR}} = 67,45 \text{ мДж см}^{-2}$, кривая — модельный расчёт ($V_{M\perp} = 127 \text{ мс}^{-1}$)); 2 — поперечное распределение ионного сигнала $S_{69}(t = t_1, y)$ по оси y (см. рис. 1) на момент t_1 окончания ИК-импульса (□ — эксперимент для $\Phi_{\text{IR}} = 67,45 \text{ мДж см}^{-2}$, кривая — модельный расчёт); 3 — стартовое модельное распределение, эволюционирующее за время $\Delta t = t_1 - t_0$ в распределение, для которого поведение модельного сигнала $S_{69}(t = t_1, y)$ совпадает с экспериментом (кривая 2) [167].

дельные представления. Однако для этого необходимо несколько изменить "предысторию" таким образом, чтобы при моделировании, стартуя (в момент t_0) с начального прямоугольного профиля поперечного распределения и имея подгоночный скоростной параметр $V_{M\perp}$, получить через $\Delta t = t_1 - t_0$ профиль распределения $B_{\perp}(t_1 - t_0, \rho; V_{M\perp})$, для которого поведение расчётного сигнала $S(t_1, y)$ совпадает с экспериментальным сигналом на момент t_1 окончания импульса ИК-излучения. При этом в последующие моменты времени ($t > t_1$) поведение распределения $B_{\perp}(t - t_0, \rho; V_{M\perp})$ и соответствующего модельного сигнала $S(t, y = 0)$ также должно соответствовать наблюдаемому в эксперименте. Это положение иллюстрирует рис. 10, где, в частности, приведено исходное прямоугольное распределение в момент t_0 и экспериментальное поведение (значки на кривой 2) сигнала $S^*(t_1, y)$, полученное в момент t_1 . (Поперечный профиль пучка получен путём сканирования УФ-излучения по оси y , см. рис. 6.) Сплошная кривая 2, проходящая через экспериментальные точки на рис. 10, — модельный расчёт. Там же показано поведение расчётных (кривая 1) и измеренных (значки) сигналов от молекул CF_3I на оси пучка, $S(t, y = 0)$, при подгоночном значении $V_{M\perp} = 127 \text{ мс}^{-1}$. Видно хорошее согласие. Полученному значению скорости соответствует поступательная температура молекул CF_3I , равная $T_{\text{tr}} = 185 \text{ К}$. При этом внутренняя температура кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ с $N \approx 110$ не сильно (не более чем на 10–20 %) отличается от этой величины [167].

4.2.5. Зависимость температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ от плотности энергии возбуждающего ИК-импульса.

В работе [167] на основе измерений кинетической энергии

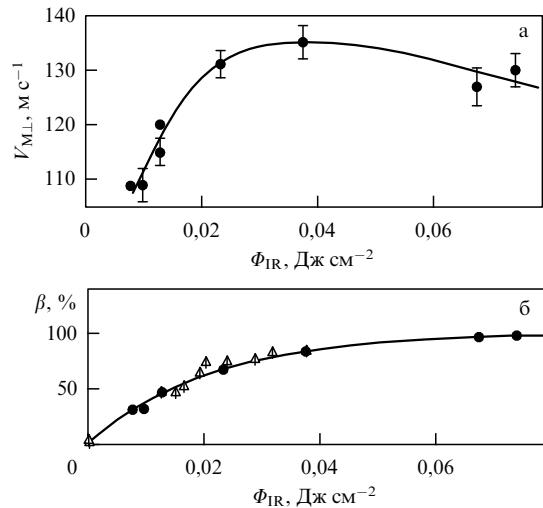


Рис. 11. Зависимость скорости разлёта $V_{M\perp}$ свободных молекул CF_3I (а) и выхода диссоциации кластеров β (б) от плотности потока энергии прошедшего ИК-импульса; $P_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}) = 1,15 \text{ атм}$, $N \approx 110$ [167].

молекул CF_3I была изучена также зависимость температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ от плотности энергии возбуждающего ИК-лазерного импульса. На рисунке 11а приведены измеренные значения $V_{M\perp}$ при изменении значения Φ_{IR} в области $10– 75 мДж см^{-2} . На рисунке 11б показана зависимость выхода диссоциации кластеров β от Φ_{IR} , полученная из данных, приведённых на рис. 8. (Параметр β определяется как доля кластеризованных молекул, покинувших кластеры после воздействия ИК-излучения с плотностью потока энергии Φ_{IR} .) Видно, что имеется участок начального роста скорости вылетающих молекул: значение $V_{M\perp}$ растёт от 110 до 135 мс^{-1} при увеличении Φ_{IR} от 10 до 35 мДж см^{-2} , при этом выход диссоциации достигает значения $\beta = 80 \%$. Это изменение $V_{M\perp}$ соответствует изменению температуры T_{tr} поступательных степеней свободы молекул CF_3I от 140 до 215 К .$

При дальнейшем увеличении Φ_{IR} выход диссоциации продолжает расти, однако скорость вылетающих молекул и их температура начинают уменьшаться. По мнению авторов [167] такое поведение скорости молекул CF_3I , образующихся при распаде кластеров, в зависимости от Φ_{IR} обусловлено, по крайней мере, двумя причинами. Основная причина первоначального роста T_{tr} связана с конкуренцией процессов ИК-возбуждения и последующего испарения кластеров. В приближении квазистационарного режима повышение скорости радиационного возбуждения (при увеличении Φ_{IR}) приводит к увеличению скорости испарения, а также температуры кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ и соответственно к увеличению T_{tr} . Причиной уменьшения скорости вылета молекул с поверхности кластера при высоких плотностях энергии возбуждения может быть размерный эффект. Известно [1, 39], что энергия связи (теплота испарения) в кластерах зависит от их размера и начинает уменьшаться при переходе в область сравнительно небольших кластеров. Так, в работе [183] для ряда молекулярных кластеров показано, что теплота испарения ΔE_{ev} слабо меняется в области значений $N \approx 30$ – 1000 и начинает резко убывать при меньших размерах (см. также обзоры [35, 39]). Сделанные авторами [167] оценки показали, что в

условиях экспериментов средний размер кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_N$ до облучения составлял $N \approx 110$. Это означает, что при $\beta = 80\%$ величина N , вероятно, падает до $N \approx 20$, т.е. попадает в область размеров, где начинается заметное уменьшение ΔE_{ev} . По мнению авторов, именно этот эффект в основном и отвечает за наблюдаемое в эксперименте падение T_{tr} (следовательно, и температуры кластеров) в области больших значений β (рис. 11а, б).

4.3. Зондовый метод измерения температуры больших кластеров (наночастиц) $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке

4.3.1. Основы метода и эксперимент. Универсальный зондовый метод определения температуры кластеров и наночастиц в пучках разработан недавно в работах [184, 185]. В предложенном методе для определения температуры кластеров (наночастиц) в качестве зонда-термометра используются молекулы (либо атомы). Молекула захватывается кластером в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках, а после термализации с ним сублимирует (испаряется) с поверхности кластера, неся информацию о скорости и температуре кластера. Кинетическая и внутренняя энергия (квантовое состояние) молекулы являются мерой кластерной температуры. Этот метод во многом аналогичен методу измерения температуры кластеров на основе кинетической энергии отлетающих фрагментов [124, 125, 167] (см. также раздел 4.2). Однако в данном методе не требуется возбуждать кластер и индуцировать его фрагментацию. Кроме того, для определения температуры кластеров и наночастиц в качестве пробного термометра можно использовать многие подходящие для детектирования атомы или молекулы, отличающиеся от тех, которые составляют сам кластер. Для реализации данного метода необходимо, чтобы энергия связи мономеров в кластере была больше энергии связи кластерной молекулы с молекулой-зондом. В этом случае от кластера без его возбуждения с большей вероятностью будут сублимировать (испаряться) захваченные молекулы, а не молекулы (атомы) самого кластера.

Указанное выше условие выполняется для многих кластеров и молекул (атомов), и оно было реализовано в работах [184, 185], где измерялась температура больших ван-дер-ваальсовых кластеров (наночастиц) $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 100$) в кластерном пучке с использованием молекул SF_6 в качестве миниатюрных зондов-термометров. Теплота (энергия) сублимации SF_6 ($5,46 \text{ ккал моль}^{-1}$ [186]) меньше теплоты сублимации CO_2 ($6,03 \text{ ккал моль}^{-1}$ [186]). Вероятность сублимации (испарения) молекул с поверхности кластера увеличивается при захвате молекул из-за того, что энергия захваченной молекулы передаётся кластеру, в результате чего температура кластера повышается [28, 117, 187, 188]. Для определения температуры кластеров в рассматриваемом методе необходимо измерить либо кинетическую, либо внутреннюю энергию молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. Однако в ряде случаев, в частности, в случае SF_6 , колебательную и вращательную температуру молекул (их внутреннюю энергию) можно оценить по спектрам ИК-многофотонного поглощения (МФП) [189–191].

Суть эксперимента и метода поясняет рис. 12. Интенсивный импульсный кластерный пучок $(\text{CO}_2)_N$ пересекается под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6 . В зоне пересечения кластерного и молекулярного пучков происходит захват молекул SF_6 класте-

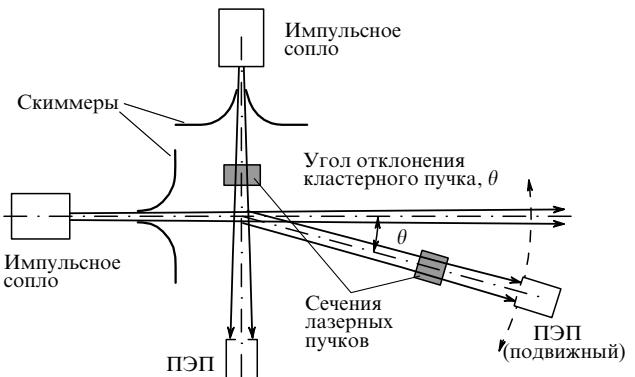


Рис. 12. Схема эксперимента по зондовому методу измерения температуры кластеров (наночастиц) в пучке. Молекулы захватываются кластерами из пересекающего молекулярного пучка и через определённое время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре кластеров [184].

рами $(\text{CO}_2)_N$. При этом молекулы передают кластерам импульс [28, 187, 188], в результате чего кластеры отклоняются на определённый угол. Для получения кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [192] с диаметром отверстия 0,75 мм и длительностью импульса открывания сопла около 120 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 0,5 до 4,5 атм. Срез сопла выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26°. Длина конуса 30 мм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [193]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N \geq 10^2 - 10^3$. Отметим, что большие кластеры $(\text{CO}_2)_N$ имеют кристаллическую структуру [35, 105, 106].

Для получения молекулярного пучка SF_6 использовалось импульсное сопло (электромагнитный клапан) типа General Valve с диаметром отверстия 0,8 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла около 300 мкс по полувысоте. Давление газа над соплом изменялось от 0,5 до 2,5 атм. Для выделения кластерного и молекулярного пучков из импульсных струй, генерируемых с помощью указанных сопел, использовались конусные диафрагмы (скиммеры) с диаметрами входных отверстий соответственно 3 и 6 мм, которые располагались на расстояниях соответственно 30 и 26 мм от сопел. Детектирование молекулярного и кластерного пучков производилось с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приёмников (ПЭП), имеющих временнёе разрешение около 5–10 мкс [189, 191]. Приёмники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Расстояния от сопел до центра зоны пересечения пучков составляли для кластерного и молекулярного пучков соответственно 93 и 90 мм. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления $\approx 3 \times 10^{-6}$ торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение молекул SF_6 осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным ($\geq 10^6 - 10^7 \text{ Вт см}^{-2}$) излучением импульсного CO_2 -лазера. Энергия в импульсе составляла до 3 Дж, длительность импульса по полувысоте — около 100 нс. Возбуждалось активное в ИК-области колебание v_3 молекулы (948 см^{-1} [194]). Лазерное излучение пересекало молеку-

лярный пучок под прямым углом на расстоянии 75 мм от среза сопла (см. рис. 12). При исследовании ИК-многофотонного поглощения молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N, молекулы возбуждались на расстоянии 23 мм от зоны пересечения кластерного и молекулярного пучков. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли $\approx 10 \times 10$ мм. Для исследования ИК-МФП SF₆ в молекулярном пучке, а также молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров, использовался пироэлектрический метод детектирования поглощённой энергии [168, 169, 189, 191]. Сигнал, индуцированный на ПЭП кластерным пучком и сублимировавшими молекулами, усиливался (коэффициент усиления составлял около 100) и подавался на цифровой осциллограф Tektronix TDS-1002. Молекулярный и кластерный пучки работали в режиме одиночных импульсов. При измерениях сигнал с детектора усреднялся по 16 импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул определяется соотношением

$$\tan \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (4.13)$$

где m_1 , m_2 и v_1 , v_2 — соответственно массы и скорости кластеров и молекул, а α — угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $v_1 \approx 450$ м с⁻¹ и $v_2 \approx 430$ м с⁻¹ — измеренные скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF₆ кластеры (CO₂)_N с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1,8^\circ$, а с $N = 1000$ — на угол $\theta \approx 0,18^\circ$.

В работе [195] было обнаружено, что захваченные кластерами молекулы SF₆ через определённое время сублимируют с поверхности кластеров. Это было установлено по индуцированному колебательно возбуждёнными молекулами SF₆ сигналу на приёмнике, детектирующем кластерный пучок, а также по форме времепролётных спектров кластерного пучка (CO₂)_N, полученных с молекулярным пучком и без него. Сублимирующие с поверхности кластеров молекулы летят в лабораторной системе координат преимущественно в направлении кластерного пучка. В результате они индуцируют на детекторе дополнительный сигнал (рис. 13а, б).

Время жизни τ захваченной молекулы SF₆ на поверхности кластера (CO₂)_N зависит от энергии сублимации (парообразования) SF₆ и температуры кластера (CO₂)_N; его можно оценить [196] из выражения

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E_{\text{ev}}}{k_B T_{\text{cl}}} \right), \quad (4.14)$$

где τ_0 — период колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи, ΔE_{ev} — теплота сублимации или парообразования на молекулу, T_{cl} — температура кластера (CO₂)_N и k_B — постоянная Больцмана. Сделанные авторами [195, 197] оценки на основе существующих в литературе данных для приведённых в соотношении (4.14) параметров ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [35], теплота сублимации $\Delta E_{\text{ev}} = 5,46$ ккал моль⁻¹ [186], $T_{\text{cl}} = 100 - 120$ К [35, 106]) показывают, что время τ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен микросекунд.

Поскольку детектирование молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП основано на измерении

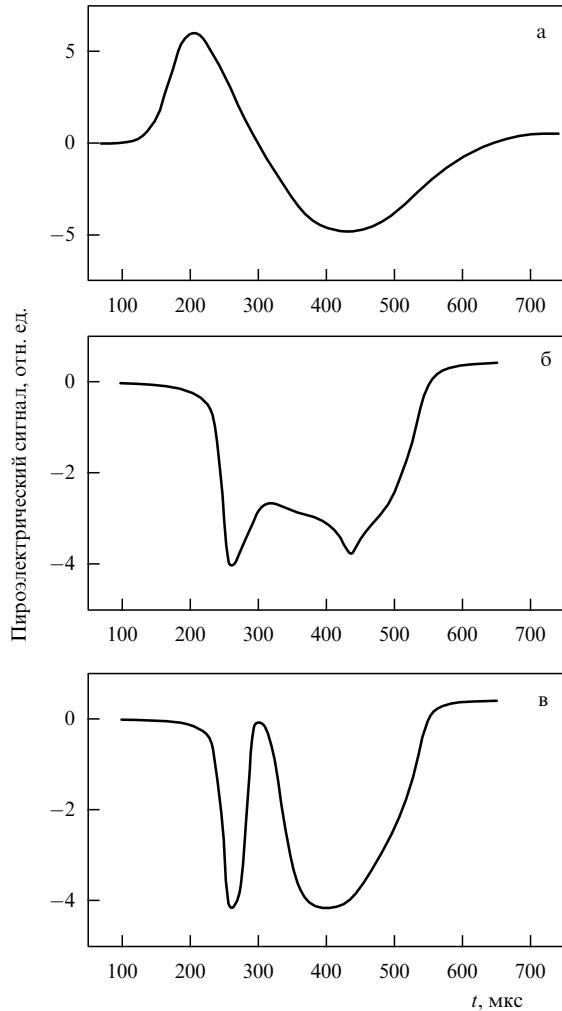


Рис. 13. Сигналы, индуцированные на ПЭП кластерным пучком (CO₂)_N в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF₆ без возбуждения (б), а также кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF₆ при их колебательном возбуждении интенсивным импульсом CO₂-лазера (в). Давления газов CO₂ и SF₆ над соплами составляют соответственно 4,5 и 2,25 атм. Расстояние от сопла до приёмника, детектирующего кластерный пучок, равно 200 мм [184].

энергии пучка и приёмник работает при комнатной температуре, то в случае детектирования молекулярных пучков, энергия молекул в которых (E_b) удовлетворяет условию $E_b > k_B T_s$ ($k_B T_s$ — энергия частиц поверхности активного элемента приёмника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_b < k_B T_s$), а также кластерных пучков на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [193]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Особенности детектирования молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП подробно описаны в работе [193]. Таким образом, молекулы и кластеры индуцируют на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности. Селективное колебательное возбуждение рассеянных от кластеров моле-

кул SF₆ интенсивным импульсом CO₂-лазера приводит к значительному увеличению внутренней энергии молекул и, в результате, к существенному увеличению индуцированного ими сигнала на детекторе.

4.3.2. Оценка температуры кластеров (CO₂)_N по спектрам ИК-МФП молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров. Как уже отмечалось, в рассматриваемом зондовом методе температуру кластеров можно определить на основе внутренней (колебательной или вращательной) энергии молекул, сублимирующих с поверхности кластера. Внутреннюю энергию (квантовое состояние) молекул можно установить на основе вращательных или колебательно-вращательных спектров линейного поглощения (см. раздел 3.1). Однако в некоторых случаях, в частности, в случае молекул SF₆ колебательную энергию молекул можно оценить по спектрам многофотонного ИК-поглощения. Этот факт использовался в работах [185, 195] для оценки температуры наночастиц (CO₂)_N в кластерном пучке. Ниже мы рассмотрим эти результаты.

На рисунке 13а – в показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 2^\circ$, кластерным пучком (CO₂)_N в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF₆ без предварительного возбуждения (б), а также кластерным пучком и сублимировавшими молекулами SF₆ при их возбуждении импульсом CO₂-лазера (в). Прежде всего, из рис. 13а видно, что молекулы и кластеры индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как это установлено в работе [193]. "Молекулярная составляющая" пучка CO₂ (положительный сигнал) полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF₆ (рис. 13б, в) из-за того, что молекулы и малые кластеры (CO₂)_N отклоняются на большие углы. На рисунке 13б видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров (CO₂)_N на детекторе индуцируется положительный сигнал молекулами SF₆, сублимировавшими с поверхности кластеров. Сигнал от молекул SF₆ существенно возрастает при их резонансном возбуждении мощным импульсом CO₂-лазера (рис. 13в). Дополнительный сигнал, индуцированный на ПЭП за счёт возбуждения молекул, является мерой поглощённой молекулами энергии из поля лазерного импульса [168, 169, 189, 191]. Поэтому, измеряя величину сигнала в зависимости от частоты и плотности энергии возбуждающего импульса, можно получить спектральные и энергетические характеристики ИК-МФП молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N. На основе этих характеристик и их сопоставления с таковыми для молекул SF₆ в исходном молекулярном пучке можно оценить температуру кластеров (CO₂)_N [195, 197, 198].

На рисунке 14 приведены спектральные зависимости ИК-МФП молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (спектр 1), и молекул SF₆ в исходном газодинамически охлаждённом молекулярном пучке (спектр 2). Наблюдается существенное различие между этими спектрами, состоящее в том, что спектр рассеянных от кластеров молекул SF₆ значительно заужен с низкочастотной стороны. Как установлено в работах [189, 190], подавление низкочастотного крыла спектра МФП SF₆ происходит в результате понижения колебательной температуры молекул. Таким образом, получен-

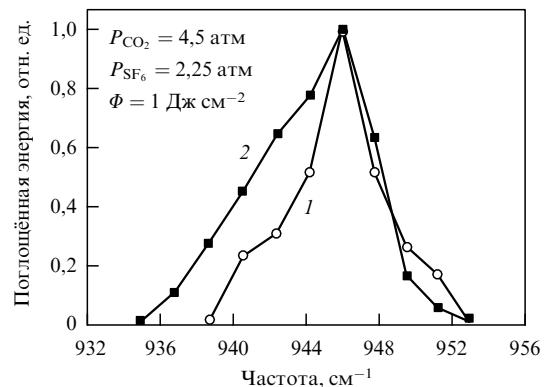


Рис. 14. Спектры многофотонного ИК-поглощения молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (1), и в исходном газодинамически охлаждённом молекулярном пучке (2). Плотность энергии возбуждающего излучения 1 Дж см⁻². Давление SF₆ над соплом 2,25 атм в обоих случаях. Расстояние от сопла до детектора кластерного пучка 212 мм, а от зоны пересечения пучков до приёмника 90 мм (для спектра 1). Расстояние от сопла до приёмника 90 мм (для спектра 2). Для сравнения спектры приведены к одинаковому значению в максимумах [185].

ные результаты показывают, что колебательная температура молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N, значительно меньше колебательной температуры молекул SF₆ в исходном молекулярном пучке. Ранее в работах [189–191] было показано, что колебательная температура молекул SF₆ в импульсном, газодинамически охлаждённом молекулярном пучке составляет $T_{\text{vib}} \leq 150$ К, а вращательная — $T_{\text{rot}} \leq 40$ К. Поэтому из сравнения спектров на рис. 14 можно сделать вывод, что молекулы SF₆, сублимировавшие с поверхности кластеров (CO₂)_N, имеют колебательную температуру $T_{\text{vib}} < 150$ К. Следовательно, температура наночастиц (CO₂)_N в кластерном пучке составляет $T_{\text{cl}} < 150$ К.

4.3.3. Определение температуры кластеров (CO₂)_N на основе времязрёлых спектров молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров. Для того чтобы определить температуру кластеров, необходимо измерить кинетическую или внутреннюю энергию молекул, сублимирующих с их поверхности. Нами была измерена кинетическая энергия (скорость) молекул, сублимировавших с поверхности кластеров. В экспериментах использовался времязрёлый метод, который детально описан в работах [191, 199]. Чтобы увеличить сигнал, индуцированный сублимировавшими молекулами на детекторе, молекулы возбуждались интенсивным импульсом CO₂-лазера. Лазерный луч пересекал поток сублимировавших молекул на расстоянии 23 мм от точки пересечения кластерного и молекулярного пучков. Измерялась временная эволюция сигналов, индуцированных на ПЭП колебательно возбуждёнными молекулами SF₆, сублимировавшими с поверхности кластеров (CO₂)_N, и эти сигналы сравнивались с модельными времязрёлыми (ВП) спектрами. Чтобы реализовать "источник" колебательно возбуждённых молекул типа $\delta(x_0, t_0)$ (x_0 — координата точки, в которой возбуждались молекулы, а t_0 — момент времени возбуждения), лазерное излучение фокусировалось [184, 185] цилиндрической линзой в пятно, размер которого вдоль направления к детектору (вдоль оси x) был небольшим (около

2 мм) по сравнению с полным пролётным расстоянием ($x_d - x_0$) от зоны возбуждения до детектора (≥ 40 мм) (x_d — координата поверхности детектора). Заметим, что колебательное возбуждение не влияло на кинетическую энергию молекул, поскольку в условиях молекулярного пучка в течение времени пролёта от зоны возбуждения до детектора столкновений между молекулами практически не происходило.

Скорость U направленного движения молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров, и продольная компонента ($V_{||}$) тепловой скорости молекул были определены из сравнения экспериментальных данных с соответствующими вычисленными зависимостями модельных ВП-спектров $S(t, y = 0)$ [199]. Модельный ВП-спектр в точке x_d , совпадающей с поверхностью детектора, для частиц с данными скоростными параметрами ($U, V_{||}$) определяется [199] выражением

$$S(t, V_{||}) = \int_{t_0}^t Y(t - \tau) F(\tau) d\tau, \quad (4.15)$$

где $F(\tau)$ — модулированная прямоугольным импульсом функция молекулярного источника, а

$$Y(t, U, V_{||}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} U^2 V_{||}} \frac{(x_d - x_0)^3}{(t - t_0)^4} \times \exp \left(-\frac{1}{V_{||}^2} \left(\frac{x_d - x_0}{t - t_0} - U \right)^2 \right) \quad (4.16)$$

— отклик детектора на источник типа $\delta(x_0, t_0)$ [199] (решение дано в нормированном виде).

На основе тепловой скорости $V_{||}$ молекул SF₆ можно определить поступательную температуру (кинетическую энергию) молекул и, как следствие, температуру кластеров (CO₂)_N:

$$V_{||} = \sqrt{\frac{2k_B T_{SF_6}}{m}}, \quad (4.17)$$

где m — масса молекулы SF₆.

На рисунке 15а показан экспериментальный времязадержанный спектр колебательно возбуждённых молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (квадраты) и нескольких модельных ВП-спектров, соответствующих соотношению (4.16) с различными скоростными параметрами U и $V_{||}$. Отметим, что полученные экспериментально времязадержанные сигналы, показанные на рис. 15а, представляют собой разность сигналов от колебательно возбуждённых лазерным импульсом в точке x_0 молекул SF₆ (аналогичных показанным на рис. 13в) и от невозбуждённых молекул SF₆ (аналогичных показанным на рис. 13б). Расстояние от зоны возбуждения до детектора $x_d - x_0 = 40$ мм. Для сопоставления экспериментальных данных с модельными спектрами использовались три спектра, параметры которых приведены в табл. 1. Экспериментальные результаты наилучшим образом описываются модельным спектром 2. Таким образом, мы получаем $U = 430 \pm 20$ м s^{-1} , $V_{||} = 110 \pm 10$ м s^{-1} и $T_{SF_6} = 105 \pm 15$ К. В предположении, что температура молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров, равна температуре кластеров (CO₂)_N, мы имеем $T_{cl} = 105 \pm 15$ К. Отметим, что этот результат находится в хорошем согласии с

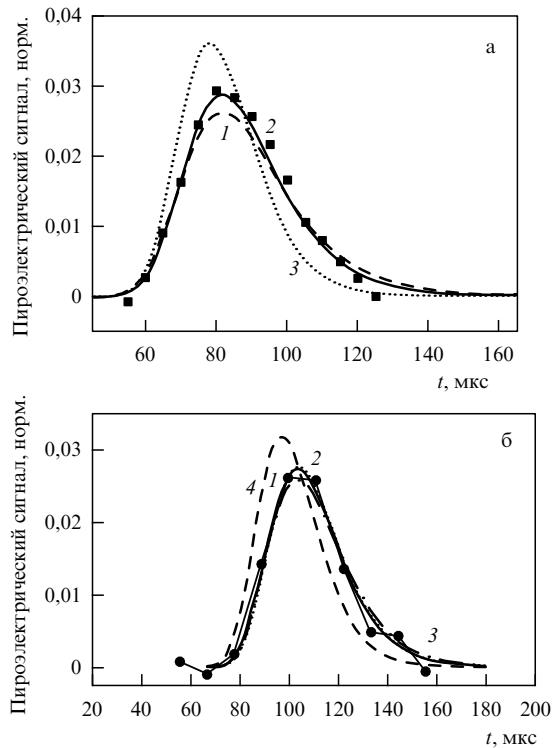


Рис. 15. Времяпролётные спектры колебательно возбуждённых молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N в кластерном пучке. Экспериментальные результаты (квадраты, кружки) показаны вместе с результатами модельных расчётов, выполненных на основе соотношения (4.16). Давления газов CO₂ и SF₆ над соплами составляют соответственно 4,5 и 2,25 атм. Другие детали приведены в тексте. (а) Угол $\theta = 2^\circ$, расстояние $(x_d - x_0) = 40$ мм; (б) $\theta = 3,5^\circ$, $x_d - x_0 = 84$ мм. Спектры нормированы по площади [198].

Таблица 1

Спектр	$U, \text{ м } \text{s}^{-1}$	$V_{ }, \text{ м } \text{s}^{-1}$	$T_{SF_6}, \text{ К}$
1	417	120	125
2	428	110	107
3	465	95	80

данными по температуре больших кластеров (CO₂)_N ($N \geq 10^3$), генерируемых в сопловых источниках без газа-носителя ($T_{cl} \approx 100 - 120$ К, данные получены методом дифракции электронов [106]).

4.3.4. Факторы, влияющие на температуру кластеров в пучке и на результаты измерений. Рассмотрим теперь кратко, на качественном уровне основные факторы, влияющие на температуру кластеров и на результаты измерений этого параметра в конкретных условиях эксперимента [198]. Прежде всего, следует отметить, что температура кластеров при числе мономеров $N \leq 200$ довольно сильно зависит от размера [35, 39]. Температура кластеров уменьшается с уменьшением размера. Это связано с тем, что при росте кластеров их температура увеличивается за счёт теплоты конденсации, которая аккумулируется в кластере. С другой стороны, сформировавшиеся в кластерном пучке большие (следовательно, более горячие) кластеры после прекращения процесса конденсации охлаждаются за счёт испарения

(сублимации) мономеров с поверхности кластера [39] (см. также раздел 3.2).

Далее, в работах [184, 185, 198] эксперименты проводились не с кластерами определённого размера, а с интегральным распределением кластеров по размерам. Получаемые в сопловых источниках кластеры характеризуются логарифмически нормальным распределением [1, 187, 188], при котором ширина распределения примерно равна среднему размеру кластеров. Поэтому измерения проводились с довольно широким распределением кластеров по размерам (вероятно, с числом частиц в диапазоне $N \approx 10 - 10^3$). При захвате единичных молекул SF₆ кластеры разного размера отклонялись на разные углы. Следовательно, измеренное значение температуры кластеров зависит от угла θ , на который отклоняются кластеры (см. рис. 12): чем больше угол θ , тем меньше измеренное значение температуры. Температура кластеров уменьшается также с увеличением расстояния от зоны захвата молекул кластерами до детектора. Это происходит из-за охлаждения кластеров за счёт испарения (сублимации) [39]. Все эти факторы влияют на результаты измерений. Так, в работе [198] было установлено, что при увеличении угла θ примерно от 2° до 3,5° и расстояния от зоны возбуждения молекул до детектора ($x_d - x_0$) от 40 до 84 мм измеренная температура сублимировавших молекул SF₆, а следовательно, и кластеров (CO₂)_N составляла $T_{cl} = 85 \pm 10$ К (рис. 15б). Модельные времяпролётные спектры, показанные на рис. 15б, имеют параметры, приведённые в табл. 2.

Таблица 2

Спектр	$U, \text{ м с}^{-1}$	$V_{ }, \text{ м с}^{-1}$	$T_{SF_6}, \text{ К}$
1	436	95	79,3
2	435	93	76
3	430	100	87,9
4	470	92	75

Отметим, что фрагментация (испарение) является наиболее эффективным каналом охлаждения горячих или возбуждённых кластеров по сравнению с другими каналами релаксации энергии (испускание равновесного излучения, эмиссия электронов, ионов) [35, 39]. Так, оценки показывают, что кластер (CO₂)_N с числом частиц $N = 100$ при сублимации одной молекулы с поверхности кластера охлаждается на величину $\Delta T \approx 6,8$ К (теплоёмкость CO₂ составляет 8,87 кал моль⁻¹ град⁻¹ [186], энергия сублимации 6,03 ккал моль⁻¹ [186]), а при сублимации молекулы SF₆ — на $\Delta T \approx 6,2$ К. В то же время при захвате молекулы SF₆ из молекулярного пучка (энергия молекулы SF₆ в импульсном пучке составляет около 0,17 эВ [168, 200, 201]) температура кластера (CO₂)_N с числом частиц $N = 100$ увеличивается на величину $\Delta T \approx 4,5$ К, а кластера с $N = 10$ — на $\Delta T \approx 45$ К. Поэтому при захвате молекул SF₆ вероятность фрагментации небольших кластеров резко возрастает.

В работе [198] было оценено также влияние распределения самих кластеров (CO₂)_N по скоростям в пучке на результаты измерений скорости молекул SF₆, сублимирующих с поверхности кластеров, а следовательно, и на результаты определения температуры кластеров. Такие оценки были сделаны на основе соотношения между

измеренным в эксперименте значением продольной компоненты тепловой скорости молекул ($V_{||}$), реальным значением этой компоненты скорости ($V_{||,real}$) и продольной компонентой тепловой скорости кластеров ($V_{||,cl}$). Среднеквадратичные значения этих величин связаны соотношением

$$\langle V_{||}^2 \rangle = \langle V_{||,real}^2 \rangle + \langle V_{||,cl}^2 \rangle. \quad (4.18)$$

Измеренная времяпролётным методом продольная компонента тепловой скорости кластеров (CO₂)_N в пучке составляла $V_{||,cl} \approx 16 \text{ м с}^{-1}$, что значительно меньше измеренной продольной компоненты скорости сублимировавших молекул SF₆ ($V_{||} \approx 110 \text{ м с}^{-1}$ в случае рис. 15а и $V_{||} \approx 95 \text{ м с}^{-1}$ в случае рис. 15б). Следовательно, рассматриваемый фактор практически не влиял на результаты измерений температуры кластеров.

5. Заключение

В результате проведённых в цитированных работах экспериментальных и теоретических исследований показано, что температура (внутренняя энергия) кластеров и наночастиц является важным физическим параметром, от которого зависят многие свойства указанных частиц и характер процессов с их участием. Поэтому разработка методов определения температуры кластеров и наночастиц является весьма актуальной и важной задачей.

Ранние методы определения температуры кластеров и наночастиц (метод дифракции электронов, оптический и термодинамический методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру больших ($N \geq 10^3$) кластеров. Разработанные недавно кинетические методы измерения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках позволяют, в принципе, определять температуру кластеров и наночастиц практически любого размера и состава.

Преимуществом рассмотренного в разделе 4.1 метода определения температуры кластеров натрия в пучке [124], основанного на измерении отдачи (вылета из пучка) дочерних фрагментов, образующихся при диссоциации кластеров, является то, что он позволяет измерять температуру кластеров определённого размера. Вместе с тем, возможности этого метода во многих случаях ограничены, и, вероятно, он применим лишь при определённых условиях, в частности, для измерения температуры магических кластеров, когда влиянием соседних по размеру кластеров в пучке на результаты измерений можно пренебречь.

Рассмотренный в разделе 4.2 метод определения температуры молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров (CF₃I)_N [167], основанный на измерении кинетической энергии (скорости) фрагментов диссоциации — молекул CF₃I, в принципе, обладает широкими возможностями. Однако наличие ограниченного числа подходящих лазеров и изученных схем для фотоионизационного детектирования фрагментов диссоциации кластеров значительно сужает эти возможности. Указанный метод позволяет не только определять температуру возбуждённых ИК-лазерным излучением кластеров при различных плотностях энергии возбуждения, но также исследовать кинетику распада кластеров. Так, авторами [167] установлено, что при резонансном возбуждении молекул CF₃I ИК-излучением импульсного CO₂-лазера распад

кластеров $(CF_3I)_N$ происходит в результате последовательного испарения молекул. Значительного "перегрева" кластеров не происходит. Возбуждённые кластеры распадаются довольно быстро (за время менее 10^{-8} с). Поэтому при реализованных в эксперименте условиях возбуждения (скорость возбуждения, длительность ИК-импульса) процесс испарения кластеров $(CF_3I)_N$ проходит в стационарном или близком к нему режиме.

Преимущество рассмотренного в разделе 4.3 зондового метода [184, 185, 198] состоит в том, что он является неразрушающим и позволяет определять температуру невозбуждённых кластеров и наночастиц в пучке. Однако для реализации этого метода необходимо, чтобы теплота испарения пробной частицы-термометра с поверхности кластера была меньше теплоты испарения частиц самого кластера. При выполнении указанного условия этот метод представляется весьма универсальным. Так, например, если в рассматриваемом методе в качестве зондов-термометров использовать атомы или молекулы вещества, характеризующегося очень низкой энергией испарения или сублимации (например, He, Ne, H₂, N₂, CO, CH₄), то, в принципе, можно определить температуру практически любых кластеров и наночастиц в пучке. В указанном случае из-за большого угла рассеяния сублимирующих с поверхности кластеров лёгких атомов (молекул) проще измерять поперечную, а не продольную составляющую их тепловой скорости.

В заключение отметим, что полученный в работах [184, 185, 198] результат — довольно низкая колебательная температура молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров, по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке — показывает, что за время нахождения на поверхности кластеров (CO₂)_N захваченные молекулы SF₆ успевают приходить в полное температурное равновесие с кластерами. Поэтому они являются своего рода миниатюрными молекулярными термометрами, которые несут реальную информацию о температуре кластеров.

Автор выражает глубокую благодарность В.Н. Лохману и А.Н. Петину за помощь в работе над рисунками. Автор глубоко благодарен рецензенту за ценные замечания и пожелания. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 07-02-00165 и 09-02-00531.

Список литературы

1. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams* Vol. 2 *Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (New York: Springer, 2000)
2. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
3. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
4. Bernstein E R (Ed.) *Atomic and Molecular Clusters* (Amsterdam: Elsevier, 1990)
5. Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
6. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
7. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
8. Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
9. Смирнов Б М УФН **164** 1165 (1994) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 1079 (1994)]
10. Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
11. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
12. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
13. Christen W, Even U *J. Phys. Chem. A* **102** 9420 (1998)
14. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
15. Smalley R E *Rev. Mod. Phys.* **69** 723 (1997); Смолли Р Е УФН **168** 323 (1998)
16. Curl R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 691 (1997); Керл Р Ф УФН **168** 331 (1998)
17. Kroto H *Rev. Mod. Phys.* **69** 703 (1997); Крото Г УФН **168** 343 (1998)
18. Perez A et al. *J. Phys. D* **30** 709 (1997)
19. Смирнов Б М УФН **171** 1291 (2001) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)]
20. Смирнов Б М УФН **173** 609 (2003) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)]
21. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
22. Zweibaum J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
23. Northby J A J. *Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
24. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
25. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
26. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
27. Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
28. Макаров Г Н УФН **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
29. Yamada I, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 195 (2005)
30. Берри Р С, Смирнов Б М УФН **175** 367 (2005) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **48** 345 (2005)]
31. Макаров Г Н УФН **176** 121 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)]
32. Popok V N, Campbell E E B *Rev. Adv. Mater. Sci.* **11** 19 (2006)
33. Елецкий А В УФН **177** 233 (2007) [Eletskii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
34. Крайнов В П, Смирнов Б М, Смирнов М Б УФН **177** 953 (2007) [Krainov V P, Smirnov B M, Smirnov M B *Phys. Usp.* **50** 907 (2007)]
35. Макаров Г Н УФН **178** 337 (2008) [Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)]
36. Кресин В З, Овчинников Ю Н УФН **178** 449 (2008) [Kresin V Z, Ovchinnikov Yu N *Phys. Usp.* **51** 427 (2008)]
37. Макаров Г Н УФН **179** 487 (2009) [Makarov G N *Phys. Usp.* **52** 461 (2009)]
38. Берри Р С, Смирнов Б М УФН **179** 147 (2009) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **52** 137 (2009)]
39. Макаров Г Н УФН **180** 185 (2010) [Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)]
40. Siegel R W, Hu E, Roco M C (Eds) *Nanostructure Science and Technology* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999)
41. Renn O, Roco M C *J. Nanopart. Res.* **8** 153 (2006)
42. Rubahn H G *Nanophysik und Nanotechnologie* (Stuttgart: Teubner Verlag, 2002)
43. Edelstein A S, Cammarata R C (Eds) *Nanomaterials: Syntesis, Properties, and Applications* (Bristol: Institute of Physics Publ., 1996)
44. Moro R et al. *Science* **300** 1265 (2003)
45. Moro R et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 086803 (2004)
46. Andersen K E et al. *Phys. Rev. B* **73** 125418 (2006)
47. Xu X et al. *Phys. Rev. B* **75** 085429 (2007)
48. Берри Р С, Смирнов Б М ЖЭТФ **117** 562 (2000) [Berry R S, Smirnov B M *JETP* **90** 491 (2000)]
49. Берри Р С, Смирнов Б М ЖЭТФ **125** 414 (2004) [Berry R S, Smirnov B M *JETP* **98** 366 (2004)]
50. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
51. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
52. Wales D J *Mol. Phys.* **78** 151 (1993)
53. Wales D J, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **73** 2875 (1994)
54. Umirkzakov I H *Phys. Rev. E* **60** 7550 (1999)
55. Mülken O, Stamerjohanns H, Borrmann P *Phys. Rev. E* **64** 047105 (2001)
56. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
57. Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)

58. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1191 (2001)
59. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 203402 (2001)
60. Gobet F et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183403 (2002)
61. Reyes-Nava J A, Garzón I L, Michaelian K *Phys. Rev. B* **67** 165401 (2003)
62. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
63. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
64. Davis H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
65. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
66. Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **88** 3910 (1988)
67. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
68. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
69. Berry R S *Nature* **393** 212 (1998)
70. Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
71. Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
72. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
73. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
74. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
75. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **127** 1282 (2005) [*JETP* **100** 1129 (2005)]
76. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **90** 75 (1988)
77. Bryant C L, Burton J J *J. Chem. Phys.* **63** 2045 (1975)
78. Damgaard Kristensen W, Jensen E J, Cotterill M R J *J. Chem. Phys.* **60** 4161 (1974)
79. Etters R D, Kaelberrer J B *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
80. Kaelberrer J B, Etters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3233 (1977)
81. Etters R D, Kaelberrer J B *J. Chem. Phys.* **66** 5112 (1977)
82. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **122** 298 (2002) [*JETP* **95** 255 (2002)]
83. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **114** 6816 (2001)
84. Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
85. Wales D J, Ohmine I J *J. Chem. Phys.* **98** 7245 (1993)
86. Wales D J *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
87. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
88. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1996)
89. Brink D M, Stringari S Z *Phys. D* **15** 257 (1990)
90. Bulgac A *Czech. J. Phys.* **48** 697 (1998)
91. Li Y B, Blaisten-Barojas E, Papaconstantopoulos D A *Phys. Rev. B* **57** 15519 (1998)
92. Bréchignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183402 (2002)
93. Bréchignac C et al. *Phys. Rev. A* **68** 063202 (2003)
94. Wan Z et al. *J. Chem. Phys.* **99** 5858 (1993)
95. Wurz P, Lykke K R *J. Phys. Chem.* **96** 10129 (1992)
96. Ho J et al. *J. Chem. Phys.* **99** 140 (1993)
97. Boyukata M et al. *Int. J. Mod. Phys.* **16** 295 (2005)
98. Geé C et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13421 (1996)
99. Geé C et al. *J. Chem. Phys.* **107** 4194 (1997)
100. Lugovoj E, Toennies J P, Vilesov A *J. Chem. Phys.* **112** 8217 (2000)
101. Lallement A et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 182 (1992)
102. Chaparro S A et al. *J. Appl. Phys.* **87** 2245 (2000)
103. Yamaguchi N et al. *Thin Solid Films* **345** 34 (1999)
104. Yamaguchi N, Terashima K, Yoshida T *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 2067 (1998)
105. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
106. Torchet G, Docteur es-Sciences Thesis (Paris: Paris Univ., 1978)
107. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **105** 3671 (1996)
108. Kovalenko S I et al. *J. Cryst. Growth* **191** 553 (1998)
109. Calvo F, Torchet G, de Feraudy M-F *J. Chem. Phys.* **111** 4650 (1999)
110. Rohlfing E A *J. Chem. Phys.* **89** 6103 (1988)
111. Mitzner R, Campbell E B *J. Chem. Phys.* **103** 2445 (1995)
112. Frenzel U et al. *Z. Phys. D* **40** 108 (1997)
113. 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)]
114. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **426** 464 (2006)
115. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006) [Makarov G N, Petin A N *JETP* **103** 697 (2006)]
116. Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
117. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
118. Klots C E *J. Chem. Phys.* **83** 5854 (1985)
119. Klots C E *Z. Phys. D* **5** 83 (1987)
120. Klots C E *J. Chem. Phys.* **90** 4470 (1989)
121. Klots C E *Z. Phys. D* **21** 335 (1991)
122. Klots C E *Nature* **327** 222 (1987)
123. Klots C E *J. Phys. Chem.* **92** 5864 (1988)
124. Brockhaus P et al. *Phys. Rev. A* **59** 495 (1999)
125. Jundt G et al. *Chem. Phys. Lett.* **370** 504 (2003)
126. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)]
127. Heszler P, Carlsson J O, Demirev P J *Chem. Phys.* **107** 10440 (1997)
128. Frenzel U et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 505 (1996)
129. Heszler P, Carlsson J O, Demirev P *Phys. Rev. B* **53** 12541 (1996)
130. Mitzner R, Campbell E B *Surf. Rev. Lett.* **3** 759 (1996)
131. Agarkov A A et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 331 (1999)
132. Востриков А А, Агарков А А, Дубов Д Ю *ЖЭТФ* **70** (7) 102 (2000) [Vostrikov A A, Agarkov A A, Dubov D Yu *Tech. Phys.* **45** 915 (2000)]
133. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Теплоф. выс. темп.* **39** 26 (2001) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Agarkov A A *High Temp.* **39** 22 (2001)]
134. Foltin M et al. *J. Chem. Phys.* **98** 9624 (1993)
135. Christian J F, Wan Z, Anderson S L *J. Phys. Chem.* **96** 10597 (1992)
136. Wan Z, Christian J F, Anderson S L *J. Chem. Phys.* **96** 3344 (1992)
137. Frenzel U, Roggenkamp A, Kreisle D *Chem. Phys. Lett.* **240** 109 (1995)
138. Гафнер Ю Я и др. *ФТТ* **47** 1304 (2005) [Gafner Yu Ya et al. *Phys. Solid State* **47** 1353 (2005)]
139. Ascencio J A et al. *Surf. Sci.* **396** 349 (1998)
140. Борман В и др. *ЖЭТФ* **130** 984 (2006) [Borman V D et al. *JETP* **103** 850 (2006)]
141. Dolbec R et al. *Phys. Rev. B* **70** 201406(R) (2004)
142. Sibener S J, Hislop P, LBL Report, Part VII, Advanced Isotope Separation Technology (1978) p. 470
143. Klekamp A, Umbach E *Surf. Sci.* **249** 75 (1991)
144. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **83** 115 (2006) [Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **83** 87 (2006)]
145. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электрон.* **36** 889 (2006) [Makarov G N, Petin A N *Quantum. Electron.* **36** 889 (2006)]
146. Макаров Г Н, Петин А Н *Оптика и спектроск.* **102** 434 (2007) [Makarov G N, Petin A N *Opt. Spectrosc.* **102** 388 (2007)]
147. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 035701 (2005)
148. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 103401 (2003)
149. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London: Wiley, 1972) [Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)]
150. Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Willey, 1980)
151. Näher U, Hansen K *J. Chem. Phys.* **101** 5367 (1994)
152. Hansen K, Campbell E B *Int. J. Mass Spectrom.* **233** 215 (2004)
153. Hansen K *Chem. Phys. Lett.* **383** 270 (2004)
154. Andersen J U, Bonderup E, Hansen K *J. Chem. Phys.* **114** 6518 (2001)
155. Stenfalk J, Hansen K *Eur. Phys. J. D* **43** 101 (2007)
156. Borggreen J et al. *Phys. Rev. A* **62** 013202 (2000)
157. Chandezon F et al. *Chem. Phys. Lett.* **277** 450 (1997)
158. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **183** 119 (1991)
159. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 53 (1991)
160. Pedersen J et al. *Nature* **353** 733 (1991)
161. Bréchignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 3916 (1992)
162. Farges J *J. Cryst. Growth* **31** 79 (1975)
163. Kresin V V et al. *Phys. Rev. A* **57** 383 (1998)
164. Blatt J M, Weisskopf V F *Theoretical Nuclear Physics* (Heidelberg: Springer-Verlag, 1979)
165. Ericson T *Adv. Phys.* **9** 425 (1960)
166. Bréchignac C et al. *J. Chem. Phys.* **90** 1492 (1989)
167. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А *ЖЭТФ* **135** 835 (2009) [Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *JETP* **108** 727 (2009)]
168. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003) [Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)]
169. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005) [Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)]
170. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)

171. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979) [Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 1075 (1979)]
172. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электрон.* **10** 1435 (1983) [Apatin V M, Makarov G N *Sov. J. Quantum Electron.* **13** 932 (1983)]
173. Макаров Г Н и др. *Квантовая электрон.* **25** 545 (1998) [Makarov G N et al. *Quantum Electron.* **28** 530 (1998)]
174. Макаров Г Н *Письма в ЖТФ* **24** (23) 35 (1998) [Makarov G N *Tech. Phys. Lett.* **24** 921 (1998)]
175. Makarov G N, Malinovsky D E, Ogurok D D *Laser Chem.* **17** 205 (1998)
176. Макаров Г Н, Малиновский Д Е, Огурок Д Д *ЖТФ* **69** (1) 35 (1999) [Makarov G N, Malinovskii D E, Ogurok D D *Tech. Phys.* **44** 31 (1999)]
177. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Chem. Phys.* **333** 85 (2007)
178. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А *ЖЭТФ* **130** 5 (2006) [Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *JETP* **103** 1 (2006)]
179. Downie P, Powis I *Faraday Discuss.* **115** 103 (2000)
180. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Eur. Phys. J. D* **46** 59 (2008)
181. Buck U *J. Phys. Chem.* **98** 5190 (1994)
182. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А *ЖТФ* **75** (7) 29 (2005) [Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Tech. Phys.* **50** 846 (2005)]
183. Востриков А А, Дубов Д Ю *ЖЭТФ* **125** 222 (2004) [Vostrikov A A, Dubov D Yu *JETP* **98** 197 (2004)]
184. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **90** 712 (2009) [Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **90** 642 (2010)]
185. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **484** 14 (2009)
186. Справочник химика Т. 1 (Гл. ред. Б. П. Никольский) 2-е изд. (Л.-М.: Госхимиздат, 1962)
187. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *Chem. Phys. Lett.* **206** 381 (1993)
188. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
189. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983) [Apatin V M, Makarov G N *Sov. Phys. JETP* **57** 8 (1983)]
190. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электрон.* **9** 1668 (1982) [Apatin V M, Makarov G N *Sov. J. Quantum Electron.* **12** 1067 (1982)]
191. Апатин В М et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
192. Gentry W R, Giese C F *Rev. Sci. Instrum.* **49** 595 (1978)
193. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **134** 851 (2008) [Makarov G N, Petin A N *JETP* **107** 725 (2008)]
194. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
195. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **89** 468 (2009) [Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **89** 404 (2009)]
196. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945) [Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Univ. Press, 1946)]
197. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электрон.* **39** 1054 (2009) [Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **39** 1054 (2009)]
198. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **137** 646 (2010) [Makarov G N, Petin A N *JETP* **110** 568 (2010)]
199. Eldridge B N, Yu M L *Rev. Sci. Instrum.* **58** 1014 (1987)
200. Makarov G N *Chem. Phys.* **290** 137 (2003)
201. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **123** 276 (2003) [Makarov G N *JETP* **96** 241 (2003)]

Kinetic methods for measuring the temperature of clusters and nanoparticles in molecular beams

G.N. Makarov

*Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation
Tel. (7-496) 751-02 32. Fax (7-496) 751-08 86
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

The temperature (internal energy) of clusters and nanoparticles is an important physical parameter which affects many of their properties and the character of processes they are involved in. At the same time, determining the temperature of free clusters and nanoparticles in molecular beams is a rather complicated problem because the temperature of small particles depends on their size. In this paper, recently developed kinetic methods for measuring the temperature of clusters and nanoparticles in molecular beams are reviewed. The definition of temperature in the present context is given, and how the temperature affects the properties of and the processes involving the particles is discussed. The temperature behavior of clusters and nanoparticles near a phase transition is analyzed. Early methods for measuring the temperature of large clusters are briefly described. It is shown that, compared to other methods, new kinetic methods are more universal and applicable for determining the temperature of clusters and nanoparticles of practically any size and composition. The future development and applications of these methods are outlined.

PACS numbers: 07.77.Gx, **36.40.-c**, 36.40.Ei, 42.62.Fi, 81.07.Nb, 82.50.Hp

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201104b.0365

Bibliography — 201 references

Received 21 April 2010, revised 17 June 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (4) 365–387 (2011)

Physics – Uspekhi **54** (4) (2011)