

Универсальный зондовый метод измерения температуры больших кластеров (наночастиц) в кластерном пучке

Г. Н. Макаров⁺¹⁾, 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 20 октября 2009 г.

Предложен и экспериментально реализован универсальный зондовый метод измерения температуры больших кластеров (наночастиц) в кластерном пучке. Описан метод и представлены результаты измерений с помощью него температуры больших ван-дер-ваальсовых кластеров (наночастиц) $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^2$ – число мономеров в кластере) в кластерном пучке, с использованием молекул SF_6 в качестве миниатюрных зондов-термометров. Молекулы SF_6 захватываются кластерами $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках и через определенное время сублимируют с поверхности кластеров, неся информацию о скорости и температуре (внутренней энергии) кластеров. Времяпролетным методом измерена скорость (кинетическая энергия) молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, и определена температура кластеров: $T_{cl} = (105 \pm 15)$ К.

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

1. В настоящее время актуальны исследования кластерами и наночастицами [1–8]. Кластеры с числом частиц $N \geq 10^2$ и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты. Интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, размерными эффектами, 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 большой интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [6, 9, 10]. 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, 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 определения температуры кластеров и наночастиц [7]. Основными из них являются: метод дифракции электронов [11, 12]; детектирование равновесного излучения от возбужденных или нагретых кластеров [13, 14]; измерение температуры подложки, на которой адсорбированы кластеры [15–17]; определение температуры кластеров, получаемых в сопловых источниках без газа-носителя, на основе термодинамических параметров вещества, из которого состоят кластеры [18–20]; измерение температуры возбужденных и фрагментирующих кластеров по кинетической энергии отлетающих фрагментов [19, 21, 22]. Особое место занимает уникальный и прецизионный метод измерения температуры кластеров (наночастиц) сверхтекучего гелия ^4He по спектрам ИК поглощения внедренных в них молекул [7, 23–25].

Недавно в работе [26] нами было показано, что молекулы SF_6 , захваченные большими ван-дер-ваальсовыми кластерами $(\text{CO}_2)_N$ в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках, через определенное время сублимируют с поверхности кластеров и несут информацию о скорости и температуре кластеров. На основе спектров инфракрасного мно-

¹⁾ e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

гофотонного поглощения (ИК МФП) молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, нами была оценена температура наночастиц $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке ($T_{cl} < 150 \text{ K}$) [26]. Однако для определения температуры кластеров необходимо знать либо кинетическую, либо внутреннюю энергию (квантовое состояние) молекул, сублимирующих с поверхности кластеров. В данной работе с помощью времяпролетного (ВП) метода нами измерена кинетическая энергия молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, и на основе этих измерений установлена температура кластеров.

2. В предложенном методе для определения температуры кластеров и наночастиц в качестве зонда-термометра используются молекулы (либо атомы). Молекула захватывается кластером, а после термализации с ним сублимирует (испаряется) с его поверхности. 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 [21, 22]. 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 без его возбуждения с большей вероятностью будут сублимировать захваченные молекулы, а не молекулы (атомы) самого кластера.

Указанное выше условие выполняется для многих кластеров и молекул (атомов), и оно было реализовано в описываемых в данной работе экспериментах. Теплота (энергия) сублимации SF_6 (5.46 ккал/моль [27]) меньше теплоты сублимации CO_2 (6.03 ккал/моль [27]). Вероятность сублимации (испарения) молекул с поверхности кластера увеличивается при захвате молекул, поскольку их энергия передается кластеру, в результате чего температура кластера повышается [24, 25, 28].

Суть эксперимента и метода поясняет рис.1. Интенсивный импульсный кластерный пучок $(\text{CO}_2)_N$ пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6 . В зоне пересечения происходил захват молекул SF_6 кластерами $(\text{CO}_2)_N$. При этом молекулы передавали кластерам импульс [24, 25, 28], в результате чего кластеры отклонялись на определенный угол. Для получения кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа токовая петля [29] с диаметром отверстия 0.75 мм и длительностью импульса открывания около 120 мкс (по полувысоте). Срез сопла был выполнен в форме ко-

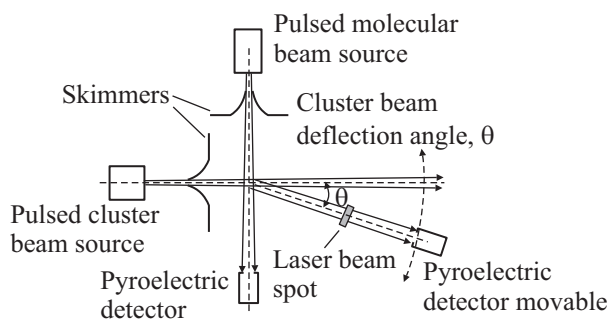


Рис.1. Схема эксперимента

нуса с полным углом раствора 26° . Длина конуса 30 мм. Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 0.5 до 4.5 атм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [30]. В условиях данных экспериментов генерировались кластеры $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N \geq 10^2 - 10^3$. Отметим, что большие кластеры $(\text{CO}_2)_N$ имеют твердую структуру [7, 11, 12].

Для получения молекулярного пучка SF_6 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 пьезоэлектрических приемников (ПЭП), имеющих временное разрешение около 5–10 мкс [31, 32]. Приемники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ торр диффузионным насосом.

При проведении ВП измерений сублимировавшие с поверхности кластеров молекулы SF_6 возбуждались интенсивным импульсом CO_2 -лазера. Энергия излучения в импульсе была до 3 Дж, длительность импульса по полувысоте – около 100 нс. Возбуждалось активное в ИК области колебание ν_3 молекулы (948 см^{-1} [33]). Процесс возбуждения молекул контролировался с помощью пьезоэлектрического метода детектирования поглощенной энергии [31, 32, 34, 35]. Сигнал, индуцированный на ПЭП кластерным пучком и сублимировавшими молекулами, усиливался (фактор усиления составлял около 100) и подавался

на цифровой осциллограф Tektronix TDS-1002. Молекулярный и кластерный пучки работали в режиме одиночных импульсов. При измерениях сигнал с детектора усреднялся по 16 импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 и v_1 , v_2 – соответственно массы и скорости кластеров и молекул, а α – угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $v_1 \approx 450$ м/с и $v_2 \approx 430$ м/с – измеренные нами скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры $(\text{CO}_2)_N$ с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1.8^\circ$, а с $N = 1000$ – на угол $\theta \approx 0.18^\circ$.

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера $(\text{CO}_2)_N$ зависит от энергии сублимации (парообразования) SF_6 и температуры кластера $(\text{CO}_2)_N$, и его можно оценить [36] из выражения

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

где τ_0 – период колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи, ΔE_{ev} – теплота сублимации или парообразования на молекулу, T_{cl} – температура кластера $(\text{CO}_2)_N$ 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 $E_{\text{ev}} = 5.46$ ккал/моль [27], $T_{\text{cl}} \approx 100\text{--}120$ К [7, 12]) показывают, что время τ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен микросекунд. 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).

Отметим, 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 [30]. Генерация отрицательного сигнала в случае детектирования кластерных пучков обусловлена

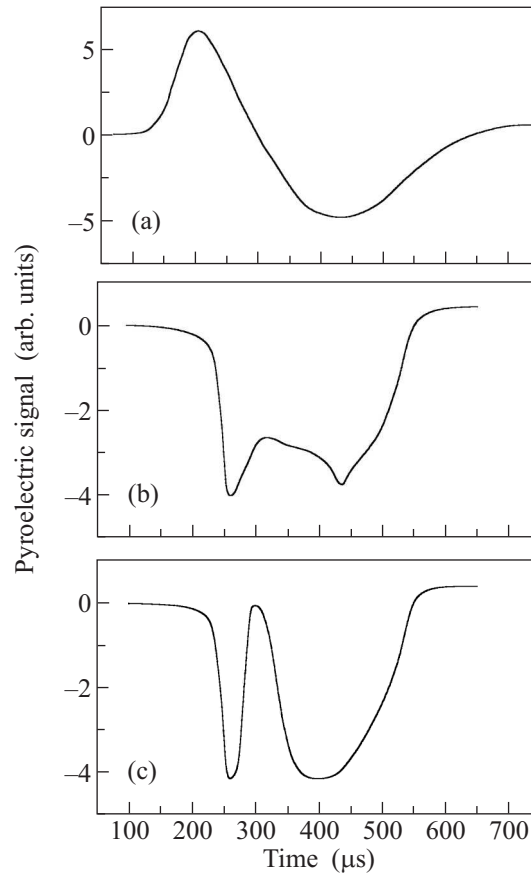


Рис.2. Сигналы, индуцированные на ПЭП кластерным пучком $(\text{CO}_2)_N$ в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без возбуждения (б), а также кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 при их колебательном возбуждении интенсивным импульсом CO_2 -лазера (с). Давление газов CO_2 и SF_6 над соплами составляет соответственно 4.5 атм и 2.25 атм. Расстояние от сопла до приемника, детектирующего кластерный пучок, равно 200 мм

тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Таким образом, молекулы и кластеры индуцировали на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности. Возбуждение рассеянных от кластеров молекул SF_6 интенсивным импульсом CO_2 -лазера приводило к существенному увеличению индуцированного ими сигнала на детекторе.

3. На рис.2 показаны сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 2^\circ$, кластерным пучком $(\text{CO}_2)_N$ в отсутствие молекулярного пучка (а), кластерным пучком и сублимировавшими с поверхности кластеров молекулами SF_6 без пред-

варительного возбуждения (b), а также кластерным пучком и сублимировавшими молекулами SF₆ при их возбуждении импульсом CO₂-лазера (c). Прежде всего, из рис.2а видно, что молекулы и кластеры индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как это установлено в работе [30]. “Молекулярная составляющая” пучка CO₂ (положительный сигнал) полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF₆ (рис.2b, c) из-за того, что молекулы и малые кластеры (CO₂)_N отклоняются на большие углы. На рис.2b 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.2c).

Чтобы определить температуру кластеров (CO₂)_N, нами была измерена кинетическая энергия (скорость) молекул SF₆, сублимировавших с их поверхности. В экспериментах использовался ВП метод, детально описанный в работах [32, 37]. С целью увеличения сигнала, индуцированного сублимировавшими молекулами на детекторе, рассеянные от кластеров молекулы возбуждались интенсивным импульсом CO₂-лазера. Лазерный луч пересекал пучок рассеянных молекул на расстоянии 23 мм от точки пересечения кластерного и молекулярного пучков. При этом нами измерялась временная эволюция сигналов, индуцированных на ПЭП колебательно возбужденными лазерным импульсом молекулами SF₆ [32], сублимировавшими с поверхности кластеров (CO₂)_N, и эти сигналы сравнивались с модельными ВП спектрами.

Для ВП измерений необходимо было реализовать “источник” колебательно возбужденных молекул типа $\delta(x_0, t_0)$ (типа δ -функции, см. следующий абзац). С этой целью возбуждающее молекулы лазерное излучение фокусировалось цилиндрической линзой в пятно (см. рис.1), размер которого вдоль направления к детектору (вдоль оси x) был небольшим (около 2 мм) по сравнению с полным пролетным расстоянием от зоны возбуждения до детектора (≥ 40 мм). Отметим, что колебательное возбуждение не влияло на кинетическую энергию молекул, поскольку в условиях молекулярного пучка в течение времени пролета от зоны возбуждения до детектора столкновения между молекулами практически не происходили. Поскольку ПЭП обладал хорошим временным разрешением ($\sim 5-10$ мкс), индуцированный колебательно возбужденными молекулами SF₆ сигнал на детекторе представлял собой [32] ВП спектр молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров.

Скорость (U) направленного движения молекул, сублимировавших с поверхности кластеров, и продольная компонента (V_{II}) термической скорости молекул были определены из сравнения экспериментальных ВП спектров с соответствующими вычисленными модельными ВП спектрами $S(t, y = 0)$ [37]. Модельный ВП спектр в точке (x_d), совпадающей с поверхностью детектора, для частиц с данными скоростными параметрами (U, V_{II}) определяется [37] выражением

$$S(t, V_{II}) = \int_{t_0}^t Y(t - \tau) \cdot F(t) d\tau, \quad (3)$$

где $F(t)$ – модулированная прямоугольным импульсом функция “молекулярного источника”, а

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

– отклик детектора на “источник” типа $\delta(x_0, t_0)$ [37] (решение дано в нормированном виде).

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

$$V_{II} = \sqrt{\frac{2k_B T_{SF_6}}{m}}, \quad (5)$$

где m – масса молекулы SF₆.

На рис.3 показан экспериментальный ВП спектр колебательно возбужденных молекул SF₆, сублимировавших с поверхности кластеров (CO₂)_N (квадраты), и несколько модельных ВП спектров, соответствующих соотношению (4) с различными скоростными параметрами U и V_{II} . Расстояние от зоны возбуждения молекул до детектора $(x_d - x_0) = 40$ мм. Отметим, что экспериментально полученный ВП спектр представляет собой усредненную по 16 импульсам разность сигналов, полученных от колебательно возбужденных лазерным импульсом в точке x_0 молекул SF₆ (аналогичных показанным на рис.2c) и от невозбужденных молекул SF₆ (аналогичных показанным на рис.2b). Для сопоставления экспериментальных данных с модельными спектрами использовались следующие параметры для трех различных спектров: 1) $U = 417$ м/с, $V_{II} = 120$ м/с ($T_{SF_6} = 125$ K); 2) $U = 428$ м/с, $V_{II} = 110$ м/с ($T_{SF_6} = 107$ K) и 3) $U = 465$ м/с, $V_{II} = 95$ м/с

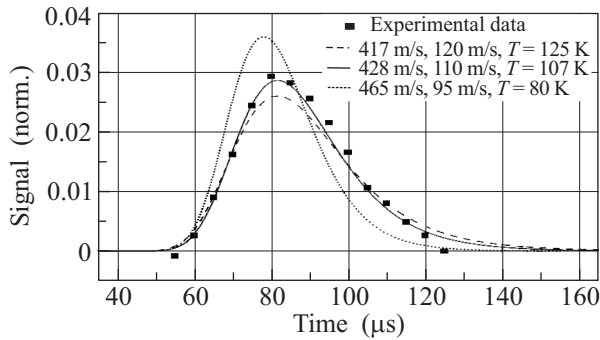


Рис.3. Времяпролетные спектры молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке. Экспериментальный ВП спектр (квадраты) показан вместе с модельными ВП спектрами, полученными на основе соотношения (4). Давления газов CO_2 и SF_6 над соплами составляют соответственно 4.5 и 2.25 атм. Угол $\theta \approx 2^\circ$, расстояние от зоны возбуждения молекул до детектора $(x_d - x_0) = 40$ мм

($T_{\text{SF}_6} = 80$ K). Экспериментальные результаты наилучшим образом описываются модельным спектром 2. Таким образом, мы получаем: $U = (430 \pm 20)$ м/с, $V_{\text{II}} = (110 \pm 10)$ м/с и $T_{\text{SF}_6} = (105 \pm 15)$ K. В предположении, что температура молекул SF_6 , сублимировавших с поверхности кластеров, равна температуре кластеров $(\text{CO}_2)_N$, мы имеем: $T_{\text{cl}} = (105 \pm 15)$ K.

Итак, в представленной работе ВП методом измерена скорость (кинетическая энергия) молекул SF_6 , сублимирующих с поверхности кластеров, и на основе этих измерений определена температура кластеров $(\text{CO}_2)_N$ в кластерном пучке: $T_{\text{cl}} = (105 \pm 15)$ K. Этот результат находится в хорошем согласии с данными о температуре больших кластеров $(\text{CO}_2)_N$ ($N \geq 10^3$), генерируемых в сопловых источниках без газа-носителя ($T_{\text{cl}} \approx 100\text{--}120$ K), которые получены методом дифракции электронов [12].

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

В заключение отметим, что если в рассматриваемом методе в качестве зондов-термометров использовать атомы или молекулы вещества, характеризующегося очень низкой энергией испарения или сублимации (например, He, Ne, H_2 , N_2), а для измерения их кинетической энергии использовать времяпролет-

ный метод, то, в принципе, можно определить температуру практически любых кластеров и наночастиц в пучке.

Авторы выражают глубокую 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. Г. Н. Макаров, *УФН* **179**, 487 (2009).
9. R. Moro, S. Y. Yin, X. S. Xu, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086803 (2004).
10. X. S. Xu, S. Y. Yin, R. Moro et al., *Phys. Rev. B* **75**, 085429 (2007).
11. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106** (1–3), 95 (1981).
12. G. Torchet, *Docteur es-Sciences Thesis*, Paris Univ., Paris, 1978.
13. R. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **89**, 6103 (1988).
14. R. Mitzner and E. E. B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **103**, 2445 (1995).
15. N. Yamaguchi, Y. Sasajima, K. Terashima, and T. Yoshida, *Thin Solid Films* **345**, 34 (1999).
16. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 464 (2006).
17. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **130**, 804 (2006).
18. J. Gspann, in: *Physics of electronic and atomic collisions*, Ed. S Datz, Amsterdam, New-York, Oxford: North-Holland, 1982, p.79.
19. C. E. Klots, *Nature* **327**, 222 (1987).
20. C. E. Klots, *J. Phys. Chem.* **92**, 5864 (1988).
21. P. Brockhaus, K. Wong, K. Hansen et al., *Phys. Rev. A* **59**, 495 (1999).
22. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
23. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, *Physics Today* **54**, 31 (2001).
24. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).
25. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 1155 (2006).
26. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 468 (2009).

27. *Справочник химика, том 1*, гл. ред. Б. П. Никольский, Ленинград, Госхимиздат, 1963.
28. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993).
29. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
30. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **134**, 851 (2008).
31. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
32. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and L. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
33. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta A* **42**, 351 (1986).
34. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
35. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
36. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1945.
37. B. N. Eldridge and M. L. Yu, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1014 (1987).