

533.9.15

**СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ****А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов**(Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова, Москва;  
Институт высоких температур АН СССР)

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	45
2. Методы получения и регистрации больших кластерных ионов . . . . .	46
2.1. Ионное распыление. 2.2. Лазерное испарение. 2.3. Газодинамические методы получения кластерных ионов. 2.4. Ионно-циклотронный резонанс. 2.5. Газовый разряд.	
3. Структура кластеров и кластерных ионов . . . . .	53
4. Параметры кластерных ионов . . . . .	57
5. Многозарядные кластерные ионы . . . . .	60
5.1. Кластерный ион из газовых молекул. 5.2. Металлический многозарядный кластерный ион.	
6. Процессы с участием кластерных ионов . . . . .	67
6.1. Самопроизвольный распад. 6.2. Фотодиссоциация кластерных ионов. 6.3. Столкновительное разрушение. 6.4. Прилипание электронов к кластерам. 6.5. Химические процессы с участием кластерных ионов.	
7. Кластерные ионы в атмосфере Земли . . . . .	75
8. Заключение . . . . .	77
Список литературы . . . . .	78

**1. Введение.** Кластерный ион — это ион, состоящий из атомного или молекулярного иона и присоединенных к нему газовых молекул. Такие ионы присутствуют в низкотемпературной плазме невысокой температуры при средних и больших давлениях газа. Примерами такой плазмы являются *D*-слой атмосферы (высота 80–90 км) [1–3], стратосфера Земли (высота 30–50 км) [3–7], газовый разряд CO<sub>2</sub>- и CO-лазеров [8]. Во всех этих случаях наличие кластерных ионов изменяет электрические свойства плазмы. В тех случаях, когда кластерные ионы присутствуют в низкотемпературной плазме, преобладающие сорта таких ионов обычно содержат небольшое число атомов (молекул) газа. Именно к таким ионам относится основная информация по кластерным ионам [3, 9–12].

Имеются физические ситуации и процессы, когда мы имеем дело с большими кластерными ионами. Например, в процессах конденсации в камере Вильсона, которая сыграла большую роль в развитии ядерной физики. В этом приборе используется тот факт, что конденсация в гомогенном пересыщенном паре с невысокой степенью пересыщения происходит весьма долго. В этом случае критический радиус капли, начиная с которого она будет расти, а не испаряться в пересыщенном паре, достаточно велик, так что вероятность случайного образования такой капли согласно статистическим законам мала. Вследствие этого конденсация в рассматриваемом пересыщенном паре происходит весьма долго, а практически вовсе не происходит. Введение в такую систему ионов, которые являются зародышами конденсации, снижает критический размер капли, и конденсация на ионах имеет место. Анализ показывает, что обычно

критический радиус ненамного превосходит атомные размеры, т. е. капля критического радиуса является кластерным ионом, содержащим обычно от нескольких до нескольких десятков молекул.

Из этого примера, наряду с выводом о важности кластерных ионов с немалым числом примесных атомов или молекул, мы приходим и к принципиальному вопросу: в чем состоит различие между заряженной каплей и кластерным ионом. Этот вопрос еще более резко стоит для нейтральных кластеров, систем, состоящих из большого числа атомов или молекул. Необходимо понять, при каком числе атомов или молекул в кластере его следует рассматривать как макроскопическую систему. При этом будем считать данную систему макроскопической, если добавление одного атома или молекулы в состав кластера монотонно меняет его свойства. Из общих соображений следует, что переход от кластера к макроскопической системе происходит, когда он содержит много атомов, и это «много», казалось бы, выполняется при десяти и, во всяком случае, при десятках атомов в кластере. Опыт изучения таких систем указывает на более сложную ситуацию. Во-первых, различные параметры кластерного иона по-разному ведут себя при увеличении его размеров и приходят к макроскопическим характеристикам заряженной капли при различных размерах иона. Во-вторых, переход к макроскопическим свойствам происходит при значительно больших размерах кластера, чем можно было бы ожидать. Например, немонотонность структурных параметров кластеров проявляется и при количестве атомов в нем, составляющем сотни.

Все это усложняет картину реальных процессов с участием кластерных ионов и требует дополнительной информации об их свойствах. Например, допустим, мы хотим описать процесс конденсации в пересыщенном водяном паре, содержащем ионы. Этот процесс мы описываем как результат последовательного присоединения молекул воды к кластерному иону и их отщепления от него. Для реализации такой схемы в нее необходимо включить информацию о константах скоростей прилипания молекулы воды к кластерному иону, об энтальпии и энтропии кластерного иона с данным числом молекул воды. Если кластерный ион можно рассматривать как макроскопическую частицу, достаточно ввести в схему лишь зависимость указанных параметров от размера капли. Ясно, что такая упрощенная схема расчета становится неверной, если кластерный ион не проявляет макроскопических свойств. В этом случае для построения реальной картины процесса наряду с усложнением схемы расчета необходима дополнительная информация о свойствах кластерного иона, которая требует специальных исследований.

В последние годы на пути исследования кластерных ионов, содержащих немалое число атомов или молекул, достигнут существенный прогресс. Этот прогресс обусловлен, в первую очередь, созданием методик, позволяющих выделять кластерные ионы с заданным числом атомов, и изучать их судьбу. Эти методики используют современную лазерную и масс-спектрометрическую аппаратуру. Предлагаемый обзор посвящен анализу полученной информации, а также теоретических исследований кластерных ионов средних и больших размеров.

## **2. Методы получения и регистрации больших кластерных ионов.**

Наблюдаемое в последние годы заметное продвижение на пути исследования физических свойств и измерения характеристик больших кластерных ионов [12] в значительной степени обусловлено развитием соответствующей экспериментальной техники. Это развитие коснулось как методов получения, так и способов регистрации кластерных ионов большей массы. В результате этого в настоящее время существует возможность выделить и надежно идентифицировать кластерный ион с массой

до  $10^4$  ат. ед., с числом частиц до нескольких сотен и больше, подвергнуть его внешнему воздействию (электромагнитное излучение, быстрые частицы, химически активные частицы, поверхность и т. д.) и достоверно определить последствия элементарного акта такого воздействия. Широкое распространение указанной техники позволило получить значительный объем информации о стабильности и структуре кластерных ионов различного сорта и размера, а также о процессах, протекающих при их участии.

Трудности получения кластерных ионов и изучения процессов, протекающих при их участии, связаны со следующими обстоятельствами. Энергия связи частиц в кластерах обычно невелика (не превышает нескольких эВ), поэтому большие кластеры могут существовать сколько-нибудь значительное время лишь при достаточно низких температурах. Образуются кластеры в газе в результате тройных соударений частиц, поэтому для их создания требуется достаточно высокое давление газа. В то же время наблюдение за кластерами заданного сорта и тем более регистрация происходящих при участии этих кластеров элементарных процессов требует низких давлений газа. Сочетание этих, на первый взгляд, противоречивых требований создает достаточно сложную техническую проблему, решение которой стало возможным лишь в последние десятилетия благодаря созданию современной масс-спектрометрической аппаратуры высокого разрешения. Методы, используемые для решения указанной проблемы, основаны либо на процессе конденсации атомов или молекул в газе, либо на процессе фрагментации вещества, находящегося в конденсированном состоянии, в результате внешнего воздействия. Ниже представлены особенности наиболее распространенных методов получения и регистрации больших кластерных ионов.

**2.1. Ионное распыление.** Хорошо себя зарекомендовал метод получения кластерных ионов металла, основанный на облучении металлической поверхности ионным пучком [13]. Кластерные ионы металла, образующиеся при этом наряду с нейтральными кластерами, селективируются по массе и заряду с помощью электрических и магнитных полей и детектируются в масс-спектрометре. Основное достоинство данного метода связано с возможностью исследования кластерных ионов в условиях глубокого вакуума, что позволяет получать информацию о характеристиках элементарных процессов, протекающих при участии кластерных ионов различного размера и заряда.

Характерным примером успешного использования данного метода может служить работа [13], где кластерные ионы металла получались при облучении плоской металлической мишени пучком ионов инертного газа с энергией до 22 кэВ при плотности тока около  $100 \text{ мкА/см}^2$ . При этом ионный пучок фокусировался в пятно диаметром около 2 мм. В экспериментальной камере поддерживалось давление  $\sim 10^{-7}$  торр. Кластерные ионы определенной массы и заряда, прошедшие через масс-сепаратор, направляются в столкновительную камеру, где в результате взаимодействия с частицами газа происходит процесс распада кластеров, который и является предметом исследований в цитированной работе. Продукты распада кластеров изучались с помощью времяпролетного масс-спектрометра (рефлектрона). Использование описанной методики позволило авторам [13] получить сколиммированные пучки кластеров  $\text{Cu}_n^+$  ( $n \lesssim 20$ ),  $\text{Al}_n^+$  ( $n \lesssim 20$ ),  $\text{Mo}_n^+$  ( $n \lesssim 20$ ),  $\text{Pb}_n^+$  ( $n \lesssim 30$ ),  $\text{W}_n^+$  ( $n \lesssim 10$ ), измерить зависимость характерного времени бесстолкновительного распада таких кластеров от размеров исходных кластеров и фрагментов, а также интенсивности столкновительного разрушения таких кластеров при соударении с атомами Ag и молекулами кислорода в зависимости от размера образующихся фрагментов.

Одна из интересных разновидностей метода ионного распыления, основанная на использовании пучка нейтральных атомов высокой энергии, развита и применена для получения кластерных ионов различных металлов в работе [14]. Схема экспериментальной установки, описанной в этой работе, приведена на рис. 1. Плазменный источник пучка ионов с энергией 20 кэВ и током 2 кА и поперечником около 1 см располагался на расстоянии 50 см от мишени под острым углом к ее поверхности. Под тем же углом к поверхности, но с противоположной стороны от ионного

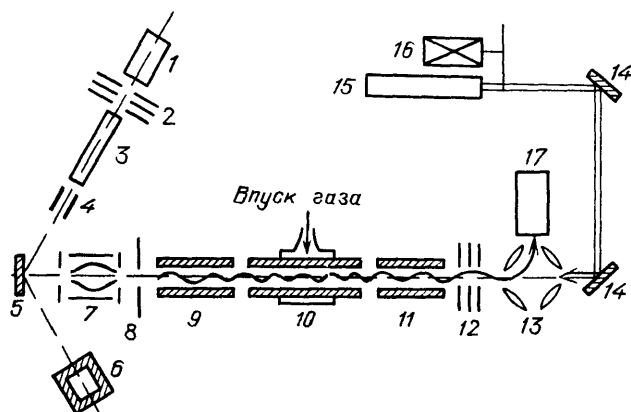


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования продуктов фотодиссоциации и химических превращений кластерных ионов металлов [14]. 1 — источник ионов инертного газа, 2 — диафрагма, 3 — камера нейтрализации, 4 — электростатический ионный фильтр, 5 — мишень, 6 — печь, 7 — энергоанализатор, 8 — диафрагма, 9 — квадрупольный масс-спектрометр, 10 — дрейфовая трубка, 11 — квадрупольный масс-спектрометр, 12 — диафрагмы, 13 — отклоняющая система, 14 — зеркало, 15 — лазер, 16 — прерыватель лазерного луча, 17 — электронный умножитель

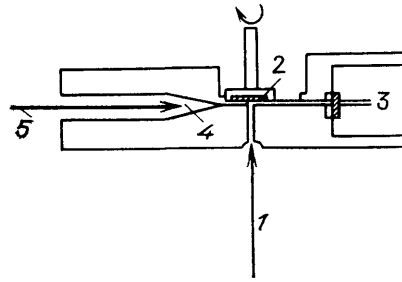
пучка на поверхность направлялся пучок атомов того сорта, из которого изготовлена мишень. Это способствовало формированию отрицательных кластерных ионов. Быстрые ионы нейтрализовались в специальной камере, после чего пучок быстрых атомов, очищенный от ионов с помощью электростатического фильтра, попадал на поверхность мишени. Это вызывало истечение с поверхности мишени атомов, а также нейтральных и заряженных кластеров металла. Заряженные кластеры селективировались по массе, энергии и заряду во времяпролетном энергоанализаторе и в квадрупольных масс-спектрометрах. Для изучения продуктов фотодиссоциации кластерных ионов использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм. Сущность эксперимента состояла в сравнении масс-спектров кластерных ионов до и после прохождения дрейфовой трубки, а также до и после лазерного облучения. В результате измерений были получены данные о продуктах фотодиссоциации ионов  $Ag_n^+$  ( $n \leq 16$ ), а также о продуктах химической реакции ионов  $Ni_n^+$  с молекулами CO.

**2.2. Лазерное испарение.** Согласно этому методу, кластеры образуются в результате воздействия на твердую поверхность интенсивного лазерного излучения [15, 16]. Типичным примером удачного применения метода лазерного испарения для получения металлических заряженных кластеров может служить работа [17], где использована экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2. В этой работе (см. также более ранние публикации [18]), в качестве мишени использовалась медная пластина, укрепленная на вращающемся диске. Пластина облучалась импульсами излучения неодимового лазера с удвоением частоты ( $\lambda = 532$  нм), что приводило к истечению с ее поверхности материала, часть которого находилась в виде кластеров. Поверхность мишени обдувалась газом-носителем, в качестве которого использовался гелий при давлении 14 атм. Это приводило к резкому охлаждению и стабилизации кластеров, которые затем в потоке гелия пропускались через коническое сопло с углом раствора  $15^\circ$ . Последующее облучение содержащей кластеры сверхзвуковой струи импульсами эксимерного лазера

( $\lambda = 193$  нм) с плотностью энергии  $5$  мДж/см<sup>2</sup> приводило к образованию отрицательно заряженных кластеров  $\text{Cu}_n^-$  ( $6 < n < 41$ ). Селекция и детектирование проводились с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Целью эксперимента было измерение спектров электронов, образующихся в результате фотоионизации заряженных кластеров, с тем чтобы установить зависимость электронного сродства от размеров кластера.

Интересная разновидность метода получения заряженных кластеров металла с помощью лазерного облучения металлической поверхности

Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотоионизации отрицательно заряженных кластеров меди [17]. 1 — луч лазера, воздействующий на мишень, 2 — мишень, представляющая собой медную пластинку, укрепленную на вращающемся диске, 3 — трубка для подвода газа-носителя, 4 — ионизационная камера, 5 — ионизирующий лазерный луч



использована в работе [19], где облучаемая мишень помещалась в магнитное поле. Такая конструкция, по существу, представляет собой разновидность масс-спектрометра с лазерным испарением. Напряженность магнитного поля, которое ориентировалось либо параллельно, либо перпендикулярно направлению лазерного луча, достигала в цитируемой работе 3 Тл. Мишень облучалась импульсами излучения неодимового лазера с удвоенной частотой ( $\lambda = 532$  нм) и энергией 1–10 мДж, сфокусированными в пятно диаметром  $\sim 100$  мкм. В результате облучения образовывались однократно заряженные положительные и отрицательные кластерные ионы золота, серебра и меди с числом атомов до шести.

**2.3. Газодинамические методы получения кластерных ионов.** Эти методы, традиционно используемые для получения кластеров из газовой фазы, основаны на явлении конденсации газов при расширении и охлаждении в газодинамическом сопле. При определенных параметрах сопла и достаточно высоком начальном давлении газа на входе в сопло практически любой газ может быть охлажден до температуры, меньшей температуры плавления. При этом образование кластеров становится термодинамически выгодным, причем чем ниже начальная температура газа и выше его начальное давление, тем более крупные кластеры могут быть получены при данной конфигурации сопла. Для получения заряженных кластеров сверхзвуковой поток газа, содержащий нейтральные кластеры любого размера, облучается пучком электронов либо ультрафиолетовым излучением, вызывающим фотодиссоциацию нейтральных кластеров. Образующиеся при этом кластеры различного размера и заряда отождествляются с помощью масс-спектрометра. Большая часть информации о свойствах и поведении ионных кластеров, составленных из атомов или молекул, которые в нормальных условиях находятся в газообразном состоянии, получена газодинамическими методами.

Характерным примером использования газодинамических методов создания и изучения заряженных кластеров из газовых молекул может служить работа [20], в которой, в развитие предыдущих работ авторов (например, [11, 12, 21]), кластеры  $(\text{N}_2)_n$  с  $n \leq 190$  получали в результате расширения азота, находящегося при давлении 700–800 торр и температуре, незначительно превышающей температуру жидкого азота, через сопло с критическим сечением 20 мкм. Условия образования больших

кластеров существенно улучшались при добавлении к азоту газообразного неона при давлении до 2,5 атм. Полученная таким образом сверхзвуковая струя газа, содержащая большие кластеры азота, подвергалась облучению электронами с энергией до 180 эВ при токе до 1 мА. Пучок электронов ориентирован под прямым углом к направлению истечения газа. Образовавшиеся в результате ионизации кластерные ионы извлекались из струи с помощью перпендикулярно ориентированного электрического поля и ускорялись до энергии 3 кэВ. Это позволяло производить селекцию ионов по отношению заряда к массе, используя поперечное магнитное поле. Подсчет ионов с данным отношением осуществлялся с помощью полупроводникового детектора, соединенного с многоканальным электронным умножителем. Описанный эксперимент, отличающийся высокой разрешающей способностью, позволил установить спектр кластерных ионов азота, образующихся при расширении газа, и определить минимальный размер многоатомных кластеров азота.

Газодинамический метод удобно использовать не только для получения заряженных кластеров из газовых молекул, но также и для получения металлических кластеров. Такие кластеры эффективно образуются в результате газодинамического расширения металлического пара, находящегося в атмосфере буферного газа. При этом роль буферного газа состоит в отводе энергии, выделяющейся при конверсии атомов металла в кластер. Для получения ионизованного кластера используется, как правило, ультрафиолетовое облучение сверхзвуковой струи. Примером применения такой техники может служить серия работ [22, 23], в которой исследовались процессы взаимодействия кластеров и кластерных ионов металлов с излучением, приводящие к ионизации и диссоциации кластеров. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3. Металлический пар, давление которого в печи составляет сотни — тысячи

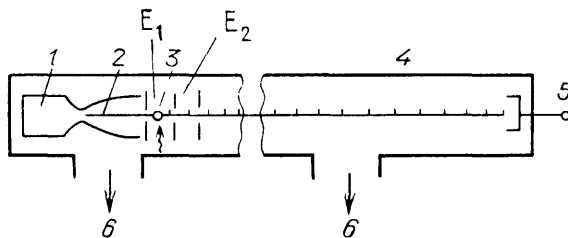


Рис. 3. Схема установки для получения и исследования заряженных кластеров металла [22, 23]. 1 — печь, 2 — сопло, 3 — ионизационная камера, 4 — дрейфовая трубка, 5 — детектор, 6 — система откачки

торр, расширяется и охлаждается в газодинамическом сопле, что приводит к образованию нейтральных кластеров. Ионизация кластеров осуществляется с помощью излучения второй гармоники перестраиваемого по частоте жидкостного лазера с частотой повторения импульсов 15 Гц и длительностью импульсов 15 нс. Селекция кластерных ионов

проводится с помощью времяпролетного масс-спектрометра.

**2.4. Ионно-циклотронный резонанс.** Явление ионно-циклотронного резонанса представляет собой селективное ускорение ионов, находящихся в постоянном магнитном поле, под воздействием высокочастотного поля с частотой  $\omega_c$ , равной циклотронной частоте  $\omega_c = ZeH/Mc$  ( $Ze$  — заряд иона,  $M$  — его масса,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $c$  — скорость света). Это явление позволяет выделять в пространстве кластерные ионы с заданным отношением  $Z/M$  как с целью изучения их свойств, так и с целью получения информации о массовом спектре ионов, образующихся тем или иным способом.

Интересным примером использования ионно-циклотронного резонанса в эксперименте по исследованию поведения кластерных ионов может служить серия работ [24, 25], где с помощью данного метода исследовался механизм диссоциативной хемосорбции молекул водорода на по-

верхности положительно заряженных кластеров  $Nb_n^+$  ( $n \leq 19$ ). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. Струя газа, содержащая металлические кластеры различного заряда и массы, образуется в результате воздействия интенсивного лазерного излучения на поверхность металла и последующего расширения нагретого пара в атмосфере буферного газа через сопло. Пучок кластерных ионов, отделяемый от этой струи с помощью заряженных пластин, фокусируется в ионно-оптических устройствах в узкий луч. В замедлителе энергия ионов снижается

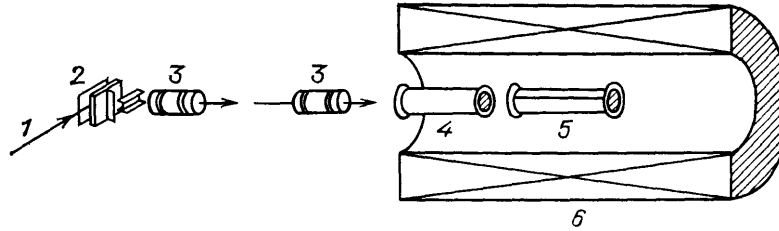


Рис. 4. Схема установки по изучению кластерных ионов методом ионно-циклотронного резонанса [24, 25]. 1 — струя пара, содержащая кластеры, 2 — отклоняющие и ускоряющие пластины, 3 — ионно-оптические фокусирующие устройства, 4 — замедлитель ионов. 5 — камера ионно-циклотронного резонанса, 6 — сверхпроводящий магнит

от  $\sim 700$  до  $0-50$  эВ, после чего они направляются в камеру ионно-циклотронного резонанса. Камера имеет форму цилиндра длиной 15 см и внутренним диаметром 4,8 см. К двум противоположно расположенным секторам цилиндра прикладывалось ВЧ напряжение, необходимое для резонансного воздействия на кластерные ионы определенной массы. Другая пара противоположно расположенных секторов использовалась в качестве электродов при регистрации ионно-циклотронного резонанса.

Ионно-циклотронный резонанс используется для регистрации ионов, захваченных в ионную ловушку [26]. Принцип действия такой ловушки и схема ее устройства иллюстрируются на рис. 5. Однородное магнитное поле с напряженностью  $B$ , направленное вдоль оси  $z$ , вызывает циклическое движение ионов вокруг этой оси с частотой  $\omega_c = eZB/Mc$ . Характер этого движения изменяется под воздействием электрического поля с потенциалом  $U$ , которое включается между параболическими электродами, расположенными по вертикальным торцам ловушки, и кольцевым электродом с минимальным радиусом кольца  $r_0$ . В полях указанной конфигурации движение ионов может быть представлено как суперпозиция колебаний вдоль оси  $z$  с частотой

$$\omega_z = \left( \frac{2eE}{mr_0^2} \right)^{1/2}$$

и циклотронных осцилляции с частотами

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \pm \left( \frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2} \right)^{1/2}.$$

Детектирование ионов, захваченных в ловушке, осуществляется на основании эффекта ионно-циклотронного резонанса при кратковременной подаче на кольцевой электрод импульса переменного электрического поля на циклотронной частоте. Под воздействием этого импульса ионы,

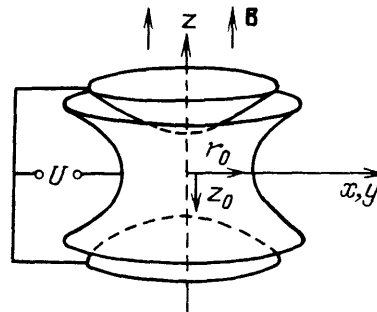
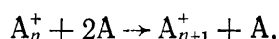


Рис. 5. Схема пенниговской ионной ловушки, используемой для накопления и исследования кластерных ионов [26]

масса которых соответствует условию резонанса, быстро набирают кинетическую энергию и попадают на детектор.

**2.5. Газовый разряд.** Эффективный способ создания кластерных ионов, состоящих из газообразных атомов и молекул, связан с использованием газового разряда. Такой способ весьма удобен при моделировании атмосферных электрических процессов, приводящих к образованию кластерных ионов. Основная отличительная особенность газоразрядного способа получения кластерных ионов связана с тем обстоятельством, что сложные кластерные ионы получаются из более простых в результате тройных столкновений, например



так что энергия связи, выделяющаяся в результате образования сложного кластерного иона, уносится третьей частицей. Получающиеся таким образом кластерные ионы оказываются, как правило, стабильными, что не всегда достигается при использовании для получения кластерных ионов ионизации нейтральных кластеров оптическим излучением либо быстрыми электронами. Наиболее часто для получения кластерных ионов с помощью газового разряда используется коронный разряд [27—31], который отличается низкой температурой и высоким давлением газа, способствующими эффективному образованию больших кластеров.

Удачным примером использования коронного разряда для получения кластерных ионов водорода  $H^+ \cdot (H_2)_n$  может служить работа [32], где наряду с коронным разрядом для этой цели использовалась также ионизация нейтральных кластеров  $(H_2)_n$  электронным ударом. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 6. Разрядная камера

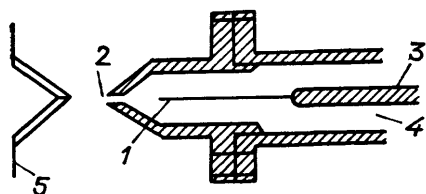


Рис. 6. Схема установки для получения кластерных ионов водорода в коронном разряде [32]. 1 — острый катод коронного разряда, 2 — сопло диаметром 75 мкм, 3 — держатель электрода, 4 — впуск газа, 5 — рассекающий поток (скиммер)

изготовлена из меди и может охлаждаться либо жидким азотом, либо фреонами. Стальной электрод с никелевым покрытием, изготовленный в виде иглы, мог передвигаться в продольном направлении. Разность потенциалов между иглой и корпусом составляла 350 В. Разряд заполнял цилиндрическую область диаметром 1 мм и длиной 1,7 мм. Разрядный ток составлял 30 мкА при давлении водорода до входа в сопло от 100 до 200 торр. Поток газа, содержащий кластеры, формировался при расширении в

сопле диаметром 75 мкм и после взаимодействия со скиммером направлялся в отклоняющую магнитную систему, откуда кластерные ионы определенного сорта направлялись в окупольную магнитную ловушку [33]. В ней производились эксперименты по инфракрасной спектроскопии кластерных ионов.

Следует отметить, что ограниченные возможности использования газоразрядных методов получения больших кластерных ионов по сравнению с газодинамическими связаны со сравнительно малым количеством образующихся при этом ионов большого размера. Так, в цитированной работе [32] оказалось возможным уверенно зарегистрировать лишь ионы  $H_6^+$ , а интенсивность более крупных кластерных ионов водорода оказалась существенно ниже, чем при использовании для создания кластерных ионов процесса ионизации кластеров, образованных при газодинамическом расширении, электронным ударом.



**3. Структура кластеров и кластерных ионов.** Как было ранее указано, мы называем систему связанных атомов или молекул макроскопической частицей в том случае, если разные параметры такой системы монотонно изменяются с изменением числа частиц в ней. В противном случае это кластер. Было отмечено, что кластер может содержать десятки и даже сотни атомов или молекул. Далее мы продемонстрируем это, опираясь на проведенные исследования \*).

В настоящее время существует большой набор экспериментальных методик, позволяющих определять заданные параметры кластера, содержащего известное число атомных частиц. Наиболее простые подходы отвечают измерению распределения заряженных кластеров по массам. Анализ этих распределений позволяет выделить кластеры с числом атомов или молекул, обеспечивающим им наибольшую стабильность. В этом случае количество кластеров, содержащее число атомов (или молекул) на единицу больше или на единицу меньше, оказывается меньшим, чем количество кластеров выделенного типа. Число атомов (или молекул) у такого стабильного кластера носит название магического числа. Согласно определению кластера наибольшие значения магических чисел и характеризуют кластеры с максимальным числом атомов или молекул.

Имеются разные способы определения магических чисел. Один из них [11, 34] основан на масс-спектрометрическом анализе заряженных кластеров, которые образуются в потоке газа, вытекающего из сопла. При этом заряженные кластеры появляются в результате бомбардировки нейтральных кластеров электронным ударом. Другой способ [35–38] использует бомбардировку поверхности ионами килоэлектронвольтных энергий. Наряду с простыми атомными частицами ионы откалывают от поверхности осколки, содержащие большое число атомов или молекул. Масс-спектроскопический анализ образуемых при этом заряженных кластеров позволяет определить их магические числа. Особенность этого процесса связана с образованием метастабильных ионов-осколков, которые могут распасться с образованием ионов меньших размеров на пути в масс-спектрометре. Еще один способ получения заряженных кластеров основан на лазерном облучении твердой поверхности. При высоком потоке облучения с поверхности могут срывать заряженные кластерные ионы.

Каждый из указанных методов оказывается удобным для определенных сортов атомов или молекул в кластере. Первый из них используется для анализа кластеров, содержащих газоподобные атомы или молекулы, во втором случае основу кластеров составляют ионные кристаллы, в третьем — атомы металлов. При этом наряду с экспериментом важным элементом анализа структуры кластера является расчет, который позволяет выяснить тип структуры кластера. Далее мы представим информацию, полученную для большого числа сортов кластеров.

Экспериментальные и теоретические исследования [29, 30, 39, 45] кластерных ионов воды типа  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{D}^+ \cdot (\text{D}_2\text{O})_n$  показали существование магического числа  $n=21$ . Стабильность такого иона отвечает образованию клатрата с ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$  в середине и 20 молекулами воды вокруг него.

Кластеры гелия  $\text{He}_n^+$  имеют магические числа  $n = 7, 10, 14, 30$  [46] для обоих изотопов и  $n=23$  для изотопа  $^4\text{He}$ . Магические числа для кла-

\*) При исследовании кластера или кластерного иона больших размеров мы не делаем большого различия между ними. Во-первых, при регистрации нейтрального кластера его ионизуют и, таким образом, работают с кластерным ионом. Во-вторых, при большом числе атомов или молекул структурные свойства кластеров и кластерных ионов совпадают. В-третьих, некоторые свойства, такие, как потенциал ионизации и энергия сродства могут быть рассмотрены в равной степени и как свойства кластеров, и как свойства кластерных ионов.

стеров неона  $n=13, 21, 55, 75$  [47], для кластеров аргона  $n=14, 16, 19, 21, 23, 27$  [48], для кластеров криптона  $n=14, 16, 19, 22, 27, 29, 75, 87$  [48], для кластеров ксенона  $n=13, 16, 19, 25, 55, 71, 87, 147$  [48—51].

При этом расчеты [52] показывают, что в случае ван-дер-ваальсовского взаимодействия магические числа равны  $n=7, 13, 16$ , что может объяснить некоторые стабильные состояния кластеров инертного газа. Казалось бы, более подходящей структурой для кластера, состоящего из атомов инертного газа, является структура икосаэдра, которая отвечает короткодействующему взаимодействию входящих в него частиц. Первое магическое число для икосаэдра  $n=13$  относится не только к кластеру, составленному из атомов инертного газа, но также и из молекул с замкнутой электронной оболочкой. Так, для кластеров  $(SF_6)_n$  магическое число  $n=13$  [50], для кластеров  $(C_2F_2Cl_2)_n$  оно составляет 13, 19, [50], что ложится в указанную схему.

Отметим, что икосаэдр — аналог кристаллической системы с плотной упаковкой, имеющей структуру гранецентрированной кубической решетки. Такую структуру обычно имеют кристаллы инертного газа. Поэтому для кластеров инертного газа структура икосаэдра наиболее приемлема. Икосаэдр можно представить как систему с оболочечной структурой, причем магические числа отвечают заполнению соответствующей оболочки и даются формулой [12]

$$n = \frac{1}{3}(10N^3 - 15N^2 + 11N - 3),$$

где  $N$  — номер оболочки. Из этой формулы находим последовательность магических чисел  $n=1, 13, 55, 147, 309, 567$ .

Другой структурой с плотной упаковкой, которая при некоторых условиях наблюдается у кристаллов инертного газа, является объемноцентрированная кубическая решетка. Ее аналог — додекаэдр; магические числа додекаэдра определяются формулой [12]:

$$n = \frac{1}{2}N(15N - 1).$$

Магические числа  $n$  додекаэдра составляют следующую последовательность:  $n=7, 29, 66, 118, 185$ .

Нетрудно заметить, что простые и наиболее устойчивые структуры могут объяснить часть информации, относящейся к магическим числам кластеров инертных газов. Однако более внимательный анализ показывает, что набор магических чисел дает более богатую информацию о взаимодействии между атомами в кластере. Действительно, в первом приближении потенциал взаимодействия двух одинаковых атомов инертного газа имеет одинаковый вид для разных сортов инертного газа. Различия в наборе магических чисел для разных сортов инертного газа свидетельствуют о чувствительности этого набора к детальному виду потенциала взаимодействия атомов в кластере.

Анализ магических чисел кластеров позволяет получить представление, до каких пор систему связанных атомов можно считать кластером, а не макроскопической частицей. Параметры макроскопической частицы монотонно изменяются с ростом числа атомов в ней, так что частицу можно считать кластером, пока существуют магические числа атомов в ней, которые обеспечивают повышенную стабильность частицы. Измерения [53] показывают, что для системы связанных атомов аргона магические числа существуют вплоть до числа атомов в частице  $n \sim 500$ . Тем самым кластер может содержать до нескольких сот атомов.

Исследование стабильности кластеров типа  $M^+ \cdot (MX)_n^+$  и  $(MX)_n^+$ , где  $M$  — атом щелочного металла,  $X$  — атом галогена, выполнено в работах [54—58]. Магические числа для ионов  $M^+ \cdot (MX)_n$  равны  $n=13,$

22, 31 и свидетельствуют о том, что в таких кластерах, как и в ионных кристаллах, осуществляется ион-ионная связь. Соответственно первому магическому числу отвечает кубическая решетка  $3 \times 3 \times 3$  с ионом в центре, во втором и третьем случае это параллелепипеды, содержащие соответственно  $3 \times 3 \times 5$  и  $3 \times 3 \times 7$  атомов. Наблюдаются магические числа 37 и 62, которые отвечают структуре параллелепипеда, содержащего  $3 \times 5 \times 5$  и  $5 \times 5 \times 5$  атомов соответственно.

Структура большого кластера определяется в первую очередь характером взаимодействий ближайших соседей. Исходя из этих позиций, мы видим, что в случае взаимодействия атомов с замкнутой электронной оболочкой (атомы инертного газа) наибольшей стабильностью обладает структура с плотной упаковкой атомов, в другом рассмотренном случае ион-ионной связи между ближайшими соседями ближайшие атомы образуют кубическую решетку. В других случаях взаимодействия возможно большое многообразие структур кластера. Среди них подробно исследованы структуры кластера, состоящего из атомов углерода. Стабильной структуре такого кластера соответствует насыщение связей между валентными  $s^2p^2$  электронами отдельных атомов. Это приводит к структуре, когда все или основная часть атомов углерода находится на сфере и каждый из них имеет сильную связь с четырьмя ближайшими соседями. Соответствующие этому конфигурации атомов в кластере представлены в табл. I [59]. Следует отметить, что наиболее стабильным кластером

Таблица I. Стабильные конфигурации  $C_n$ 

Магическое число	Геометрическая структура	Диаметр описанной сферы *)
24	Усеченный восьмигранник	3,162
48	Усеченный кубический восьмигранник	4,635
60 (футболино)	Усеченный икосаэдр	4,956
120 (архимедово)	Усеченный додекаэдр	7,605

\*) Дается в единицах расстояния между ближайшими соседями.

углерода является кластер  $C_{60}$ . Этот кластер наблюдается как кластер с повышенной стабильностью в целом ряде экспериментальных работ [60—66].

Многие особенности структуры кластерных ионов, составленных из атомов, относящихся к полупроводниковым материалам (C, Si, Ge и др.), имеют сходные черты. Так, для всех указанных кластеров наблюдались ярко выраженные осциллирующие зависимости стабильности кластерного иона и других его параметров от числа частиц в нем [67]. Подобная особенность объясняется резким изменением структуры кластерного иона от линейной к кольцевой при изменении числа валентных электронов от четного к нечетному [67, 68].

Анализируя природу магических чисел кластеров, можно выделить две различные модели взаимодействия частиц в кластере, приводящие к различным геометрическим структурам кластеров и, как следствие, — к различным наборам магических чисел. Согласно одной из моделей, которую иногда называют моделью мягких сфер [69], в кластере имеет место плотная упаковка атомов, которой соответствуют обладающие максимальной стабильностью упомянутые выше оболочечные икосаэдрические структуры с магическими числами  $n=1, 13, 55, 147, 309, 561...$  Другая модель, называемая моделью жестких сфер, соответствует вза-

имодействию частиц в кластере с фиксированным равновесным межъядерным расстоянием и проявляется в стабильных оболочечных структурах многогранников с магическими числами  $n=2, 8, 20, 40, 58, 90...$  Как показывает анализ результатов экспериментов по определению магических чисел, модель мягких сфер может быть использована для грубого описания структуры кластеров, составленных из газовых атомов или молекул, в то время как модель жестких сфер больше подходит для описания структуры кластеров металла. Так, магические числа, установленные для кластеров  $\text{Na}_n$ , составляют  $n=2, 8, 20, 40, 58, 92$  [70], что хорошо соответствует набору магических чисел для модели жестких сфер. Аналогичный набор магических чисел наблюдался в случае кластеров  $\text{Cu}_n^+$  [160]. Следует иметь в виду, что структуры реальных кластеров нередко несут в себе одновременно черты обеих указанных выше моделей. Это может проявляться в возникновении более сложных структур и, соответственно, приводить к наборам магических чисел, существенно отличных от наборов, приведенных выше и характеризующих ту или иную модельную ситуацию в чистом виде. Так, кластеры, составленные из атомов, относящихся к полупроводниковым материалам, характеризуются магическими числами, которые не входят в перечисленные выше модельные наборы — повышенной стабильностью обладают кластеры  $\text{C}_3$ ,  $\text{Si}_6^+$ ,  $\text{Si}_{10}^+$  и  $\text{Si}_{10}^-$  [67].

Анализ наиболее стабильных структур кластерных ионов затруднен в связи с тем, что результаты соответствующих экспериментов в существенной степени зависят от условий образования кластерных ионов. Так, в работах [161] наблюдалось значительное различие масс-спектров кластерных ионов металлов и полупроводников при газодинамическом и лазерном способах образования кластеров. Согласно результатам этих исследований, стабильность больших кластерных ионов, образованных в результате газодинамического расширения пара, существенно ниже, чем в случае лазерного испарения. Это обусловлено тем обстоятельством, что кластерные ионы, образованные в результате газодинамического расширения пара, оказываются в неравновесном состоянии с колебательной температурой, значительно превышающей равновесное значение. Сверхравновесная энергия, сосредоточенная на колебательных степенях свободы, способствует распаду кластерного иона, поэтому максимальное число атомов, наблюдавшееся в положительных однозарядных кластерных ионах Ge, Ag, Al, Te, Se, Zn и Mn, образованных при газодинамическом расширении пара, невелико и составляет 8, 9, 2, 5, 8, 2 и 2 соответственно [161].

Еще один источник неопределенности при интерпретации масс-спектров кластерных ионов появляется в том случае, если кластерные ионы образуются из нейтральных кластеров в результате их ионизации электронным ударом или УФ-излучением. При этом в ряде экспериментальных работ (например, [162–164]) установлено, что степень стабильности кластерного иона зависит как от способа ионизации нейтрального кластера, так и от энергии электронов или фотонов, используемых при ионизации. Наличие подобной зависимости объясняется тем, что при ионизации нейтрального кластера могут образовываться кластерные ионы в колебательно возбужденных состояниях, причем избыток колебательной энергии существенно зависит от способа ионизации и энергии ионизирующих частиц. А поскольку стабильность кластерного иона существенно зависит от величины сверхравновесного запаса его колебательной энергии, характер наблюдаемых масс-спектров определяется условиями образования кластерных ионов. Подобные зависимости масс-спектров кластерных ионов  $\text{Pb}_n^+$  и  $\text{Sn}_n^+$  от условий ионизации нейтральных кластеров наблюдались в работе [164], где использовано для ионизации излучение

с  $\lambda = 157$  нм приводило к магическим числам  $n=7, 10$  (для обоих элементов) и  $n=13$  (для свинца), а использование излучения с  $\lambda = 193$  нм приводило к магическому числу  $n=13$  (для свинца). Эти результаты несколько отличаются от данных, полученных при ионизации нейтральных кластеров электронным ударом [162, 163]. Согласно указанным данным, магические числа для свинца составляют  $n=7, 10, 13$ , в то время как для кластерных ионов  $\text{Sn}_n^+$  с  $n \leq 16$  магические числа вообще не наблюдались.

Подводя итог проведенному анализу, отметим, что согласно опыту исследования стабильности систем, содержащих большое число связанных атомов или молекул, такие системы являются кластерами вплоть до числа атомов или молекул в них порядка сотен. В этом случае рассматриваемые системы характеризуются магическими числами, которые отражают повышенную стабильность кластеров при соответствующем числе атомов или молекул в них. Для кластера, содержащего большое число атомов или молекул, магические числа отвечают структуре кластера с замкнутой оболочкой или же структуре, включающей в себя некоторое число связанных устойчивых элементов.

**4. Параметры кластерных ионов.** Принадлежность кластерного иона к макроскопической или квантовой системе может быть установлена из зависимости параметров кластерного иона от числа атомов или молекул в нем. Так, на рис. 7 представлены значения энергии отрыва атома натрия от однозарядного кластерного иона натрия [71–73]. Как видно,

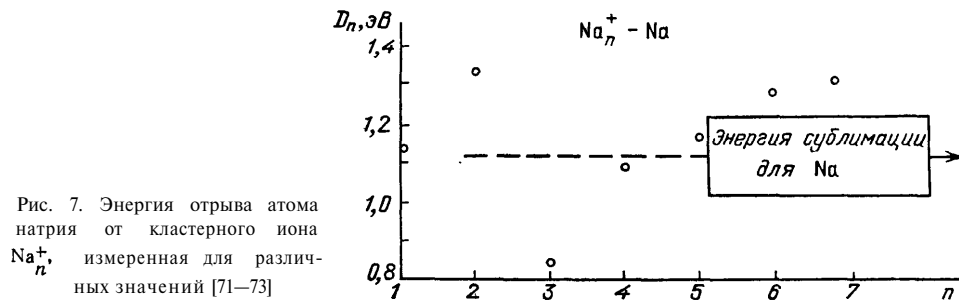


Рис. 7. Энергия отрыва атома натрия от кластерного иона  $\text{Na}_n^+$ , измеренная для различных значений [71–73]

при исследуемых небольших значениях числа атомов  $n$  в кластерном ионе эта зависимость имеет немонотонный характер и для рассматриваемых значений  $n$  не проявляет стремления к некоторому предельному значению с ростом  $n$ .

Рассмотрим поведение другого параметра — потенциала ионизации нейтрального кластера. Будем считать, что кластер и кластерный ион имеют сферическую форму. Ясно, что если этот кластер бесконечно большой, то потенциал ионизации кластера совпадает с работой выхода материала  $\phi$ . При конечном радиусе кластера  $R$  различие между потенциалом ионизации  $J_n$  и работой выхода материала пропорционально  $e^2/R$ , т. е.

$$J_n - \phi = C \frac{e^2}{R}. \quad (1)$$

Действительно, для выхода электрону нужно преодолеть потенциал кулоновского взаимодействия с образующимся кластерным ионом. Так, если кластер моделировать металлической каплей, то коэффициент  $C$  в формуле (1) равен  $C=3/8$  [74]. В этом случае кулоновское взаимодействие электрона с ионом дает повышение потенциала ионизации кластера по сравнению с работой выхода материала на величину  $e^2/R$ , а вза-

имодействие электрона со своим изображением вызывает понижение этой разности на величину  $5e^2/8R$ .

Учитывая связь числа атомов в кластере с его радиусом  $n \sim R^3$ , получим из формулы (1)

$$J_n = \varphi + \frac{\varphi_0}{n^{1/3}}, \quad (2)$$

где  $\varphi_0$  — некоторая константа. Если считать, что зависимость (2) может быть использована во всей области значений  $n$ , параметр  $\varphi_0$  можно определить, введя в зависимость (2) потенциал ионизации атома  $J$ . Действительно, при указанных предположениях для  $n=1$  имеем  $J_n = \varphi + \varphi_0$ , т. е. формула (2) принимает вид

$$J_n = \varphi + \frac{J - \varphi}{n^{1/3}}. \quad (3)$$

На рис. 8 приведен потенциал ионизации кластерного иона ксенона [75]. Как видно, зависимость (3) не может аппроксимировать реальное поведение потенциала ионизации кластера при рассматриваемом числе атомов в нем. И хотя с ростом размера кластера расхождение между

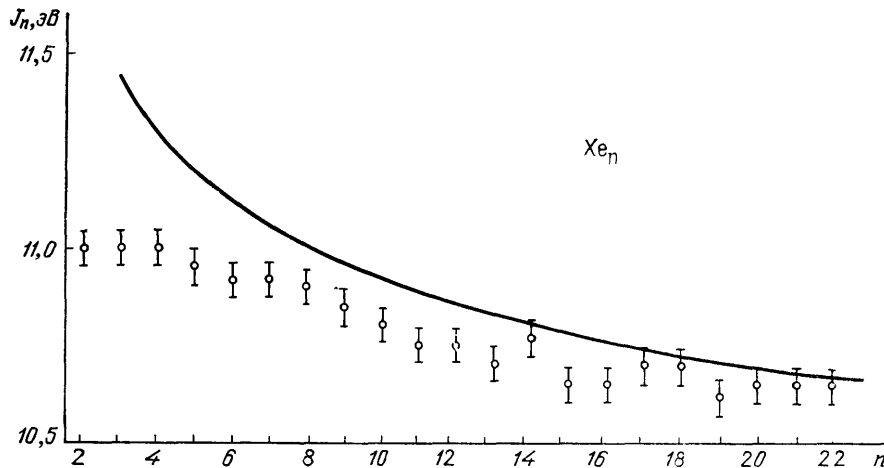


Рис. 8. Зависимость потенциала ионизации нейтрального кластера  $Xe_n$  от числа атомов в нем  $n$  [75]. Сплошная линия — расчет по формуле (3)

модельной зависимостью (3) и экспериментальными данными уменьшается, проведенное сравнение показывает, что при данных значениях  $n$  кластер не является макроскопической частицей. Тот же вывод можно сделать и при анализе на основе формулы (3) значений энергии сродства кластеров меди к электрону [76], рис. 9. Тем самым энергии связи электрона с нейтральным и заряженным кластером не могут быть представлены в виде простых монотонных зависимостей от числа атомов в кластере с  $n \leq 20$ .

Измерения показывают, что практически такая же ситуация возможна и в области более высоких значений  $n$ , составляющих десятки. На рис. 10 представлена зависимость потенциала ионизации кластера калия от числа атомов в нем при  $n \leq 100$  [77], которая еще раз демонстрирует, что в этой области  $n$  кластерный ион не является макроскопической частицей. Во-первых, вплоть до  $n \sim 100$  потенциал ионизации кластера отличается от работы выхода калия, равной 2,4 эВ. Во-вторых, данная зависимость имеет ступенчатый характер, слабо изменяясь в процессе заполнения очередной оболочки кластера и получая приращение при ее

заполнении. Последний факт подтверждает оболочечный характер структуры кластера.

Таким образом, информация об определенном параметре кластерного иона или кластера как функции числа атомов в нем не может быть аппроксимирована в виде простых зависимостей от  $n$ , а должна быть представлена в виде набора значений для каждого  $n$  вплоть до  $n \sim 100$ . В табл. II в качестве примера даются значения энтальпии  $\Delta H_T$  и энергии

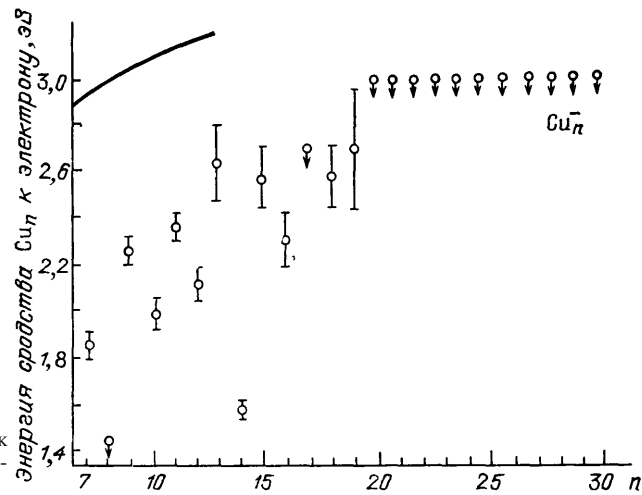


Рис. 9 Зависимость сродства к электрону кластера  $Cu_n$  от размера кластера [76]

связи  $D_0$  системы  $H_{n-2}^+ - H_2$ , полученные классическим способом по измерению отношения токов ионов для разных  $n$  как функции температуры газа. Другим примером такого рода могут служить результаты выполненного недавно измерения зависимости энергии связи электрона в отрицательном кластерном ионе  $(CO_2)_n^-$  от размера кластера  $n$  [83]. Указан-

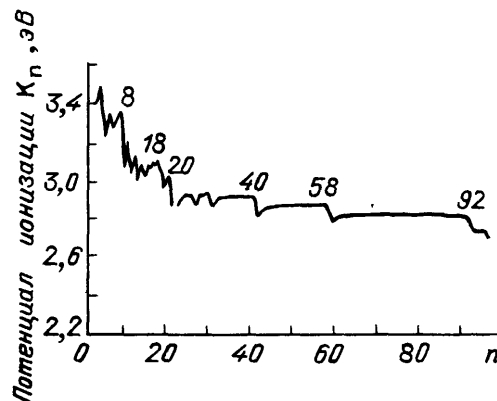


Рис. 10. Зависимость потенциала ионизации кластера  $K_n$  от его размера [77]

ная зависимость представлена в табл. II, б. Имеющийся на этой зависимости значительный разрыв при  $n=6$  указывает на существование двух структур кластерных ионов, одна из которых представляет из себя отрицательный ион  $CO_2^-$ , окруженный «шубой» из молекул  $CO_2$ , а в качестве ядра другой структуры выступает комплекс  $(CO_2)_2^-$ . Первая структура реализуется при  $n \leq 6$ , а вторая — при  $n \geq 6$ . Переход от одной структуры к другой имеет место при  $n=6$  и сопровождается резким скачком значения энергии связи электрона.

Таблица II.

а) Энергетические параметры кластерного иона  $H_{n-2}^+ - H_2$ , измеренные и вычисленные различными авторами

Параметр	n					Литература
	5	7	9	11	13	
$\Delta H_7^0$	$6,6 \pm 0,3$	3,1	—	—	—	[31]
$\Delta H_7^0$	$5,8 \pm 1,1$	3,1	—	—	—	[78]
$\Delta H_7^0$	$5,8 \pm 1,1$	—	—	—	—	[79]
$\Delta H_7^0$	$8,1 \pm 0,7$	—	—	—	—	[80]
$\Delta H_7^0$	9,6	4,1	3,8	2,4	—	[81]
$\Delta H_7^0$	$9,7 \pm 0,2$	1,8 0,1	—	—	—	[82]
$\Delta H_7^0$	$5,1 \pm 0,6$	—	—	—	—	[83]
$D_0 (D_e)$	5,4 (8,2)	—	—	—	—	[84]
$D_0 (D_e)$	4,0 (6,9)	2,6 (3,4)	1,8 (3,2)	—	—	[85]
$D_e$	6,4	3,8	3,2	1,4	—	[86]
$D_e$	4,5	3,0	2,6	0,8	0,7	[86]
$D_e$	5,7	3,8	3,0	1,2	1,2	[87]

б) Зависимость энергии связи электрона в кластерном ионе  $(CO_2)_n^-$  от размера кластера n [88]

n	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10	11	12	13
Энергия связи, эВ	2,79	2,94	2,96	3,25	3,40	2,49	2,57	2,73	2,80	2,84	2,89	2,90	2,95
Погрешность, эВ	0,02	0,02	0,04	0,02	0,06	0,10	0,02	0,005	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03

## 5. Многозарядные кластерные ионы.

**5.1. Кластерный ион из газовых молекул.** Многозарядный кластерный ион представляет интерес как своеобразный физический объект. Первая проблема, возникающая при анализе его свойств, относится к стабильности данного объекта. Если кластерный ион содержит в своем составе мало атомов или молекул, то такое образование неустойчиво и из-за кулоновского расталкивания фрагментов распадается на части. Поэтому существует критическое число  $n_c$  атомов или молекул в кластерном ионе, начиная с которого многозарядный кластерный ион оказывается устойчивым. В табл. III представлены значения критического числа  $n_c$  для ряда двух-, трех и четырехзарядных кластерных ионов, содержащих газовые атомы или молекулы.

Критическое число атомов  $n_c$  в двухзарядном и многозарядном кластерном ионе можно определить из тех соображений, чтобы при этом значении числа атомов энергия связи простого иона совпадала с энергией кулоновского взаимодействия с другими простыми ионами в кластере. Эти соображения составляют основу моделей, в которых кластер рассматривается как макроскопическая капля с диэлектрической постоянной материала  $\epsilon$ . Стабильность капли поддерживается поверхностным



Таблица III. Граница существования кластерных ионов различного заряда

Ион	Z=1	Z=2	Z=3	Литература
$\text{Ar}^+ \cdot \text{Ar}_{n-1}^{+Z}$	91	225	—	[91]
$\text{Kr}^+ \cdot \text{Kr}_{n-1}^{+Z}$	70	156	—	[48, 90]
$\text{Xe}^+ \cdot \text{Xe}_{n-1}^{+Z}$	53	114	208	[90, 92]
$\text{N}_2^+ \cdot (\text{N}_2)_{n-1}^{+Z}$	99	215	—	[20]
$\text{CO}_2^+ \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}^{+Z}$	44	108	215	[90, 93]
$\text{CO}^+ \cdot (\text{CO})_{n-1}^{+Z}$	98	—	—	[90]
$\text{O}^+ \cdot (\text{O}_2)_{n-1}^{+Z}$	92	—	—	[20, 94]
$\text{NH}_4^+ (\text{NH}_3)_{n-1}^{+Z}$	51	121	—	[20, 95]
$\text{H}_{Z+1}^{Z+1} (\text{H}_2\text{O})_n$	35	84	—	[89]
$\text{H}_2\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_{n-1}^{+Z}$	33	—	—	[96]
$\text{H}_2\text{S}^+ (\text{H}_2\text{S})_{n-1}^{+Z}$	38	84	—	[90, 97]
$\text{C}_2\text{H}_4^+ (\text{C}_2\text{H}_4)_{n-1}^{+Z}$	51	108	192	[90]
$\text{N}_2\text{O}^+ (\text{N}_2\text{O})_{n-1}^{+Z}$	51	105	184	[90, 97]
$\text{CHF}_3^+ (\text{CHF}_3)_{n-1}^{+Z}$	41	90	168	[90]
$\text{CF}_3\text{Cl}^+ (\text{CF}_3\text{Cl})_{n-1}^{+Z}$	43	87	—	[90]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2^+ (\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2)_{n-1}^{+Z}$	33	69	—	[90]
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_{n-1}^{+Z}$	35	72	—	[90]
$\text{C}_3\text{H}_6^+ (\text{C}_3\text{H}_6)_{n-1}^{+Z}$	39	78	—	[90]
$\text{c-C}_4\text{H}_8^+ (\text{c-C}_4\text{H}_8)_{n-1}^{+Z}$	31	66	—	[90]
$\text{C}_5\text{H}_{12}^+ (\text{C}_5\text{H}_{12})_{n-1}^{+Z}$	30	—	—	[90]
$\text{C}_6\text{H}_6^+ (\text{C}_6\text{H}_6)_{n-1}^{+Z}$	23	52	92	[90]
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}^+ (\text{n-C}_4\text{H}_{10})_{n-1}^{+Z}$	31	78	—	[90]

натяжением. Подобные модели с различным распределением заряда в капле неоднократно использовались для определения предельных параметров заряженного кластерного иона (см., например, [98, 99]), однако сама неустойчивость многозарядного иона может носить различный характер. Один тип неустойчивости связан с отрывом простого иона и приводит к уменьшению заряда кластера на единицу вместе с уменьшением на единицу числа атомов в нем. Другой тип неустойчивости отвечает делению кластера и его заряда на близкие части.

В том случае, если многозарядный кластер можно моделировать макроскопической каплей, стабильность кластера определяется вторым механизмом неустойчивости, при котором капля делится на части. Если заряд достаточно велик и равномерно распределен по поверхности капли, то мы имеем неустойчивость Рэля для заряженной капли. При этом энергия капли радиуса  $R$  равна

$$U = \frac{q^2}{2R} + 4\pi R^2\alpha, \quad (4)$$

где  $q$  — ее заряд,  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения. Из соображений симметрии капля неустойчива в том случае, если выгодно ее деление на две равные части. Энергия двух образовавшихся капель с радиусом  $R' = R/2^{1/3}$  и зарядом  $q/2$  равна

$$U' = 2 \left( \frac{q^2}{2R'} + 4\pi R'^2\alpha \right).$$

Условие  $U' < U$  является условием неустойчивости капли относительно больших деформаций. Это условие Рэлея имеет вид (см. [100])

$$q^2 \geq 16\pi R^3 \alpha [2^{1/3} (2^{1/3} + 1)]^{-1} = 0,708\pi R^3 \alpha. \quad (5)$$

Как видно, в условие Рэлея не вошел параметр, отвечающий поляризации капли. Это легко понять. Считая, что заряд равномерно распределен по капле, мы получаем, что напряженность электрического поля внутри капли равна нулю. Реально рассмотренный случай отвечает большому заряду (и соответственно большому радиусу) капли, а также большой диэлектрической проницаемости ее материала. Тем самым условие Рэлея относится к макроскопической металлической капле.

Условие (5) является условием устойчивости капли относительно больших деформаций. Капля может иметь и большой заряд, находясь в метастабильном состоянии. Получим условие устойчивости капли относительно малых деформаций. Рассмотрим упругую каплю, у которой деформация в одном направлении не вызывает деформации в других направлениях (т. е. коэффициент Пуассона равен нулю). Этому удовлетворяет кластер, составленный из газовых атомов или молекул, где связь осуществляется за счет слабого парного взаимодействия частиц. Условие устойчивости такой капли состоит в том, что давление за счет поверхностного натяжения  $2\alpha/R$  превышает электростатическое давление  $Eq/(4\pi R^2)$ , создаваемое за счет действия электрического поля на поверхностный заряд. Как только электростатическое давление превысит давление, отвечающее поверхностному натяжению, капля будет разорвана. Рассматриваемое условие неустойчивости имеет вид

$$q^2 \geq 8\pi R^3 \alpha. \quad (6)$$

Естественно, что неустойчивость относительно малых деформаций капли (6) наступает при большем заряде капли, чем неустойчивость относительно больших деформаций (5). При этом для других упругих свойств капли изменится правая часть соотношения (2). В частности, для несжимаемой капли последнее условие имеет вид (см. [100])

$$q^2 \geq 16\pi R^3 \alpha. \quad (7)$$

Полученные результаты относятся к случаю макроскопического кластера с ионами, расположенными на поверхности. При этом взаимодействие ионов с атомами кластера не играет принципиальной роли. Поэтому представленная модель описывает металлическую макроскопическую каплю с большим зарядом. Рассмотренная модель интересна для нас в методическом отношении. Посмотрим, как изменится результат при изменении характера распределения зарядов внутри кластера. Рассмотрим случай, когда заряд равномерно распределен по объему. Тогда энергия капли вместо формулы (4) дается формулой

$$U = \frac{q^2}{2R} \left(1 + \frac{1}{5\epsilon}\right) + 4\pi R^2 \alpha. \quad (8)$$

Как видно, поскольку реально  $\epsilon \geq 1$ , то условие устойчивости кластера относительно больших деформаций (5) изменится слабо. В формуле (5) в этом случае мы должны заменить  $q^2$  на  $q^2 [1 + (1/5\epsilon)]$ . Однако условие неустойчивости относительно малых деформаций (6) войдет параметр диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$ , ибо взаимодействие между зарядами в кластере будет включать этот параметр. Действительно, электростатическое давление на поверхность в данном случае равно [99]

$$p = \frac{3q^2}{16\pi R^2 \epsilon},$$

и условие неустойчивости относительно малых колебаний преобразуется к виду

$$q^2 \geq \frac{32\pi}{3} R^3 \alpha \varepsilon. \quad (9)$$

Представим результаты еще для одной модели, когда заряды сосредоточены в двух противоположных точках капли, находящихся на одной линии с центром капли на расстоянии  $R$  друг от друга. Неустойчивость относительно деления капли на две части в результате малых, деформаций имеет вид [99]

$$q^2 \geq 8\pi R^3 \alpha \varepsilon. \quad (10)$$

Это условие отличается от условия (9) небольшим изменением в числовом множителе.

Проведенный анализ макроскопических моделей позволяет оценить их точность и чувствительность к распределению зарядов в кластере. Из этого анализа можно определить зависимость критического числа от параметров задачи. Для критического числа, отвечающего неустойчивости за счет больших деформаций, получим на основе формулы (5):

$$n_c = \frac{0,24q^2\rho}{m\alpha}, \quad (11)$$

где  $\rho$  — массовая плотность вещества в кластере,  $m$  — масса отдельного атома или молекулы в кластере. Критическое число, отвечающее стабильности по отношению к малым деформациям, на основании формулы (10) таково:

$$n_c = \frac{q^2\rho}{6\alpha\varepsilon m}. \quad (12)$$

В частности, в случае двухзарядного кластерного иона ксенона согласно формуле (11)  $n_c=180$ , формула (12) дает  $n_c=66$ , а измерения (см. табл. III)  $n_c=53$ .

Полученные результаты справедливы для кластеров, состоящих из газовых атомов или молекул. В этом случае взаимодействие между атомами или молекулами в кластере относительно невелико, так что критическое число атомов или молекул в кластере — большая величина, т. е. кластер может моделироваться макроскопической частицей. Для кластеров, состоящих из атомов металла и содержащих в своем составе небольшое число атомов, макроскопическая модель не годится. Но и в случае кластеров, состоящих из газовых атомов или молекул, рассмотренная модель груба, ибо она не учитывает взаимодействие ионов с атомами в кластере, не учитывает изменения формы кластера под действием взаимодействия, т. е. не учитывает структуру кластера. Усложнение модели не позволит наглядным образом учесть реальную ситуацию. Поэтому нет смысла требовать от рассматриваемой модели численных результатов, а целесообразно использовать ее для оценки зависимостей результатов от параметров задачи.

В связи с этим проанализируем кластер, состоящий из газовых атомов и молекул. Считая, что основную роль в нем играет парное взаимодействие между ближайшими соседями, определим зависимость от параметров парного взаимодействия атомов или молекул. Этими параметрами являются глубина ямы в потенциале взаимодействия  $\mathcal{D}$  и равновесное расстояние  $r_0$ , отвечающее минимуму потенциала взаимодействия двух атомов и молекул. Величины в формулах (11), (12), которые заметно зависят от этих параметров взаимодействия, — это плотность материала кластера  $\rho \sim m r_0^{-3}$  и коэффициент поверхностного

натяжения кластера  $\alpha \sim \mathcal{D}r_0^{-2}$ . Учитывая это, имеем оценку

$$n_c \sim \frac{1}{\mathcal{D}r_0}.$$

На рис. 11 данные табл. III для кластеров, состоящих из газовых молекул, обработаны по формуле

$$n_c = A + \frac{B}{\mathcal{D}r_0}. \quad (13)$$

Полученная эмпирическая зависимость включает в себя учет взаимодействия ионов с атомами в кластере, а также влияние структуры заряженного кластера на его критические параметры.

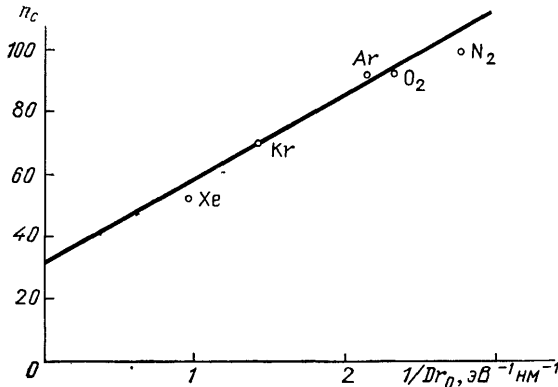


Рис. 11. Зависимость критического размера двухзарядного кластерного иона  $n_c$  от величины  $(\mathcal{D}r_0)^{-1}$ .  $\mathcal{D}$  — глубина потенциальной ямы для взаимодействия между двумя нейтральными частицами, составляющими кластер,  $r_0$  — равновесное расстояние для этой ямы

Отметим еще одну особенность полученных соотношений. Согласно формулам (11) и (12) критическое число атомов в многозарядном кластерном ионе пропорционально квадрату заряда. Поэтому  $n_c$  для трехзарядного кластерного иона в 2,25 раз больше, чем для двухзарядного. Согласно данным табл. III, это отношение составляет  $2,2 \pm 0,2$ . Вычисленное на основании табл. III отношение значений  $n_c$ , определенных для четырехзарядных и двухзарядных ионов, составляет  $4,0 \pm 0,2$  и также соответствует сформулированным выше модельным соотношениям подобия.

**5.2. Металлический многозарядный кластерный ион.** В многозарядном кластерном ионе, включающем в себя атомы и ионы металлов, обменное взаимодействие между атомами или ионами значительно сильнее, чем для газовых атомов и молекул. Поэтому критические числа  $n_c$  для многозарядных ионов металлов существенно ниже, чем для газовых ионов. С другой стороны, для кластерных ионов небольших размеров характерны рассмотренные выше нарушения сферической структуры, которые приводят к неприменимости основных предположений, принятых при расчете критического числа  $n_c$ . Поэтому для металлических двухзарядных кластерных ионов довольно типичной является ситуация, когда на эксперименте наблюдаются кластеры с размерами, значительно меньшими критических значений  $n_c$ , вычисленных на основании приведенных выше модельных предположений. Такие экспериментальные факты указывают на существенные нарушения сферической формы кластера. Подобные факты были обнаружены в работе [101], где заряженные кластеры свинца  $Pb_n^{2+}$  образовывались в результате газодинамического охлаждения паров свинца в атмосфере гелия с последующей ионизацией нейтральных кластеров электронным ударом. При этом наблюдались двухзарядные кластеры  $Pb_7^{2+}$ ,  $Pb_9^{2+}$ ,  $Pb_{11}^{2+}$

и  $\text{Pb}_{13}^{2+}$ , в то время как минимальный размер для сферически симметричного двухзарядного кластера свинца соответствует  $n_c=31$  [102]\*). Это дает основания считать, что двухзарядные кластеры свинца меньшего размера имеют протяженную структуру. Так, полагая, что кластеры имеют структуру одномерной цепочки с ионами на противоположных концах и предполагая, что энергия связи атомов в цепочке  $U_0$  равна энергии связи молекулы  $\text{Pb}_2$  (0,84 эВ), а межъядерное расстояние  $R_0$  в кластере равно межъядерному расстоянию в этой молекуле ( $\approx 3,6 \text{ \AA}$ ), получим, что минимальное число атомов, обеспечивающее стабильность одномерной цепочки, равно  $n_{\text{min}}=1+(e^2/U_0R_0)\approx 6$ . Это соответствует результатам цитированной выше экспериментальной работы [101].

Удивительным является установленный факт, что для ряда металлов существуют устойчивые многозарядные ионы  $M_3^{++}$ . Такие ионы имеют линейную структуру, причем потенциал обменного взаимодействия крайних ионов с центральным атомом должен превышать энергию кулоновского расталкивания ионов  $e^2/R$  ( $e$  — заряд электрона,  $R$  — расстояние между ближайшими ядрами в кластерном ионе). Исследования показывают, что устойчивые кластерные ионы  $M_3^+$  наблюдаются в случае Ni [103], Sn [104], W [103]; Ge [110], Au [103, 105, 106], Bi [107, 108], Sb [108], As [165], Si [166]. Такие ионы не наблюдаются в случае Ga [94, 107, 109], In [102, 107].

Для анализа возможности образования двухзарядного иона  $M_3^{++}$  рассмотрим следующую простую модель такого иона. Будем считать, что данный ион имеет структуру  $M^+-M-M^+$ , т. е. на краях кластерного иона находятся атомные ионы, связанные обменным взаимодействием с центральным атомом. Зададим потенциал взаимодействия атомного иона с атомом в виде

$$U(r) = -\mathcal{D} \left[ 2 \left( \frac{R_0}{r} \right)^4 - \left( \frac{R_0}{r} \right)^8 \right], \quad (14)$$

где  $r$  — расстояние между ионом и атомом,  $R_0$  — равновесное расстояние при парном взаимодействии,  $\mathcal{D}$  — глубина ямы в потенциале парного взаимодействия. Тогда, пренебрегая короткодействующим взаимодействием между крайними ионами, получим для потенциала взаимодействия в системе:

$$U(r_1, r_2) = -\mathcal{D} \left[ 2 \left( \frac{R_0}{r_1} \right)^4 - \left( \frac{R_0}{r_1} \right)^8 \right] - \mathcal{D} \left[ 2 \left( \frac{R_0}{r_2} \right)^4 - \left( \frac{R_0}{r_2} \right)^8 \right] + \frac{e^2}{r_1 + r_2}, \quad (15)$$

где  $r_1$  — расстояние атома до первого атомного иона,  $r_2$  — до второго.

Выясним, при каком соотношении между параметрами этого потенциала взаимодействия обеспечивается стабильное состояние двухзарядного трехатомного иона. Для этого заметим, что в устойчивом состоянии кластерного иона имеются два типа колебаний вдоль оси иона. В симметричном колебании  $r_1 = r_2$ , для антисимметричного колебания  $r_1 + r_2 = \text{const}$  (при этом массы трех ядер считаем одинаковыми). Нетрудно видеть, что кулоновское взаимодействие атомных ионов не влияет на второй тип колебаний, так что устойчивость кластерного иона можно установить из анализа симметричных колебаний. Для этой цели обозначим  $R = r_1 = r_2$ , так что потенциал взаимодействия имеет вид

$$U(R) = -2\mathcal{D} \left[ 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^4 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^8 \right] + \frac{e^2}{2R}. \quad (16)$$

\*) Аналогичная ситуация имеет место в случае кластерных ионов  $\text{Ag}_n^{2+}$ , которые наблюдались при размерах, значительно меньших критического [111].

Как видно, расстояние  $R$  между атомом и атомным ионом является обобщенной координатой, ответственной за симметричные колебания. Равновесное расстояние  $R_m$  определяется условием

$$U'(R_m) = 0. \quad (17)$$

При этом величина колебательного кванта для данного типа колебания выражается через вторую производную от потенциала взаимодействия, причем в классическом случае существование рассматриваемых колебаний связано с выполнением условия

$$U''(R_m) \geq 0. \quad (18)$$

Условия (17) и (18) для потенциала взаимодействия (16) приводят к следующему соотношению между параметрами потенциала взаимодействия:

$$R_0 \mathcal{D} > 0,10e^2. \quad (19)$$

Отметим, что числовой коэффициент в правой части этого соотношения существенно зависит от резкости изменения короткодействующего потенциала взаимодействия. В более общем случае, задавая потенциал взаимодействия атома и иона в виде

$$U(r) = \mathcal{D} \left[ \left( \frac{R_0}{r} \right)^{n/2} - \frac{n}{4} \left( \frac{R_0}{r} \right)^n \right],$$

мы получим вместо (19) следующее соотношение:

$$\frac{R_0 \mathcal{D}}{e^2} > \frac{(n-1)^{(n-1)/(n-4)}}{4n(n-4)3^{3/(n-4)}}. \quad (20)$$

В частности, для  $n=10$  числовой множитель в правой части соотношения (20) равен 0,065, а для  $n=12$  он составляет 0,047.

Далее на основе представленной модели проведем численную оценку кластерного иона  $\text{Ni}_3^{++}$ . Считая для оценки, что равновесное расстояние между атомным ионом и атомом в этой системе равно равновесному расстоянию между ядрами в двухатомной молекуле никеля, которое составляет 0,22 нм, для случая  $n=10$  получим следующую оценку:  $\mathcal{D} > 0,45$  эВ. Поскольку величина потенциала обменного взаимодействия иона и атома составляет порядка 1 эВ, выполнение такого условия вполне возможно. Тем самым рассмотренная модель показывает возможность существования трехатомного кластерного иона  $\text{M}_3^{++}$ . При этом отметим, что параметр  $\mathcal{D}$  в потенциале взаимодействия (14) атомного иона и атома отвечает обменному взаимодействию, которое осуществляется без перехода электрона из поля одного иона в поле другого. Поэтому параметр  $\mathcal{D}$  не является энергией диссоциации двухатомного иона и, будучи меньше этой величины, определяется обменным взаимодействием внутренних электронов. Поэтому параметр  $\mathcal{D}$  мал для атомов с одним валентным электроном, т. е. весьма сомнительно существование двухзарядных кластерных ионов типа  $\text{CS}_3^{++}$ . Наоборот, в случае атомов с незаполненной d-оболочкой обменное взаимодействие за счет внутренних электронов определяет энергию диссоциации двухатомного иона. В таких случаях можно ожидать существования устойчивого кластерного иона типа  $\text{M}_3^{++}$ .

Возможно, некоторые из наблюдавшихся двухзарядных тримеров металла находятся в метастабильном состоянии. Еще больше вероятность существования метастабильного состояния для двухзарядного кластера металла, включающего в себя большее число атомов.

В этом случае возможность наблюдения многозарядного кластерного иона зависит от способа создания иона, ибо это определяет и его

структуру. Видимо, по этой причине имеется расхождение между результатами разных экспериментов для критического числа многозарядного кластерного иона металла. В табл. IV собраны некоторые из этих результатов.

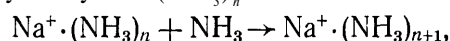
Таблица IV. Критические числа  $n_c$  для многозарядных кластерных ионов металлов  $M_n^{+Z}$

M	Z			Литература	M	Z			Литература
	2	3	4			2	3	4	
Hg	30	—	—	[92]	Pb	30	45	72	[9]
Ag	5	—	—	[112]	Sn	28	—	—	[101]
Ag	9	31	—	[111]	Bi	26	—	—	[101]
Pb	19	—	—	[113]	Bi	9	38	—	[9]
Pb	31	—	—	[102]	Cs	18	—	—	[58]

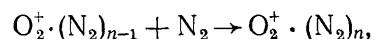
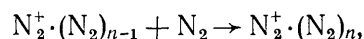
## 6. Процессы с участием кластерных ионов.

**6.1. Самопроизвольный распад.** Поскольку энергия связи атомов кластера относительно невелика (от долей эВ до нескольких эВ), в лабораторных условиях кластерные ионы способны к самопроизвольному распаду. Характер этого процесса необходимо знать при любых исследованиях кластерных ионов, ибо возможность распада должна учитываться при анализе экспериментальных данных, полученных с целью определения других характеристик кластерного иона. При этом основными параметрами процесса самопроизвольного распада кластерного иона являются зависимость характерного времени распада от размера кластера, распределение продуктов распада по размерам и (в случае распада многозарядных кластерных ионов) по зарядам, температурная зависимость характерного времени распада для кластеров различного размера и заряда.

На рис. 12 представлены температурные зависимости константы равновесия для реакции присоединения молекулы аммиака к кластерному иону  $Na^+(NH_3)_n$



полученные в работе [73]. Как видно, температурные зависимости хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией Аррениуса  $\exp(-D_n/T)$ , где энергия активации  $D_n$ , значения которой приведены на соответствующих зависимостях, характеризует энергию связи молекулы с кластером. Поскольку температурная зависимость константы равновесия имеет экспоненциальную форму, эта же зависимость характеризует время самопроизвольного распада кластера с отщеплением одной молекулы  $NH_3$ . Аналогичные особенности проявляются на температурных зависимостях констант равновесия для реакций



исследованных в работе [114]. Указанные зависимости представлены на рис. 13.

Заметное уменьшение энергии связи молекулы с кластерным ионом по мере увеличения размера иона указывает на то обстоятельство, что основной канал распада кластера связан с отделением одной молекулы. Такая ситуация является довольно типичной для кластерных

ионов большого размера. Так, в табл. V представлены нейтральные продукты распада кластерных ионов щелочных металлов. К аналогичному выводу пришли авторы работы [167], где установлено, что основным каналом самопроизвольного распада кластерного иона  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  ( $n < 10$ ) является отделение молекулы  $\text{NH}_3$ .

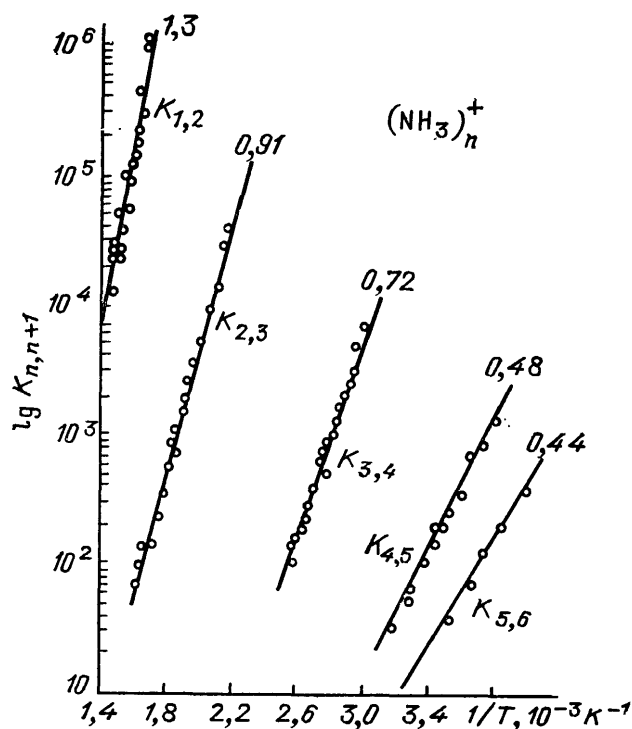


Рис. 12. Температурные зависимости константы равновесия для реакций  $\text{Na}^+ \cdot (\text{NH}_3)_{n+1} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n$  [73]. Цифрами у кривых указаны значения энергии активации для этих реакций (эВ), восстановленные на основании представленных зависимостей

Как показывает анализ, выполненный в работах [115], такой характер распада полностью объясняется исходя из энергетических соображений, согласно которым преимущественный канал распада соответствует минимальному значению энергии, требуемой для разрыва связи.

Таблица V. Нейтральные продукты распада кластерных ионов щелочных металлов [115]

Кластерный ион	Нейтральный продукт распада	Кластерный ион	Нейтральный продукт распада	Кластерный ион	Нейтральный продукт распада	Кластерный ион	Нейтральный продукт распада
$\text{Na}_4^+$	Na	$\text{Na}_3\text{K}^+$	Na	$\text{K}_6^+$	K	$\text{NaK}_5^+$	K
$\text{Na}_5^+$	$\text{Na}_2$	$\text{Na}_4\text{K}^+$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_7^+$	K	$\text{NaK}_6^+$	K
$\text{Na}_6^+$	Na	$\text{Na}_5\text{K}^+$	Na	$\text{K}_8^+$	$\text{K}^-$	$\text{NaK}_7^+$	K
$\text{Na}_7^+$	$\text{Na}_2$	$\text{Na}_6\text{K}^+$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_9^+$	K	$\text{NaK}_8^+$	K
$\text{Na}_8^+$	Na	$\text{Na}_7\text{K}^+$	Na	$\text{K}_{10}^+$	K	$\text{NaK}_9^+$	K
$\text{K}_4^+$	K	$\text{NaK}_3^+$	Na	$\text{K}_{11}^+$	$\text{K}_2$	$\text{NaK}_{10}^+$	$\text{K}_2$
$\text{K}_5^+$	$\text{K}_2$	$\text{NaK}_4^+$	NaK				

Преимущественное отделение одного-двух атомов было обнаружено при исследовании распада кластеров  $\text{Al}_n^+$ ,  $\text{Cu}_n^+$ ,  $\text{Mo}_n^+$ ,  $\text{W}_n^+$  и  $\text{Pb}_n^+$  ( $n \geq 30$ ) [13],  $\text{Sb}_n^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$  ( $n \leq 14$ ) [169].



Особенности самопроизвольного распада кластерного иона, как и другие его свойства, в существенной степени зависят от рассмотренных выше структурных закономерностей, связанных с существованием стабильных структур и магических чисел. Это находит свое отражение в немонотонной зависимости интенсивности самопроизвольного распада кластерного иона от числа частиц в нем. Так, из результатов измерений подобных зависимостей для иона  $\text{Ar}_n^+$  ( $30 \leq n \leq 200$ ) [168] следует, что наиболее стабильные структуры соответствуют значениям  $n = 81, 87,$

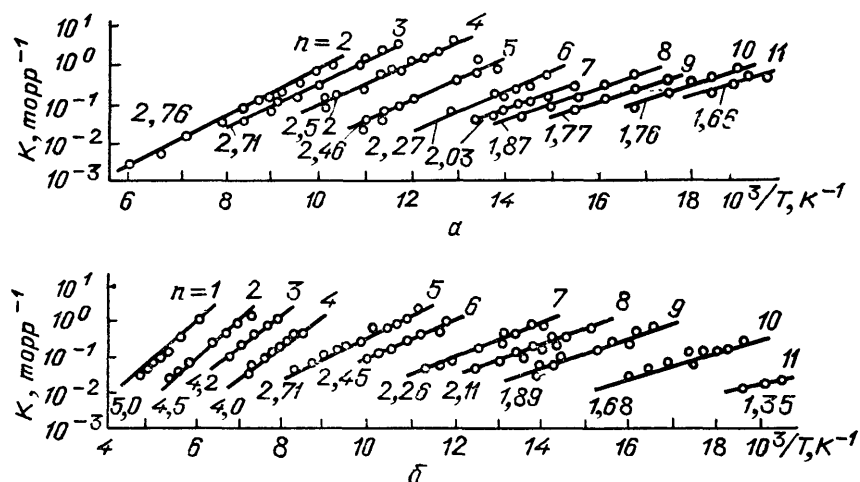


Рис. 13. Температурные зависимости константы равновесия для реакций  $\text{N}_2^+(\text{N}_2)_{n-1} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{N}_2)_n$  (а) и  $\text{O}_2^+(\text{N}_2)_{n-1} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{N}_2)_n$  (б) [114]. Цифрами снизу указаны значения энергии активации (ккал/моль) для этих зависимостей

96, 105, 111, 117, 120. Интенсивность распада ионов указанных размеров значительно ниже интенсивности распада ионов, в которых число атомов имеет промежуточное значение.

Интересные особенности проявляются в процессе распада двухзарядных кластерных ионов аммиака [95]. Как указывалось выше, ионы такого типа могут существовать только начиная с некоторого критического размера  $n_c$ , который в случае аммиака оказался равным 51. Эффективный механизм распада подобных ионов должен быть связан с кулоновским расталкиванием положительных ионов, входящих в состав кластера. Однако результаты экспериментов [95] указывают на преобладание канала распада, связанного с отделением одной молекулы  $\text{NH}_3$ . Примерно в десять раз менее вероятным оказался процесс распада, сопровождающийся отделением двух молекул  $\text{NH}_3$  одновременно. В отличие от двухзарядных кластерных ионов аммиака, трехзарядные кластеры распадаются на два заряженных осколка, причем около 90% массы исходного иона оказывается заключенным в двухзарядном осколке. Аналогичная особенность наблюдается при распаде трехзарядных ионов  $(\text{CO}_2)_n^{3+}$  [90, 116]. Эта особенность не согласуется с выполненным выше анализом механизмов неустойчивости многозарядного иона, согласно которому наиболее энергетически выгодным является распад на две части близкого размера. Такое несоответствие указывает на ограниченную применимость капельной макроскопической модели к описанию свойств кластеров с числом частиц меньше или порядка 100. Однако данный вывод не имеет общего характера — согласно исследованиям [20], основным каналом разрушения двухзарядных ионов  $(\text{O}_2)_n^{2+}$  является распад на два фрагмента близкой массы.

**6.2. Фотодиссоциация кластерных ионов.** Поскольку энергия связи атомов в кластерных ионах относительно невелика, поглощение сравнительно небольшого кванта энергии заметно интенсифицирует процессы кластерных ионов. Основным механизмом такого разрушения является, по-видимому, статистический механизм, согласно которому поглощенная энергия статистическим образом распределяется по всем степеням свободы кластерного иона, и вероятность разрыва той или иной связи определяется величиной энергии этой связи. Тем самым оказывается, что соотношение между различными каналами фотодиссоциации кластерного иона является отражением соотношения между энергиями связи между различными фрагментами этого иона. Приведем в качестве примера в табл. VI распределение вероятностей

Таблица VI. Распределение относительных вероятностей появления фрагментов фотодиссоциации кластеров  $Ag_n^+$  излучением лазера с длиной волны  $\lambda=488$  нм ( $n'$  — число атомов в большем фрагменте) [117]

$n'$	Размер исходного иона $n$														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	100	43,3	20,9	0,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	—	56,7	38,8	0,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	—	—	40,3	89,8	91,3	38,9	21,7	3,7	6,3	5,6	5,7	0	0	0	0
4	—	—	—	8,3	4,3	2,0	1,1	0	3,1	0,6	0	0	0	0	0
5	—	—	—	—	4,3	55,7	30,0	9,8	13,8	10,4	10,1	0	0	0	0
6	—	—	—	—	—	3,4	3,7	0	0	0,7	0,4	0	0	0	0
7	—	—	—	—	—	—	43,4	52,8	35,2	25,0	20,6	0	0	0	0
8	—	—	—	—	—	—	—	25,6	12,6	14,9	16,6	1,3	0	0	0
9	—	—	—	—	—	—	—	—	28,9	42,8	46,6	30,3	12,8	0	0
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55,3	19,1	11,6	0
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,2	8,5	10,9	0
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59,6	57,4	37,8
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,2	22,2
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40

появления различных фрагментов фотодиссоциации кластеров  $Ag_n^+$  излучением аргонового лазера ( $\lambda=488$  нм) [17].

Как видно, при фотодиссоциации наиболее вероятно отщепление от кластерного иона одного-трех атомов серебра. Аналогичный вывод сделан при исследовании фотодиссоциации ионов  $Bi_n^+$  и  $Sb^+$  ( $n \leq 8$ ) [124].

Статистический механизм фотодиссоциации кластерных ионов проявляется в зависимостях числа отщепляемых от иона атомов от величины энергии поглощенного кванта, которые наблюдались, в частности, в работах [22, 118—120]. Пример подобной зависимости представлен на рис. 14, который отражает результаты исследования продуктов фотодиссоциации ионов  $K_n^+$  излучением лазеров с различной длиной волны. Линейный характер зависимости, обнаруженный также при фотодиссоциации ионов  $(CO_2)_n^+$  [118],  $(CO_2)_n^-$  [119] и  $Ag_n^+$  [120], указывает на практически полное распределение поглощенной энергии по всем степеням свободы кластерного иона.

Особенности фотодиссоциации больших кластерных ионов отражают структуру этих объектов. Так, в работе [65], где изучались фрагменты фотодиссоциации ионов  $C_n^+$  ( $n < 80$ ) излучением лазеров с длиной волны 193, 249, 353 и 266 нм, установлено, что продукты диссоциации ионов с  $n < 32$  и  $n > 32$  существенно различаются. Именно, при диссоциации ионов с  $n > 32$  происходит отщепление фрагментов  $C_3^*$ , а при

\*) Указанный факт отмечается также в работах [126].

диссоциации ионов с  $n < 32$  отщепляется атом С (в случае нечетных  $n$ ), либо молекула  $C_2$  (в случае четных  $n$ ). Ионы  $C_{32}^+$  диссоциируют на два фрагмента близкой массы. Это указывает на различие в структурах кластеров большого и малого размера, которое неоднократно отмечалось в других работах [61, 121]. Согласно этим работам, кластерные ионы углерода малых размеров имеют линейную структуру или структуру замкнутого кольца, в то время как большие ионы характеризуются сфероидальной структурой.

Возможность диссоциации кластерного иона в результате поглощения кванта лазерного излучения была положена в основу метода исследования структуры кластерных ионов  $H_3^+ \cdot (H_2)_n$ , развитого в работах [32, 122, 123]. Согласно этому методу, названному «колебательная преддиссоциационная спектроскопия», кластерные ионы облучаются инфракрасным лазерным излучением, соответствующим энергии колебательного кванта связанных молекул  $H_2$ . Поглощение кванта слабосвязанными молекулами вызывает преддиссоциацию кластерного иона, регистрация фрагментов которой позволяет детектировать акт поглощения лазерного кванта. Изменение частоты колебания связанной молекулы  $H_2$  относительно частоты изолированной молекулы дает информацию о структуре кластерных ионов водорода. Описанный подход использовался также при исследовании структуры кластеров метилового спирта, диссоциация которых происходила в результате поглощения квантов лазерного излучения с энергией  $\approx 1020-1050 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей частоте колебаний связи С—О [125], а кроме того — при изучении характера распада кластеров  $(NH_3)_n$  ( $n \leq 5$ ) [125], неравновесное колебательное возбуждение которых осуществлялось в результате поглощения излучения  $CO_2$ -лазера с перестраиваемой длиной волны.

При анализе фотодиссоциации отрицательных кластерных ионов следует учитывать, что воздействие оптического излучения на такой ион может вызывать не только его фотодиссоциацию, но и фотоотрыв внешнего электрона. При этом соотношение между двумя указанными каналами фотораспада отрицательного кластерного иона в существенной степени зависит как от длины волны оптического излучения, так и от размера кластерного иона. В частности, согласно исследованиям [170], воздействие излучения с  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  на кластерные ионы  $(H_2O)_n^-$  ( $15 \leq n \leq 40$ ) приводит либо к их диссоциации, либо к фотоотрыву внешнего электрона, причем с ростом  $n$  от 15 до 40 относительный вклад фотодиссоциации возрастает от 4 до 64%.

При анализе фотодиссоциации отрицательных кластерных ионов следует учитывать, что воздействие оптического излучения на такой ион может вызывать не только его фотодиссоциацию, но и фотоотрыв внешнего электрона. При этом соотношение между двумя указанными каналами фотораспада отрицательного кластерного иона в существенной степени зависит как от длины волны оптического излучения, так и от размера кластерного иона. В частности, согласно исследованиям [170], воздействие излучения с  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  на кластерные ионы  $(H_2O)_n^-$  ( $15 \leq n \leq 40$ ) приводит либо к их диссоциации, либо к фотоотрыву внешнего электрона, причем с ростом  $n$  от 15 до 40 относительный вклад фотодиссоциации возрастает от 4 до 64%.

**6.3. Столкновительное разрушение.** Причиной разрушения кластерного иона может быть не только оптическое облучение, но и любое внешнее воздействие, например, столкновение с атомом или молекулой. Результат такого воздействия, вообще говоря, зависит от размера и сорта кластера, от энергии соударения и типа частицы, вызывающей разрушение кластера. На рис. 15 представлены зависимости сечения разрушения кластерного иона  $Cu^+$  (в относительных единицах) при столкновении с атомом Ag и молекулой  $O_2$  (энергия соударения — 1,8 кэВ) от размера кластера  $n$  [13]. Немонотонный характер представленных зависимостей отражает немонотонный характер зависимо-

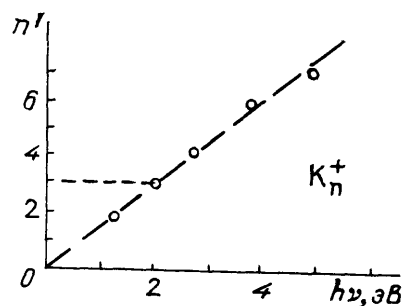


Рис. 14. Зависимость среднего числа отщепленных атомов от энергии кванта при фотодиссоциации кластеров ( $8 \leq n \leq 41$ ) [22]

сти стабильности кластера от его размера, которая обсуждалась выше. Измерение энергетических зависимостей сечения разрушения кластерных ионов  $\text{Nb}_4^+$  и  $\text{Fe}_4^+$  при столкновении с атомами Хе в диапазоне энергий до 75 эВ [171] позволило определить значения энергии связи указанных ионов.

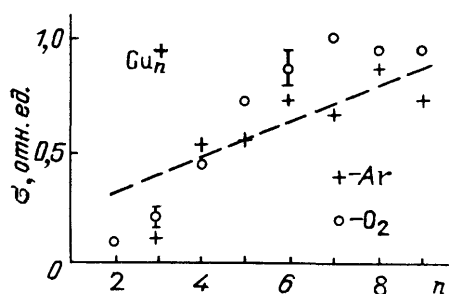


Рис. 15. Зависимость сечения столкновительного разрушения ионов  $\text{Cu}_n^+$  от числа частиц  $n$  [13] (отн. ед.). Штриховой линией показано газокINETическое сечение

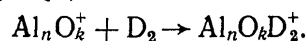
**6.4. Прилипание электронов к кластерам.** Соударение электрона с кластером может привести к образованию отрицательного иона. Наиболее эффективный механизм прилипания электрона к кластеру, составленному из электроотрицательных атомов и молекул, связан с последующей диссоциацией кластера (диссоциативное прилипание). При этом наблюдается большое разнообразие продуктов диссоциативного прилипания. Так, при прилипании электронов к кластерам  $(\text{SO}_2)_n$  ( $n \leq \infty$ ) наблюдались не только кластерные ионы  $(\text{SO}_2)_{n-k}^-$ , но также и ионы  $\text{O}^- \cdot (\text{SO}_2)_{n-k}$ ,  $\text{SO}^- \cdot (\text{SO}_2)_{n-k}$  [127]. Этот результат согласуется с результатами исследования диссоциативного прилипания электрона к молекуле SO, [128], согласно которым продуктами прилипания могут быть ионы  $\text{S}^-$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{SO}^-$ . Диссоциативное прилипание электрона к кластерам  $(\text{HCl})_n$  [172],  $(\text{CO}_2)_n$  [129, 130] и  $(\text{N}_2\text{O})_n$  [131] сопровождается, как правило, диссоциацией кластера при сохранении составляющих его молекул. Такое различие в характере диссоциативного прилипания обусловлено различием в энергетике процесса.

Интересная особенность обнаружена при исследовании диссоциативного прилипания электрона к кластеру  $(\text{CCl}_4)_n$  ( $n \leq 9$ ) [132]. Согласно результатам этих исследований, распределение вероятностей образования отрицательных ионов различного сорта в результате данного процесса практически мало отличается от результата процесса перезарядки ридберговского атома  $\text{Kr}^{**}$  на кластере  $(\text{CCl}_4)_n$ . Другими словами, свободный электрон взаимодействует с кластером  $(\text{CCl}_4)_n$  так же, как слабосвязанный электрон ридберговского атома. Следует отметить, что указанное свойство ридберговских атомов проявляется также при перезарядке ридберговского атома на молекуле  $\text{SF}_6$  [133]; это свойство используется для регистрации ридберговских атомов.

**6.5. Химические процессы с участием кластерных ионов.** Многие свойства кластерных ионов обусловлены тем обстоятельством, что значительная часть составляющих кластер атомов или молекул находится на поверхности кластера или в непосредственной близости от нее. Поэтому одной из важных характеристик кластерного иона является его способность сорбировать химически активные частицы (атомы, молекулы).

Указанная характеристика весьма чувствительна как к размеру кластерного иона, так и к его химическому составу [134–143]. Об этом говорят, в частности, результаты выполненных в работе [134] измерений зависимости величины активационного барьера для хемосорбции

молекулы  $D_2$  на поверхности кластерного иона  $Al_nO_k^+$  ( $10 \leq n \leq 27$ ,  $0 \leq k \leq 2$ ):



Кластерные ионы получали в результате лазерного облучения поверхности алюминиевой мишени в атмосфере гелия с небольшой добавкой кислорода и последующей ионизации нейтральных кластеров быстрыми электронами. После селекции кластерных ионов  $Al_nO_k^+$  по массе, осуществляемой в квадрупольном масс-спектрометре, кластеры пропускались через камеру, заполненную дейтерием при давлении 0,25–1 мторр. Величина активационного барьера для хемосорбции оценивается на основании измерений пороговой энергии ионов, при превышении которой наблюдается процесс хемосорбции. Результаты измерений приведены в табл. VII. Из представленных данных следует, что величина активационного барьера определяется как размером кластерного иона

Таблица VII. Величина активационного барьера для хемосорбции молекул  $D_2$  на поверхности кластеров  $Al_nO_k^+$  (эВ) [134]

n	k		
	0	1	2
10	1,32±0,30	*)	1,55±0,30
11	1,26±0,30	**)	*)
12	1,32±0,25	1,71±0,30	1,43±0,30
13	*)	1,69±0,25	1,67±0,25
14	1,57±0,25	1,68±0,25	1,74±0,25
15	1,65±0,30	2,21±0,20	1,90±0,20
16	1,48±0,20	1,32±0,30	1,98±0,25
17	1,63±0,20	1,50±0,25	1,93±0,30
18	1,62±0,20	1,66±0,25	1,72±0,20
19	1,79±0,20	1,72±0,25	1,78±0,25
20	1,69±0,20	1,86±0,20	1,86±0,20
21	1,91±0,20	1,98±0,20	1,92±0,20
22	1,85±0,15	1,89±0,20	1,88±0,20
23	2,25±0,15	1,99±0,20	2,05±0,20
24	2,01±0,15	1,95±0,15	1,89±0,20
25	1,99±0,15	2,18±0,15	2,06±0,15
26	1,96±0,15	1,75±0,15	1,89±0,15
27	2,06±0,15	1,93±0,15	***)

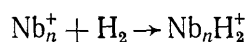
\*) Хемосорбция не наблюдалась.  
\*\*) Сигнал хемосорбции слабый.  
\*\*\*) Масса ионов вне пределов чувствительности масс-спектрометра

(n), так и числом адсорбированных ионом атомов кислорода (k). Наиболее высокая чувствительность высоты барьера к значениям этих параметров наблюдается в случае кластерных ионов небольших размеров, когда добавление к кластерному иону одного атома алюминия либо кислорода может вызывать изменение энергии активации для хемосорбции на 30–40%. Из того факта, что добавление к кластерным ионам одного или двух атомов кислорода вызывает, как правило, увеличение активационного барьера, следует, что такое добавление изменяет электронную структуру всего кластера в целом, а не только области локализации кислорода. В самом деле, если бы при этом изменялись сорбирующие свойства только того участка поверхности, где сорбирован кислород, то пороговая энергия ионов, необходимая для хемосорбции, осталась бы неизменной за счет тех участков, где кислород отсутствует.

Взаимодействие кластерных ионов  $Al_n^+$  с молекулярным кислородом может приводить не только к хемосорбции молекул поверхностью

кластера, но при достаточно высокой энергии столкновения — к химической реакции, сопровождающейся частичным разрушением кластерного иона [143, 173]. Согласно результатам работы [143], где энергия соударения ионов  $Al_n^+$  ( $5 < n < 26$ ) с молекулами  $O_2$  составляла либо 1,2, либо 4,2 эВ, основной канал такой реакции связан с образованием ионов  $Al_{n-4}^+$  и двух молекул  $Al_2O$ . Сечение реакции, грубо говоря, соответствует геометрическому размеру кластерного иона. Анализ экспериментальных результатов, выполненный на основе статистической теории химических реакций, указывает на статистический механизм данной реакции.

Сорбционная способность кластера отражает его структурные закономерности, отмеченные выше. Так, исследования хемосорбции молекул водорода на поверхности кластеров  $Nb_n^+$  ( $n \leq 25$ ) [24] позволили установить сильные немонотонные зависимости реакционной способности и предельного относительного количества сорбируемого вещества от размера кластера. Кластеры создавали облучением поверхности твердой ниобиевой мишени импульсами второй гармоники неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) с энергией 25 мДж и длительностью 5 нс. Кинетика процесса хемосорбции изучалась методом ионно-циклотронного резонанса. На рис. 16 представлена измеренная в этой работе зависимость константы скорости реакции хемосорбции



от размера кластера  $n$ . Как видно, даже добавление к кластеру одного атома может изменить его реакционную способность на несколько порядков. Обращает на себя внимание также наличие двух сильно различающихся значений констант, характеризующих хемосорбцию кластера  $Nb_{19}^+$ . По-видимому, это указывает на существование двух различающихся структурных форм данного кластера.

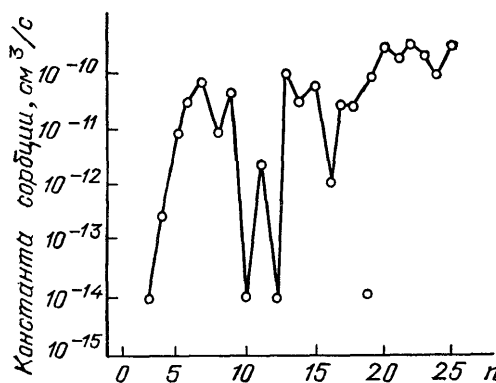


Рис. 16. Зависимость константы скорости хемосорбции молекул водорода на поверхности кластерного иона  $Nb_n^+$  от размера кластера  $n$  [24]

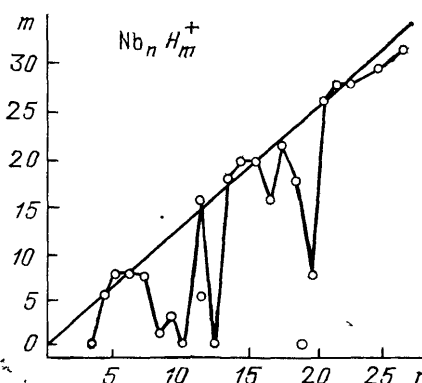


Рис. 17. Предельное число атомов водорода, сорбированных на поверхности кластеров  $Nb_n^+$  различного размера [24]

К интересным выводам о роли структуры кластерного иона в его поведении приводит также анализ полученной в этой же работе [24] зависимости максимального числа сорбированных атомов водорода от размеров кластера. Указанная зависимость, также имеющая немонотонный вид, представлена на рис. 17. Наличие двух точек при  $n = 11$  и  $n = 19$  приводит к заключению о существовании двух различных структурных модификаций кластерных ионов  $Nb_{11}^+$  и  $Nb_{19}^+$ . Это заключение

согласуется с результатами анализа реакционной способности кластера  $Nb_{19}^+$ . Вообще данные по скорости хемосорбции неплохо коррелируют с результатами измерения предельного числа сорбируемых атомов водорода.

Химические реакции, происходящие при участии кластерных ионов, могут сопровождаться не только разрушением кластеров, но также и разрушением взаимодействующих с кластером частиц. Интересный механизм такого разрушения предложен и проанализирован в работе [144], где исследовалась реакция кластера  $Ag_n$  ( $n > 100$ ) с ионом  $C_2H_4^+$ . Согласно результатам этого анализа, взаимодействие иона с нейтральным кластером сопровождается переходом электрона от кластера к иону и последующей диссоциативной рекомбинацией иона с электроном. Один из фрагментов рекомбинации (молекула  $H_2$  или атом  $H$ ) покидает систему, в то время как другой фрагмент сорбируется поверхностью образовавшегося кластерного иона  $Ag_n^+$ , который, в свою очередь, распадается на фрагменты различного размера.

**7. Кластерные ионы в атмосфере Земли.** Атмосфера Земли — многокомпонентная газовая система, параметры которой изменяются в весьма широком диапазоне. На разных высотах в атмосфере преобладают различные механизмы образования и разрушения кластерных ионов, что, в свою очередь, отражается на ионном составе атмосферы. Так, в D-слое атмосферы, находящемся на высоте 80–100 км, присутствуют кластерные ионы типа  $H^+ \cdot (H_2O)_n$ , причем в наиболее распространенных условиях ионы  $H^+ \cdot (H_2O)_3$  представляют собой основной сорт положительного иона [2–6].

Из общих соображений следует, что кластерные ионы образуются тем эффективнее, чем ниже температура газа и выше его плотность. Тем самым оказывается, что условия, благоприятные для образования кластерных ионов, реализуются в атмосфере на высотах до 100 км. Изменение этих параметров с высотой приводит к большому разнообразию кластерных ионов в зависимости от высоты и условий. В табл. VIII приведены сорта отрицательных ионов в стратосфере на высотах 32–36 км. Следует отметить, что образование кластерных ионов в атмосфере происходит на молекулах примесей  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ , концентрация которых относительно мала. На этих высотах плотность молекул воздуха составляет порядка  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, плотность молекул серной кислоты  $10^3$ – $10^6$  см<sup>-3</sup>, молекул азотной кислоты —  $10^7$ – $10^8$  см<sup>-3</sup>. Оценки Хеншена и Арнольда [147] показывают, что для образования больших кластерных ионов необходима концентрация примесей ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) в стратосфере порядка  $2 \cdot 10^{-12}$  на высотах менее 30 км и  $5 \cdot 10^{-13}$  на высоте 42 км. Согласно Бейтсу [148] эта критическая концентрация примесей составляет  $5 \cdot 10^{-13}$  на высоте 42 км.

Большие дискуссии [4–6, 149–152] вызвал вопрос о составе положительных ионов, образующихся в стратосфере Земли. Поводом для дискуссий послужили результаты измерений масс-спектров положительных кластерных ионов, для логически непротиворечивой интерпретации которых в состав кластерных ионов необходимо было включить молекулу неизвестной примеси. Как показал анализ [150], наиболее вероятной неизвестной компонентой является ацетилонитрил  $CH_3CN$ . В табл. IX приводится концентрация кластерных ионов в стратосфере с такой идентификацией неизвестной компоненты.

Кластерные ионы влияют на электрические свойства атмосферы на тех высотах, где простые ионы отсутствуют. Кроме того, на этих высотах кластерные ионы являются центрами конденсации для примесных молекул и участвуют тем самым в образовании сульфатных и нитратных аэрозолей в стратосфере [7].

Таблица VIII. Состав отрицательных ионов в стратосфере (приведенные данные округлены)

Масса наблюдаемого иона, а. е.	Ион	Относительная концентрация, %	
		[145], высота 36 км	[146], высота 32–34 км
62±2	$\text{NO}_3^-$	—	0,6
125±1	$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$	3	6,5
143±2	$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	0,9
160±1	$\text{HSO}_4^- \cdot \text{HNO}_3$	5	14
178±2	$\text{HSO}_4^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	2
188±1	$\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$	65	19
195±3	$\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	7	10
223±1	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{HNO}_3)_2$	14	1,4
251±1	$\text{NO}_3^- \cdot (\text{HNO}_3)_3$	—	0,3
276±3	$\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3$	3	1,0
293±1	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$	3	1,2
311±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	0,3
374±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \cdot \text{HNO}_3$	—	0,3
391±2	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_3$	—	14
409±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	13
427±3	$\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	—	2,2
454±2	$\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_3 \cdot \text{HNO}_3$	—	1,5
472±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	0,4
489±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_4$	—	1,2
507±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	1,5
587±3	$\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_5$	—	0,4

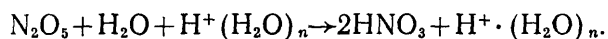
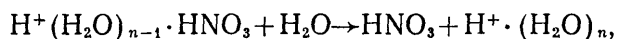
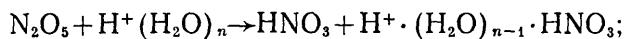
Таблица IX. Положительные кластерные ионы в стратосфере на высоте около 36 км

Масса наблюдаемого иона, а. е.	Предполагаемый ион ( $\text{X}=\text{CH}_3\text{CN}$ )	Относительная концентрация, %	
		[151]	[152]
55	$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	3,4	5,5
73	$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	26,8	29,6
78	$\text{H}^+ \cdot \text{X} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	7,2	8,4
91	$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	8,9	2,8
96	$\text{H}^+ \cdot \text{X} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	19,6	44
101	$\text{H}^+ \cdot \text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,7	3,5
114	$\text{H}^+ \cdot \text{X} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	—	0,9
119±1	$\text{H}^+ \cdot \text{X}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	16,1	4,9
136±1	$\text{H}^+ \cdot \text{X}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	4,4	—
141±1	$\text{H}^+ \cdot \text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,9	—

Роль кластерных ионов в атмосфере Земли не всегда связана с тем, что они несут на себе электрический заряд. Кластерные ионы могут принимать участие в химических процессах, протекающих в атмосфере, выступая иногда в качестве катализаторов. В таких случаях низкая плотность ионов компенсируется их высокой химической активностью. Так, превращение  $\text{N}_2\text{O}_5$  в азотную кислоту в стратосфере (на высоте



15—20 км) протекает по схеме [153—155]:



Особый интерес представляют процессы с участием кластерных ионов вблизи поверхности Земли. Сложность таких исследований связана с возможной загрязненностью приповерхностного слоя атмосферы большим количеством примесей антропогенного и естественного происхождения, которые определяют состав кластерных ионов. Это приводит к большой неопределенности ионного состава атмосферы, устанавливаемого с помощью традиционных масс-спектрометрических методов. Значительный прогресс в указанном направлении достигнут исследователями университета Тарту [156—159] в результате использования подхода, основанного на измерении спектра подвижностей заряженных частиц в атмосфере. Измерения проводятся в двух режимах. В первом режиме измеряется спектр подвижностей ионов в атмосфере в одной точке в течение длительного времени. В другом режиме производится ионизация атмосферного воздуха и исследуется «старение» ионов в процессе рекомбинации зарядов, т. е. изучается эволюция спектра подвижностей ионов в процессе их рекомбинации.

Рассматриваемый подход является интегральным, он не способен дать детальную информацию об атмосферных примесях, образующих кластерные ионы. Тем не менее этот подход имеет большое практическое значение, ибо его основу составляет относительно простая экспериментальная методика. Исследование спектра подвижностей ионов в атмосфере показывает, что его можно разбить на две части. Относительно легкие кластерные ионы образуются из простых ионов в результате ионно-молекулярных реакций. Большие кластерные ионы образуются при прилипанию простых ионов к аэрозольным частицам. Изучение спектров подвижностей заряженных частиц в атмосфере с разными примесями, а также эволюции спектров подвижностей при рекомбинации заряженных частиц в атмосфере позволяет рассмотреть и обратную задачу — изучение степени загрязнения атмосферы по спектрам подвижностей заряженных частиц в атмосфере.

**8. Заключение.** Кластерные ионы уже несколько десятков лет являются предметом научных исследований. В последнее десятилетие направление исследований в этой области сместилось в сторону изучения больших кластерных ионов. Этому способствовало создание экспериментальных методик, позволяющих селективно исследовать кластерный ион с заданным числом атомов или молекул в нем. Такие исследования привели не только к получению обширной информации количественного характера, но также к постановке новых принципиальных вопросов физики кластерных ионов. Один из наиболее существенных выводов состоит в том, что кластерный ион не является макроскопической частицей при числе атомов или молекул в нем вплоть до нескольких сотен. Это означает, что отдельные параметры кластерного иона немонотонным образом зависят от числа составляющих его атомов или молекул. Так, атомы в кластерном ионе образуют определенную структуру и, если эта структура замкнута, кластерный ион обладает повышенной стабильностью.

Отличие кластерного иона от макроскопической частицы требует более внимательного отношения к расчетным моделям, которые описывают свойства кластерных ионов и процессы, протекающие с их участи-

ем. Отсюда следует, в частности, что капельная модель конденсации, описывающая поведение кластерного иона в качестве центра конденсации, требует ревизии.

Получение информации о свойствах больших кластерных ионов и процессах, протекающих с их участием, способствует развитию направлений использования этих частиц. Одно из таких направлений может быть связано с осуществлением определенных химических процессов. При этом свойства кластерного иона, обладающего, как правило, высокой химической активностью, могут быть использованы в этих процессах двояким образом. Во-первых, кластерный ион как химически активная частица, имеющая развитую поверхность, может быть использован в качестве катализатора. Один из примеров такого рода, который реализуется в земной атмосфере, приведен в разделе 7. Во-вторых, поскольку кластерный ион отличается от макроскопической частицы, его участие в химических процессах может приводить к образованию химических продуктов, отличающихся от продуктов реакций конденсированных веществ или их поверхностей. Такая особенность может представлять определенный интерес для неравновесной химии.

Таким образом, кластерный ион традиционно привлекает внимание исследователей и как заряженная частица, которая принимает участие в различных процессах в газовых и плазменных системах, и как физический объект, занимающий промежуточное положение между атомной частицей (атомом, молекулой) и конденсированным состоянием вещества. В настоящее время темпы исследований кластерных ионов необычайно высоки, и можно ожидать появления многих новых результатов, интересных как в научном, так и в прикладном отношении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Narcisi R S, Bailey A D // *J Geophys Res* 1965 V 70 P 3787  
Narcisi R S, Roth W // *Adv Electr Mol Phys* 1970 V 29 P 79  
Narcisi R S et al // *J Geophys Res* 1974 V 79 P 2843, 2849
- 2 Arnold F, Kravkovsky D // *Geophys Res Lett* 1974 V 1 P 243
- 3 Смирнов Б М Комплексные ионы — М Наука, 1983 — Гл 5
- 4 Arnold F, Kravkovsky D, Marien K H // *Nature* 1977 V 267 P 30
- 5 Arijs E, Indels J, Nevejans D // *Nature* 1978 — V 271 P 642
- 6 Arnold F, Bohringer H, Henschen G // *Geophys Res Lett* 1978 V 5 P 643
7. *The Stratospheric Aerosol Layer*/Ed by R C Whitten — Berlin, Heidelberg New York Springer Verlag, 1982
- 8 Волченков В И и др // *Химия плазмы*/Под ред Б М Смирнова — М Атом издат 1980 — Вып 7 С 145
- 9 Echt O // *Electronic and Atomic Collisions*/Ed by H B Gilbody et al — Amsterdam North Holland 1988 — P 719 // [10] — P 623
- 10 *The Physics and Chemistry of Small Clusters*/Ed by P Jena NATO ASI, New York Plenum Press 1987
- [11] Mark T D, Castleman A W // *Adv At and Mol Phys* 1985 V 20 P 65
- 12 Castleman A W Mark T D // *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry*/Ed by J H Futrell — New York Wiley Interscience 1986 — P 259
- 13 Begeman W et al // *Zs Phys Kl D* 1986 Bd 3 — S 183
- 14 Fayet P, Wöste J // *Ibidem* S 177
- 15 Dietz T G et al // *J Chem Phys* 1981 V 74 P 6511
- 16 Bondybey V E, English J H // *Ibidem* P 6978
- 17 Pettiette C L et al // *Ibidem* 1988 V 88 P 5377
- 18 Cheshnovsky O et al // *Rev Sci Instrum* 1987 V 58 P 2131, *Chem Phys Lett* 1987 V 138 P 119
- 19 Moyni M, Eyler J R // *J Chem Phys* 1988 V 88 P 5512
- 20 Scheier P, Stamatovic A, Mark T D // *Ibidem* P 4289, *Chem Phys Lett* 1988 V 144 P 119 V 150 P 222
- [21] Mark T D et al // *Intern J Mass Spectrom and Ion Phys* 1977 V 79 P 1, 1986 V 74 P 281
- 22 Brechignac C, Cahuzac Ph, Roux J Ph // *J Chem Phys* 1987 V 87 P 229 1988 V 88 P 3022
- 23 Brechignac C, Cahuzac Ph // *Zs Phys Kl D* 1987 Bd 137 S 121

- 24 Elkind J L et al//J Chem Phys 1988 V 88 P 5215  
 25 Alford J M et al//Ibidem 1986 V 90 P 4480, Intern J Mass Spectrom and Ion Phys 1986 V 72 P 33  
 26 Kluge H L, Schnatz H, Schweikhard L//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 189  
 27 Kambara H, Kanomata I//Annal Chem 1977 V 49 P 270  
 28 Caldecourt V J, Zakett D, Tou J C//Intern J Mass Spectrom and Ion Phys 1983 V 49 P 233  
 29 Searcy J Q//J Chem Phys 1975 V 63 P 4114  
 30 Searcy J Q, Fenn J B//Ibidem 1974 V 61 P 5852  
 [31] Beuhler R J, Ehrenson S, Friedman L//Ibidem 1983 V 79 P 5982  
 32 Okumura M, Yeh L I, Lee Y T//Ibidem 1988 V 88 P 79  
 33 Bustamente S W et al//Ibidem 1987 V 86 P 508  
 34 Castleman A W//Electronic and Atomic Collisions/Ed by J Eichler, I V Hertel, N Stolterfohr — Amsterdam Elsevier, 1984  
 35 Fustenuau N, Hillenkamp F//Intern J Mass Spectrom and Ion Phys 1981 V 37 P 135  
 36 Rohlfing E A, Cox D A, Kaldor A//Chem Phys Lett 1983 V 99 P 161  
 37 Rohlfing E A, Cox D A, Kaldor A//J Chem Phys 1984 V 81 P 3322  
 38 McElvany S W, Creasy W R, O'Keefe A//Ibidem 1986 V 85 P 632.  
 39 Dreyfus D, Wachman H Y//Ibidem 1982 V 76 P 2301  
 40 Lin S S//Rev Sci Instrum 1973 V 44 P 516  
 [41] Lancaster G M et al//J Am Chem Soc 1979 V 101 P 1951  
 42 Holland P M, Castleman A W//J Chem Phys 1980 V 72 P 5984  
 43 Castleman A W et al//Surface Sci 1981 V 106 P 179  
 44 Beuhler R J, Friedman L//J Chem Phys 1982 V 77 P 2549  
 45 Stace A J, Moore C//Chem Phys Lett 1983 V 96 P 80  
 46 Stephens P M, King J G//Phys Rev Lett 1983 V 51 P 1538  
 47 Mark T D, Scheier P//Chem Phys Lett 1987 V 137 P 245  
 48 Ding A, Hesslich J//Ibidem 1983 V 94 P 54  
 49 Echt O, Sattler K, Recknagel E//Phys Rev Lett 1982 V 47 P 1982  
 50 Echt O et al//Ber Bunsenges phys Chem 1982 Bd 86 S 860  
 [51] Recknagel E//Ibidem 1984 Bd 88 S 201  
 52 Hoare M R, Pal P, Wegener P P//J Colloid and Interface Sci 1980 V 75 P 126  
 53 Harris I A et al//Chem Phys Lett 1986 V 130 P 316  
 54 Barlak T M et al//J Chem Phys 1981 V 85 P 3840  
 55 Barlak T M et al//J Am Phys Soc 1982 V 104 P 1212  
 56 Ens W, Beavis R, Standing K G//Phys Rev Lett 1983 V 50 P 27.  
 57 Martin T P//Phys Rep 1983 V 95 P 169  
 58 Martin T P//Ber Bunsenges Phys Chem 1984 Bd 88 S 300, J Chem Phys 1984 V 98 P 197  
 59. Haymet A D J et al//Chem Phys Lett 1985 V 122 P 421  
 60 Kroto H W et al//Nature 1985 V 318 P 162  
 [61] Zhang Q L et al//J Phys Chem 1986 V 90 P 525  
 62 Kaldor A et al//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 195  
 63 O'Keefe A, Ross M M, Baronavski A P//Chem Phys Lett 1986 V 130 P 17  
 64 Hahn M Y et al//Chem Phys Lett 1986 V 130 P 12  
 65 O'Brien S C et al//Ibidem V 132 P 99, J Chem Phys 1988 V 88 P 220.  
 66 Cox D M, Reichmann K C, Kaldor A//Ibidem P 1588  
 67 Bloomfield L A//[10] — P 219  
 68 Raghavachari K, Binkley J S//Ibidem — P 317  
 69 Anagnostatos G S//Ibidem P 151  
 70 Knight W D et al//Phys Rev Lett 1984 V 52 P 2141  
 [71] Martins J L, Buttet J, Car R//Ber Bunsenges phys Chem 1984 Bd 88 S 239  
 72 Martins J L, Buttet J, Car R//Phys Rev Ser B 1985 V 31 P 1804  
 73 Castelman A W, Keesee P G//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 167  
 74 Wood D//Phys Rev Lett 1981 V 46 P 749  
 75 Cordis et al//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 323  
 76 Zheng L S et al//J Chem Phys 1986 V 85 P 1681  
 77 Knight W D, de Heer W, Sounders W A//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 109  
 78 Elford M T//J Chem Phys 1983 V 79 P 5951  
 79 Elford M T, Milloy H B//Austr J Phys 1974 V 27 P 211, 795  
 80 Johnson R, Huang C M, Biondi M A//J Chem Phys 1976 V 65. P 1539  
 [81] Hiraoka K, Kebarle P//Ibidem 1975 V 62 P 2267  
 82 Bennett S L, Field F H//J Am Chem Soc 1972 V 94 P 8669  
 83 Арифов У А и др//Хим выс энергий 1971 Т 5 С 69, 79

- 84 Yamaguchi Y, Gaw J, Schaefer H F//J Chem Phys 1983 V 78. P 4079
- 85 Yamaguchi Y et al//Ibidem 1987 V 86 P 5072
- 86 Hiraoka K, Yamabe S//Ibidem 1983 V 80 P 237.
- 87 Huber H//Chem Phys Lett 1980 V 70 P 353, J Mol Struct 1985 V 121. P 281
- 88 Deluca J M, Niu B, Johnson M A//J Chem Phys 1988 V 88 P 5857
- 89 De Lange P J, Veenstra B R, Kommandeur J//Chem Phys Lett 1988 V 150 P 227
- 90 Echt O et al//Phys Rev Ser A 1988 V 38 P 3236
- [91] Scheier P, Mark T D//J Chem Phys 1987 V 86 P 3056, Proc of the 15th Intern Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions/Ed by J Geddes et al — Brighton, UK, 1985 — P 792
- 92 Sattler K et al//Phys Rev Lett 1981 V 47 P 160
- 93 Leisner T et al//[91] — P 790
- 94 Van der Walle J et al//Proc of the 28th Intern Field Emission Symposium/Ed by L W Swanson, A E Bell — Portland, Oregon, 1981 — P 95
- 95 Kreisler D et al//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 319
- 96 Shukla A K, Moore C, Stace A J//Chem Phys Lett 1984 V 109 P 324
- 97 Sattler K//Curr Top Mater Sci 1985 V 12 P 1
- 98 Леонтович М. А. Введение в термодинамику — М Наука, 1983 — С 136
- 99 Emeleus K, Bresin A C//Intern J Electron 1983 V 54 P 195
- 100 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред — М Наука 1982
- [101] Pfau P et al//Phys Lett Ser A 1984 V 104 P 262, Ph D Thesis — Univ Konstanz, 1984
- 102 Hoareau A et al//Chem Phys Lett 1988 V 143 P 602
- 103 Jentsh T, Drachsel W, Block J H//Ibidem 1982 V 93 P 144
- 104 Dixon A et al//Phys Rev Lett 1981 V 46 P 865
- 105 Sudraud P, Colliex C, vander Walle J//J de Phys 1979 T 40 P L207
- 106 Waugh A R//J Phys Ser D 1980 V 13 P L203
- 107 Swanson L et al//Proc of the 27th Intern Field Emission Symposium/Ed by Y Yashiro, N Ugata, — Tokyo, 1980 — P 418
- 108 Kellogg G L//Surf Sci 1982 V 120 P 319
- 109 Colbertson R J, Robertson G H, Kuk Y//J Vac Sci and Technol 1980 V 17 P 203
- 110 Van de Walle J, Joyes P//Phys Rev Ser B 1985 V 32 P 8381, J de Phys 1985 V 46 P 1223, J Phys Ser B 1985 V 18 P 3805
- Joyes P, Sudraud P//Surf Sci 1985 V 156 P 451
- [111] Schulze W et al//Zs Phys Kl D 1987 Bd 4 S 379
- Froben F W et al//[10] — P 289
- 112 Brechignac C et al//Chem Phys Lett 1985 V 118 P 174
- 113 Hoareau A, Melinon A, Cabaud P//J Phys Ser D 1985 V 18 P 1731
- 114 Hiraoka K, Nakajima G//J Chem Phys 1988 V 88 P 7709
- 115 Brechignac C et al//Ibidem 1987 V 87 P 5694, 1988 V 88 P 3732
- 116 Kreisler D et al//Phys Rev Lett 1986 V 56 P 1551
- 117 Fayet P, Wostel//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 177
- 118 Alexander M L, Johnson M A, Lineberger W C//J Chem Phys 1985 V 82 P 5288
- 119 Alexander M L et al//Phys Rev Lett 1986 V 57 P 976
- 120 Lineberger W C//Proc of the 15 ICPEAC/Ed by F H Reart, H B Gilbody Amsterdam North — Holland 1988
- [121] Heath J R et al//J Am Chem Soc 1985 V 107 P 7779
- 122 Okumura M, Yeh L O, Lee Y T//J Chem Phys 1985 V 83 P 3705
- 123 Okumura M et al//Ibidem 1986 V 85 P 2328
- 124 Geusic M E, Freeman R R, Dulkan M A//Ibidem 1988 V 88 P 163
- 125 Huisken F, Stemmler M//Chem Phys Lett 1988 V 144 P 391
- Huisken F, Pertsch T//Chem Phys 1988 V 126 P 213
- 126 Geusic M E et al//Zs Phys Kl D 1986 Bd 3 S 309, [10] — P 293
- 127 Stamatovic A, Scheier P, Mark T D//Ibidem 1987 V 6 P 351
- 128 Spirou S M, Sauers I, Christophorou L G//J Chem Phys 1986 V 84 P 239
- 129 Klots C E, Compton R N//Ibidem 1978 V 69 P 1636
- 130 Stamatovic A et al//Ibidem 1985 V 83 P 2942
- [131] Knapp M et al//Chem Phys Lett 1986 V 126 P 225, [10] — P 693
- 132 Mitsuke K et al//Chem Phys Lett 1988 V 143 P 6
- Kondow T//[10] P 639
- 133 Бетеров И. М., Елецкий А. В., Смирнов Б. М.//УФН 1988 Т 155, С 265

134. Jarrold J. F., Bower J. E.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. P. 311; J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5373.
135. Richtsmeier S. C. et al.//Ibidem. 1985. V. 82. P. 3659.
136. Geusic M. E., Morse M. D., Smalley R. E.//Ibidem. P. 590.
137. Whetten R. L. et al.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 566.
138. St Pierre R. J., El-Sayed M. A.//Ibidem. 1987. V. 91. P. 763.
139. McElvany S. W., Creasy W. R., O'Keefe A.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 632.
140. Mandich M. L., Bondybey V. E., Reents W. D.//Ibidem. 1987. V. 86. P. 4245.
- [141] Ruatta S. A., Hanley L., Anderson S. L.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. P. 5.
142. Fayet P., McGlinchey M. J., Woste L. H.//J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1276.
143. Jarrold M. F., Bower J. E.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5728; [10]. P. 801.
144. Stace A. J., Barnard D. M.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 146. P. 531.
145. Arnold F., Fabian R.//Nature. 1980. V. 283. P. 55.
146. Arnold F., Viggiano A. A., Schlager H.//Ibidem. 1982. V. 297. P. 37L
147. Henschen G., Arnold F.//Geophys. Res. Lett. 1981. V. 8. P. 999.
148. Bates D. R.//Planet and Space Sci. 1982. V. 30. P. 1272.
149. Ferguson E. E.//Geophys. Res. Lett. 1978. V. 5. P. 1035.
150. Böhlinger H., Arnold F.//Nature. 1981. V. 290. P. 231.
- [151] Arnold F., Henschen G., Ferguson E. E.//Planet. and Space Sci. 1981. V. 89. P. 185.
152. Arijs E., Nevejans D., Ingels U.//Nature. 1980. V. 288. P. 684.
153. Arnold F., Bührke T.//Nature. 1983. V. 301. P. 293.
154. Böhlinger H. et al.//Planet. and Space Sci. 1983. V. 31. P. 185.
155. Crutzen P. J., Arnold F.//Nature. 1986. V. 324. P. 651.
156. Таммет Х. Ф.//Уч. зап. Тарт. ун-та. 1975. Вып. 348. С. 30.
157. Сальм Я. И.//Труды 3-й Всесоюзной конференции по аэрозолям.— Ереван, 1977.—Т. 3. С. 50.
158. Таммет Х. Ф., Ихер Х. Р., Сальм Я. Й.//Уч. зап. Тарт. ун-та. 1987. Вып. 755. С. 29.
159. Сальм Я. Й. и др.//Одноэлектронный высокочастотный разряд и электрические свойства воздуха/Под ред. Ю. Кикаса.— Тарту: ТГУ, 1988.— С. 87.
160. Cheshnovsky O. et al.//[10].—P. 1.
- [161] Pruett J. G. et al.//Ibidem.—P. 109; J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2271.
162. Sattler K., Mühlbach J., Recknagel E., Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 821.  
Sattler K. et al.//Phys. Lett. Ser. A. 1982. V. 87. P. 415, 418.
163. Martin T. P., Schaber H.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 855.  
Martin T. P.//Ibidem. P. 78.
164. Lai Hing K. et al.//[10].—P. 83.
165. Sakurai T. et al.//J. de Phys. 1984. T. 45. P. C9—453.
166. Tsong T. T.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. B. 1985. V. 3. P. 1425.
167. Kamke W. et al.//[10].—P. 675.
168. Lethbridge P. G., Stace A. J.//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 4062.
169. Ross M. M., McElvany S. W.//Ibidem. P. 4821.
170. Posey L. A., Johnson M. A.//Ibidem. P. 4807.
- [171] Loh S. K. et al.//Ibidem. P. 3378.
172. Haberland H., Richter T.//Zs. Phys. Kl. D. 1988. Bd 10. S. 99.
173. Hanley L., Ruatta S., Anderson S.//[10].—P. 781.