

Детектирование молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке, методом ИК многофотонного возбуждения

Г. Н. Макаров¹⁾+, А. Н. Петин⁺*

⁺ Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

Обнаружено, что молекулы SF_6 , захваченные большими ван-дер-ваальсовыми кластерами (наночастицами) $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^2$ – число мономеров в кластере) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре (внутренней энергии) кластеров. Выполнены эксперименты по детектированию указанных молекул с помощью пироэлектрического приемника и метода инфракрасного (ИК) многофотонного возбуждения. Получены спектры многофотонного поглощения (МФП) молекул, сублимировавших с поверхности кластеров. На основе этих спектров и их сопоставления со спектрами ИК МФП SF_6 в исходном молекулярном пучке сделаны оценки температуры наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке.

PACS: 33.80.–b, 36.40.–c, 37.20.+j, 42.62.Fi, 81.07.–b

1. В настоящее время много исследований проводится с кластерами и наночастицами [1–7]. Отметим, что кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты. Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких пленок, получения новых материалов и обработки поверхности [1–5]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы привлекают в последнее время большой интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [6,8,9]. Использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физических, химических и термодинамических свойств.

Одним из наиболее важных физических параметров кластеров и наночастиц является их температура (внутренняя энергия). От нее зависят многие свойства кластеров, в том числе поляризуемость, магнитный момент, потенциал ионизации, оптический отклик, а также структура и конфигурация кластера, фазовое состояние (см., например, недавний обзор [7] и приведенные в нем ссылки). От температуры кластеров сильно зависят физико-химические процессы с

участием кластеров и кластерных пучков, в том числе скорости фрагментации (испарения) и химических реакций, каналы фрагментации, скорости и каналы релаксации энергии [7]. Поэтому актуальной и важной задачей является разработка методов диагностики кластеров и наночастиц и методов измерения их температуры.

Существует ряд методов измерения температуры кластеров и наночастиц [7]. Среди них – метод дифракции электронов, детектирование равновесного излучения от возбужденных или нагретых кластеров, измерение температуры подложки, на которой адсорбированы кластеры, определение температуры кластеров, получаемых в сопловых источниках без газа-носителя, на основе термодинамических параметров вещества, из которого состоят кластеры, измерение температуры возбужденных и фрагментирующих кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов. Особое место занимает уникальный и прецизионный метод измерения температуры кластеров (нанокапелек) сверхтекучего гелия ^4He по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения внедренных в них молекул [7, 10, 11].

В данной работе нами представлены результаты, которые показывают, что для измерения температуры кластеров и наночастиц можно использовать метод, в котором в качестве зонда-термометра используются молекулы (либо атомы). Молекула захватывается кластером, а после термализации с ним сублимирует (испаряется) с поверхности кластера, не

¹⁾e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ся информацию о скорости и температуре кластера. Кинетическая и внутренняя энергии (квантовое состояние) молекулы являются мерой кластерной температуры. Этот метод во многом аналогичен методу измерения температуры кластеров на основе кинетической энергии отлетающих фрагментов [12–14]. Однако в данном методе не требуется возбуждать кластер и индуцировать его фрагментацию. Для реализации данного метода необходимо, чтобы энергия связи мономеров в кластере была больше энергии связи кластерной молекулы с молекулой-зондом. В этом случае от кластера с большей вероятностью будут сублимировать захваченные молекулы, а не молекулы (атомы) самого кластера. Указанное условие выполняется для многих кластеров и молекул (атомов), и оно было реализовано в описываемых в данной работе экспериментах. Теплота (энергия) сублимации SF₆ (5.46 ккал/моль [15]) меньше теплоты сублимации CO₂ (6.03 ккал/моль [15]). Вероятность сублимации (испарения) молекул с поверхности кластера увеличивается при захвате молекул из-за того, что энергия захваченной молекулы передается кластеру, в результате чего его температура повышается [10, 11, 16, 17].

Для определения температуры кластеров в рассматриваемом методе необходимо измерить либо кинетическую, либо внутреннюю энергию (квантовое состояние) молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. Однако в ряде случаев, в частности, в случае с SF₆, колебательную и вращательную температуры молекул (внутреннюю энергию) можно определить или оценить по спектрам ИК многофотонного поглощения молекул [18–20]. Именно на основе спектров ИК многофотонного поглощения (МФП) молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N, нами были сделаны оценки температуры кластеров в данной работе.

2. Суть метода поясняет рис.1. В экспериментах интенсивный импульсный кластерный пучок (CO₂)_N пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF₆. В зоне пересечения

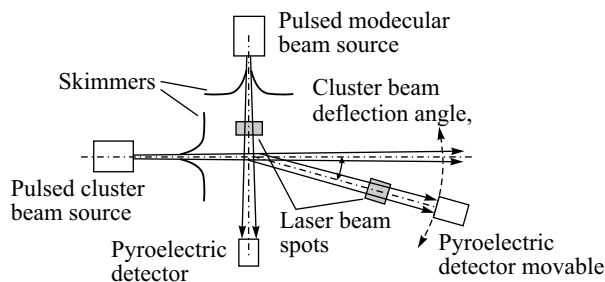


Рис.1. Схема эксперимента

кластерного пучка с молекулярным пучком происходил захват молекул SF₆ кластерами (CO₂)_N. При этом молекулы передавали кластерам момент импульса [16, 17, 21], в результате чего кластеры отклонялись на определенный угол. В экспериментах на основе времяпролетных измерений нами проводилась диагностика кластерного и молекулярного пучков. Для получения кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа токовая петля [22]. Диаметр отверстия 0.75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло ≈ 100–120 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от ≈ 0.5 до 4.5 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса с полным углом раствора 26°. Длина конуса 30 мм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [23]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры (CO₂)_N с числом частиц $N \geq 10^2 - 10^3$. Отметим здесь, что большие кластеры (CO₂)_N имеют твердую структуру [7, 24].

Для получения молекулярного пучка SF₆ использовалось импульсное сопло (электромагнитный клапан) типа “General Valve” с диаметром отверстия 0.8 мм. Длительность импульса открывания сопла была около 300 мкс по полувысоте. Давление газа над соплом изменялось от 0.5 до 2.5 атм. Для выделения кластерного и молекулярного пучков из импульсных струй, генерируемых с помощью указанных сопел, использовались конусные диафрагмы (“скиммеры”) с диаметрами входных отверстий соответственно 3 и 6 мм, которые располагались на расстояниях соответственно 30 и 26 мм от сопел. Детектирование молекулярного и кластерного пучков производилось с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приемников (ПЭП), имеющих временное разрешение около 5–10 мкс. Приемники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Расстояния от сопел до центра зоны пересечения пучков составляли для кластерного и молекулярного пучков соответственно 93 и 90 мм. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления ≈ 3 · 10⁻⁶ торр диффузионным насосом.

Колебательное возбуждение молекул SF₆ осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным (≥ 10⁶–10⁷ Вт/см²) излучением импульсного CO₂-лазера. Энергия в импульсе была до 3 Дж, длительность импульса по полувысоте – около 100 нс. Возбуждалось активное в ИК области колебание ν₃ молекулы (948 см⁻¹ [25]). Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под прямым углом на рас-

стоянии 75 мм от среза сопла (рис.1). При исследовании ИК многофотонного поглощения молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(CO_2)_N$, молекулы возбуждались на расстоянии 23 мм от зоны пересечения кластерного пучка с молекулярным пучком. Размеры лазерного пятна в зоне возбуждения составляли $\approx 10 \cdot 10$ мм². Для исследования ИК многофотонного поглощения SF_6 в молекулярном пучке, а также молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, использовался пьезоэлектрический метод детектирования поглощенной энергии [18–20, 26]. Сигнал, индуцированный на ПЭП кластерным пучком и сублимировавшими молекулами, усиливался ($\times 100$) и подавался на цифровой осциллограф Tektronix TDS-1002. Молекулярный и кластерный пучки работали в режиме одиночных импульсов. При измерениях сигнал с детектора усреднялся по 16 импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул (рис.1) определяется [16, 17] соотношением

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 \nu_1 / m_2 \nu_2 + \cos \alpha}, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 и ν_1 , ν_2 – соответственно массы и скорости кластеров и молекул, а α – угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $\nu_1 \approx 470$ м/с и $\nu_2 \approx 450$ м/с – измеренные нами скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры $(CO_2)_N$ с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1.8^\circ$, а с $N = 1000$ – на угол $\theta \approx 0.18^\circ$.

Нами было обнаружено, что захваченные кластерами молекулы SF_6 через определенное время сублимируют с поверхности кластеров. Это было установлено по индуцированному колебательно-возбужденными молекулами SF_6 сигналу на приемнике, детектирующем кластерный пучок, а также по форме времяпролетных спектров кластерного пучка $(CO_2)_N$, полученных без молекулярного пучка и с молекулярным пучком. Сублимирующие с поверхности кластеров молекулы летят в лабораторной системе координат преимущественно в направлении кластерного пучка. В результате они индуцируют на детекторе дополнительный сигнал (см. рис.2а,б).

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера $(CO_2)_N$ зависит от энергии сублимации (парообразования) SF_6 и температуры кластера $(CO_2)_N$ и его можно оценить из выражения [27]

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_{ev} / k_B T_{cl}), \quad (2)$$

где τ_0 – время колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи,

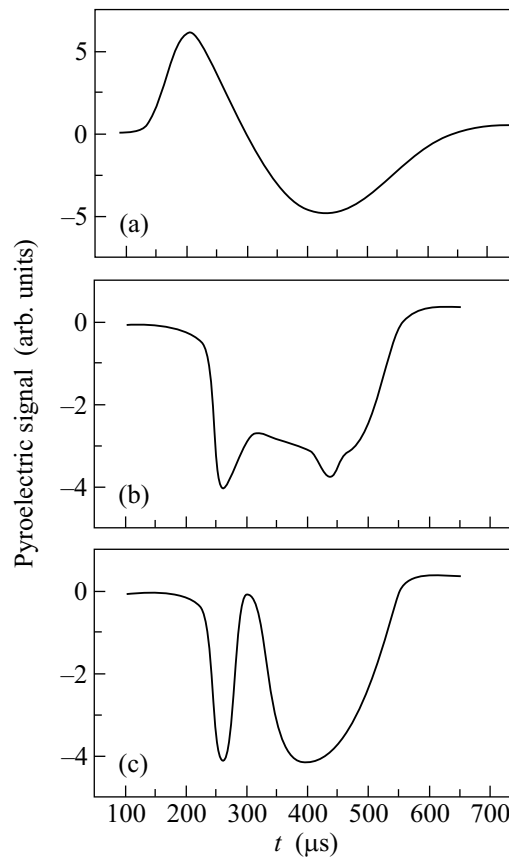


Рис.2. Сигналы, индуцированные на ПЭП кластерным пучком $(CO_2)_N$ в отсутствии молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без возбуждения (б), а также кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 при их колебательном возбуждении интенсивным импульсом CO_2 -лазера (с). Давление газов над соплами: CO_2 – 4.5 атм, SF_6 – 2.25 атм. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, – 200 мм

ΔE_{ev} – теплота сублимации или парообразования на молекулу, T_{cl} – температура кластера $(CO_2)_N$ и k_B – постоянная Больцмана. Сделанные нами оценки на основе существующих в литературе данных для приведенных в соотношении (2) параметров ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [7], теплота сублимации $E_{ev} = 5.46$ ккал/моль [15], $T_{cl} = 100$ – 120 К [7, 24]) показывают, что время τ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен микросекунд.

Отметим теперь, что поскольку детектирование молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП основано на измерении энергии пучка и приемник работает при комнатной температуре, то в случае детектирования молекулярных пучков, энергия молекул в которых E_b удовлетворяет условию $E_b >$

$> k_B T_s$ ($k_B T_s$ – энергия поверхности активного элемента приемника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_b < k_B T_s$), а также кластерных пучков, на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [23]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Особенности детектирования молекулярных и кластерных пучков с помощью ПЭП подробно описаны в работе [23]. Таким образом, молекулы и кластеры индуцировали на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности. Селективное колебательное возбуждение рассеянных от кластеров молекул SF₆ интенсивным импульсом CO₂-лазера приводило к значительному увеличению внутренней энергии молекул и, в результате, – к существенному увеличению индуцированного ими сигнала на детекторе.

3. На рис.2 показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \geq 2^\circ$, кластерным пучком (CO₂)_N в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF₆ без предварительного возбуждения (б), а также кластерным пучком и сублимировавшими молекулами SF₆ при их возбуждении импульсом CO₂-лазера (с). Прежде всего, из рис.2а видно, что молекулы и кластеры индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как это установлено в работе [23]. “Молекулярная составляющая” пучка CO₂ (положительный сигнал) полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF₆ (рис.2б,с) из-за того, что молекулы и малые кластеры (CO₂)_N отклоняются на большие углы. На рис.2б видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров (CO₂)_N на детекторе индуцируется положительный сигнал молекулами SF₆, сублимировавшими с поверхности кластеров. Сигнал от молекул SF₆ существенно возрастает при их резонансном возбуждении мощным импульсом CO₂-лазера (рис.2с). Дополнительный сигнал, индуцированный на ПЭП за счет возбуждения молекул, является мерой поглощенной молекулами энергии из поля лазерного импульса [18, 20, 26]. Поэтому, измеряя величину этого сигнала в зависимости от частоты и плотности энергии возбуждающего импульса, можно получить спектральные и энергетические характеристики ИК многофотонного поглощения молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N. На основе этих характеристик и их сопоставления с таковы-

ми для молекул SF₆ в исходном молекулярном пучке можно судить о температуре кластеров (CO₂)_N.

На рис.3 приведены спектральные зависимости ИК многофотонного поглощения (спектры МФП) мо-

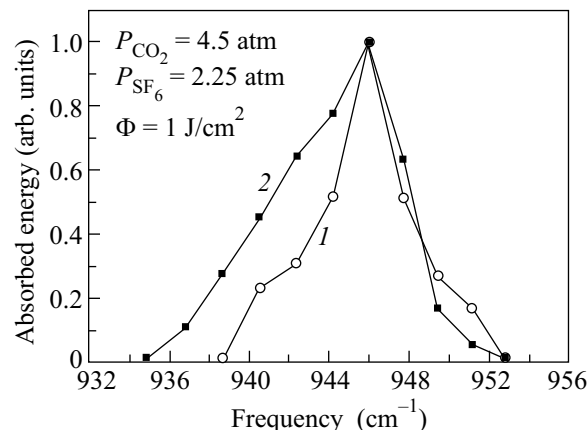


Рис.3. Спектры ИК многофотонного поглощения молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (1), и в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке (2). Плотность энергии возбуждающего излучения – 1 Дж/см². Давление SF₆ над соплом 2.25 атм в обоих случаях. Расстояние от сопла до детектора кластерного пучка – 212 мм, а от зоны пересечения пучков до детектора – 119 мм (для спектра 1). Расстояние от сопла до приемника 90 мм (для спектра 2). Для сравнения спектры нормированы в максимумах

лекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (спектр 1), и молекул SF₆ в исходном газодинамически охлажденном молекулярном пучке (спектр 2). Наблюдается существенная разница между этими спектрами, которая состоит в том, что спектр рассеянных от кластеров молекул SF₆ существенно заужен с низкочастотной стороны. Как установлено в работах [18, 19], подавление низкочастотного крыла спектра МФП SF₆ происходит в результате понижения колебательной температуры молекул. Таким образом, полученные результаты показывают, что колебательная температура молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N, значительно меньше колебательной температуры молекул SF₆ в исходном молекулярном пучке. Ранее в работах [18–20] нами было показано, что колебательная температура молекул SF₆ в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном пучке составляет $T_{\text{vib}} \leq 150\text{--}160$ К, а вращательная – $T_{\text{rot}} \leq 40$ К. Поэтому из сравнения спектров, приведенных на рис.3, можно сделать вывод, что молекулы SF₆, сублимировавшие с поверхности кластеров (CO₂)_N, имеют колебательную температуру $T_{\text{vib}} < 150$ К. Следова-

тельно, температура наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке составляет $T_{cl} < 150$ К.

Полученный нами результат (довольно низкая колебательная температура молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке) показывает также, что за время нахождения на поверхности наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ захваченные молекулы SF_6 , вероятно, успевают прийти в полное температурное равновесие с кластерами. Поэтому они являются своего рода миниатюрными молекулярными термометрами, которые несут реальную информацию о температуре наночастиц.

Таким образом, в работе установлено, что молекулы SF_6 , захваченные кластерами $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию об их скорости и температуре. Осуществлено детектирование указанных молекул с помощью пирозлектрического приемника и метода ИК многофотонного возбуждения молекул. Получены спектры ИК МФП молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров. Показано, что эти спектры значительно уже спектров МФП SF_6 в газодинамически охлажденном молекулярном пучке, что указывает на более низкую колебательную температуру молекул, сублимировавших с поверхности кластеров ($T_{\text{vib}} < 150$ К), по сравнению с колебательной температурой молекул в исходном пучке. Этот результат находится в хорошем согласии с данными о температуре больших ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^3$), генерируемых в сопловых источниках без газа-носителя ($T_{cl} \approx 100\text{--}120$ К), которые получены методом дифракции электронов [24].

Возможность детектирования молекул (атомов), захваченных кластерами и затем сублимирующих (испаряющихся) с их поверхности, может стать основой нового метода измерения температуры кластеров и наночастиц.

Авторы выражают благодарность В.Н. Лохману за помощь в работе над рисунками. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 06-02-16634, # 07-02-00165 и # 09-02-00531.

1. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, New York, 2000.
2. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
3. Б. М. Смирнов, *УФН* **173**, 609 (2003).
4. I. Yamada and N. Toyoda, *Nucl. Instr. Meth. B* **232**, 195 (2005).
5. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 121 (2006).
6. В. З. Кресин, Ю. Н. Овчинников, *УФН* **178**, 449 (2008).
7. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
8. R. Moro, S. Y. Yin, X. S. Xu, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086803 (2004).
9. X. S. Xu, S. Y. Yin, R. Moro et al., *Phys. Rev. B* **75**, 085429 (2007).
10. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, *Phys. Today* **54**(2), 31 (2001).
11. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).
12. C. E. Klots, *Nature* **327**, 222 (1987).
13. C. E. Klots, *J. Phys. Chem.* **92**, 5864 (1988).
14. P. Brockhaus, K. Wong, K. Hansen et al., *Phys. Rev. A* **59**, 495 (1999).
15. *Справочник химика*, том 1, Гл. ред. Б. П. Никольский, Госхимиздат, Ленинград, 1963.
16. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993).
17. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191 (1995).
18. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
19. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *Квантовая электроника* **9**, 1668 (1982).
20. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
21. J. Gspann, *Z. Phys. B* **98**, 405 (1995).
22. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
23. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **134**, 851 (2008).
24. G. Torchet, *Docteur es-Sciences Thesis*, Paris Univ., Paris, 1978.
25. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta A* **42**, 351 (1986).
26. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
27. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, М.-Л.: 1945.