

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проект РФФИ # 09-02-00813

Неклассические вращения одиночных молекул в малых кластерах гелия и водорода: проявление “микроскопической сверхтекучести”

Л. А. Сурин¹⁾

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Россия

I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, 50937 Cologne, Germany

Поступила в редакцию 3 декабря 2012 г.

Представлены исследования малых кластеров гелия (до 100 атомов) и молекулярного водорода (до 20 молекул), связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием с линейной молекулой-хромофором. Кластеры образуются в сверхзвуковой газовой струе. По их вращательным и колебательно-вращательным спектрам регистрируются сдвиг частоты фундаментального колебания хромофора и изменение момента инерции кластера по мере его роста. Обнаружено неклассическое поведение момента инерции, а именно его уменьшение, начиная с некоторого числа присоединенных атомов He (молекул H₂). Оно свидетельствует о неувлечении части кластера вращательным движением молекулы. Ключевой вопрос данных исследований: является ли такое поведение момента инерции проявлением сверхтекучести гелия и водорода на микроскопическом уровне? Проведено сравнение с результатами по спектроскопии молекул и водородных кластеров в нанокляпях жидкого гелия.

DOI: 10.7868/S0370274X13010128

1. Введение. К настоящему времени выполнен большой цикл работ по спектроскопии атомов и молекул, включая радикалы и ионы, а также молекулярных комплексов и кластеров в наноразмерных каплях гелия. Нанокляпи образуются при истечении из сопла газообразного или жидкого гелия, охлажденного до нескольких К. Они содержат от 10³ до 10⁷ атомов He при температуре ≈ 0.38 К. Такие капли гелия являются уникальными “нанокриостатами” для исследования внедренных в них атомно-молекулярных объектов и идеальными “нанореакторами” для изучения химических реакций между этими объектами при сверхнизких температурах. Но пожалуй, наиболее интересным с точки зрения фундаментальной физики представляется то, что гелиевые нанокляпи являются модельными системами для изучения микроскопического механизма сверхтекучести – явления, присущего квантовым жидкостям и макроскопического по своей природе [1].

Один из наиболее ярких результатов, полученный в нанокляпях гелия и отличающий их от других жидкостей и твердых криогенных матриц, – хорошо разрешенная вращательная структура в спектрах внедренных молекул [2]. При этом измеряемый момент инерции молекулы заметно возрастает по отношению к газовой фазе. Это означает, что при вращении молекула подхватывает и часть гелиевого окружения. Существенно, что в каплях из изотопического гелия ³He с температурой ≈ 0.15 К линии колебаний внедренных молекул достаточно широки и вращательная структура полностью замята [2]. Этот факт был объяснен различием в спектрах элементарных возбуждений, характерных для бозе- и фермижидкостей [3].

Хотя на сегодняшний день сверхтекучесть в относительно больших (порядка 5–10 нм в диаметре), каплях гелия кажется очевидным фактом, многочисленные эксперименты по ее обнаружению, интерпретация полученных результатов и даже само определение понятия “микроскопической сверхтекучести” были далеко не тривиальны. Результаты этих иссле-

¹⁾e-mail: surin@isan.troitsk.ru; surin@ph1.uni-koeln.de

дований освещает ряд обзоров [4–9]. Добавим к этому списку лишь еще одну совсем недавнюю работу [10], в которой сообщается о первом наблюдении квантовых вихрей в гелиевых нанокляпях. Вихри были обнаружены по кластеризации внедренных в капли атомов серебра вдоль вихревых линий. Они присутствовали только в очень больших каплях с размером > 300 нм.

В экспериментах с линейной молекулой OCS в гелиевых нанокляпях из смеси ^3He с ^4He было оценено минимальное количество атомов ^4He ($n_{\min} \approx 60$; примерно две оболочки сольвата), необходимое для появления вращательной структуры [2]. Этот факт стимулировал изучение меньших кластеров, состоящих из нескольких атомов гелия, объединенных ван-дер-ваальсовой связью, с целью ответа на интригующий вопрос о том, сколько же нужно атомов гелия для наступления сверхтекучести. Такие кластеры гелия сравнительно легко создаются при расширении сверхзвуковой газовой струи в вакуум. Следить же за их свойствами удобно по спектру внедренной в них молекулы-хромофора. Чуть позже начались аналогичные эксперименты и с кластерами молекулярного водорода. Этим небольшим образованиям с числом атомов гелия или молекул водорода от нескольких единиц до нескольких десятков и посвящен данный обзор.

Существенно, что спектроскопические исследования малых кластеров можно проводить в области сильного расширения газовой струи. Поэтому столкновения весьма редки, а ширина спектральных линий приближается к доплеровскому пределу. В результате линии разных кластеров легко разрешаются и можно проследить зависимость различных физических свойств кластеров от их размера или состава. Непосредственно измеряются как чисто вращательные, так и колебательно-вращательные спектры в области какого-либо фундаментального колебания хромофора. По ним определяются, в частности, эффективный момент инерции внедренной молекулы и сдвиг ее частоты колебания, обусловленный ее взаимодействием с окружающим гелием или водородом. При этом результаты, полученные для молекул в сверхтекучих гелиевых каплях, упомянутых выше, дают предельные значения спектроскопических параметров при росте гелиевых кластеров. Результаты исследования водородных кластеров, образованных при распространении газовой струи в вакуум, можно сопоставить с результатами, полученными для таких же кластеров внутри гелиевых нанокляпель.

Для всех изученных к настоящему времени образований He_n -молекула (где n плавно меняется от 2 до ≈ 20 –100), наблюдается рост вращательной кон-

станты (уменьшение момента инерции) с увеличением числа присоединенных атомов гелия, начиная с некоторого размера кластера. Такое неклассическое поведение означает, что при вращении хромофора с частично присоединенными к нему атомами He возникает проскальзывание относительно остального гелиевого окружения. При этом дополнительное уширение спектральных линий отсутствует, а их ширина соответствует тому, что молекула совершает 10^5 оборотов без наблюдаемых признаков диссипации. Уменьшение момента инерции при росте кластера напоминает связанный с неувлечением сверхтекучего гелия движущимися в нем телами эффект Андроникашвили [11]. Именно эта аналогия во многом и обуславливает интерпретацию результатов исследований малых гелиевых и водородных кластеров, включающих одиночную молекулу.

2. Методы исследования. Малые гелиевые кластеры образуются в холодной газовой струе. Для ее получения смесь из газообразного гелия с небольшой примесью молекул хромофора ($< 0.01\%$) через сверхзвуковое сопло с характерным диаметром отверстия 0.5–1 мм выпускается в вакуумную камеру, где она адиабатически расширяется. При достаточно мощной откачке камеры, обеспечивающей давление остаточного газа порядка 10^{-3} торр, эффективность охлаждения определяется в основном начальными давлением и температурой. При стартовом давлении газа 50 атм и комнатной температуре сопла конечная температура гелиевой струи доходит до 0.3 К, а при охлаждении сопла парами жидкого азота – до 0.1 К. Для получения нужных потоков газа в струе при разумных скоростях откачки вакуумной камеры сопло работает в импульсном режиме. Для этого перед входом в сопло ставится электромагнитный клапан, открывающий поток газа на время порядка 1 мс.

В настоящее время спектральные исследования гелиевых кластеров проводятся в инфракрасном (ИК), сантиметровом (микроволновом) и миллиметровом диапазонах длин волн. Так как ширина спектральных линий в сверхзвуковой струе близка к доплеровскому пределу, все измерения выполняются на спектрометрах с когерентными источниками излучения и высоким спектральным разрешением. При этом относящиеся к разным кластерам спектральные линии не перекрываются и анализируются по отдельности. Кроме того, весьма существенно, что оптимальная температура образования кластеров монотонно уменьшается с ростом их величины. Поэтому интенсивности спектральных линий при уменьшении температуры (посредством увеличения старто-

вого давления газа и/или охлаждения сопла) проходят через максимум. По его положению можно соотнести спектральную линию с кластером определенного состава.

В ИК-диапазоне используется спектрометр на основе перестраиваемых диодных лазеров с тороидальной системой зеркал, обеспечивающей более стабильный проход лазерного луча через струю [12]. В сантиметровом диапазоне применяется высокочувствительный импульсный фурье-спектрометр в сочетании с открытым резонатором [13]. В этом спектрометре взаимодействие с импульсом микроволнового излучения приводит к наведению макроскопической поляризации ансамбля комплексов. Регистрируется затухание этой поляризации со временем (затухание свободной индукции). Для получения спектра в частотном домене выполняется преобразование Фурье найденной зависимости сигнала от времени.

В миллиметровом диапазоне длин волн измерения выполняются с помощью внутррезонаторного спектрометра на базе оротрона [14]. В нем имеется собственный задающий частоту излучения открытый резонатор, через который можно пропустить исследуемый газ. В результате реализуется около ста эффективных проходов излучения через струю, что обеспечивает высокую чувствительность спектрометра.

Большую помощь в идентификации сложных спектров оказывает методика двойного резонанса. Если в связанной двумя переходами трехуровневой системе один из них насытить, то изменится населенности уровней и, соответственно, интенсивность поглощения излучения на втором переходе. Следовательно, настроив спектрометр на второй переход, можно зафиксировать поглощение излучения от дополнительного источника на первом переходе по изменению сигнала спектрометра. Помимо выделения пар переходов, относящихся к трехуровневым системам, методика двойного резонанса позволяет эффективно расширить изучаемый спектральный диапазон и регистрировать переходы с уровней, тепловая населенность которых недостаточна для прямого наблюдения. Установка для наблюдения двойного резонанса на основе микроволнового фурье-спектрометра описана в работе [15], а на основе оротронного спектрометра – в работе [16].

Эксперименты по спектроскопии одиночных молекул в малых водородных кластерах технически близки к вышеописанным экспериментам с кластерами гелия. Основное их отличие состоит в том, что у водорода (двухатомного газа) более слабый показатель адиабаты и он хуже охлаждается. Поэтому

рабочая газовая смесь почти целиком состоит из гелия с примесью $\approx 1\%$ молекул водорода и $\approx 0.01\%$ молекул хромофора. В результате получаются температуры, близкие к случаю чисто гелиевой струи, но образуются в основном кластеры водорода в силу большей энергии связи с хромофором. Другая особенность связана с наличием у молекул H_2 пара- и ортомодификаций. Для разделения их спектров водород предварительно преобразуют в чистый параводород (pH_2) с помощью криогенного конвертора.

3. Экспериментальные результаты. Гелиевые кластеры. В настоящее время как экспериментальные, так и теоретические исследования гелиевых кластеров He_n -молекула с числом атомов He n от 2 до ≈ 100 позволяют определять свойства кластеров с “атомным разрешением”. Поскольку для образования кластеров необходимы достаточно низкие температуры, хорошо заселенным оказывается лишь самый нижний вращательный уровень молекулы с угловым моментом $J = 0$ и в основном наблюдаются переходы только с него: $J = 1-0$ (R -ветвь). Из частоты этого перехода определяется вращательная константа, обратно пропорциональная моменту инерции кластера. В случае, когда удастся зарегистрировать переходы с первого возбужденного вращательного уровня $J = 1$, становится возможным определение и константы центробежного искажения кластера. Из сравнения микроволновых и ИК-спектров можно определить также сдвиг частоты фундаментального колебания внедренной молекулы.

Случай He_n-OCS , $-N_2O$, $-CO_2$, $-HCCCN$. Первые эксперименты в микроволновом и ИК-диапазоне с кластерами He_n-OCS с n от 1 до 8 [17] показали, что вращательная константа кластера оказывается меньше, чем в гелиевых нанокляпях, при $n = 6, 7$ и 8 . Этот факт подразумевал, что вращательная константа (обратная моменту инерции) должна увеличиться в некоторой точке при присоединении дополнительных атомов гелия, чтобы в конце концов достичь такой же величины, как и в гелиевых нанокляпях. Вскоре такой поворот зависимости вращательной константы (см. рис. 1а) действительно был зарегистрирован при $n = 9$ [19]. Соответствующее уменьшение момента инерции означало, что часть атомов гелия начинает отделяться от вращательного движения молекулы. По мнению авторов это служило проявлением сверхтекучести на микроскопическом уровне. Последующие теоретические вычисления квантовыми методами Монте-Карло поддержали эту интерпретацию, связав вращательный спектр кластера с распределением в нем гелия и возника-

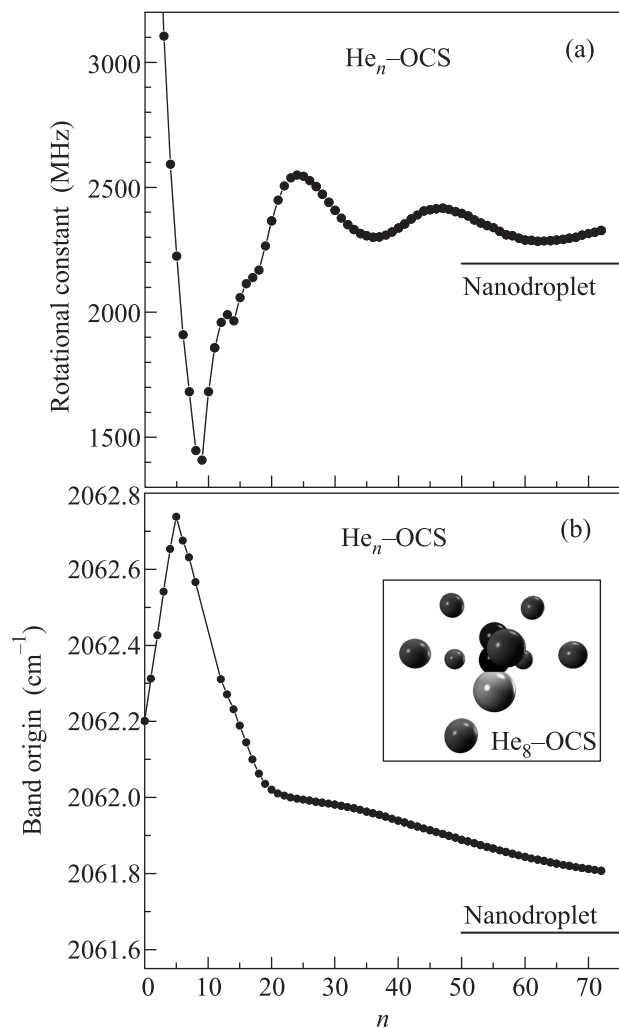


Рис. 1. Зависимость эффективной вращательной константы (а) и частоты колебания (б) молекулы OCS от размера кластера $\text{He}_n\text{-OCS}$ по данным из работы [18]. Сплошные горизонтальные линии показывают соответствующие величины в гелиевых нанокляпях. На вставке – предложенная структура для кластера $\text{He}_8\text{-OCS}$ из работы [17]

ющим обменным взаимодействием бозонного типа [20, 21].

Аналогичные зависимости вращательной константы от размера кластера (с разной степенью охвата величины n) были получены и для других линейных молекул: N_2O [22], CO_2 [23], HCCCN [24]. Из сравнения микроволновых и ИК-спектров был определен сдвиг частоты фундаментального колебания молекул OCS, N_2O и CO_2 , который показал изменение знака при $n = 5$. Это связывается с заполнением гелием жесткого кольца из пяти атомов, расположенных по экватору указанных молекул. Атомы кольца не колеблются вместе с хромофором, но за счет ван-дер-ваальсового притяжения

несколько увеличивают его жесткость, и частота фундаментального колебания линейно растет с количеством присоединенных атомов He до $n = 5$. Следующие атомы располагаются на периферии кластера и дают больший вклад в колеблющуюся массу. Соответственно, сдвиг частоты меняет знак. Минимум центробежного искажения для кластеров $\text{He}_n\text{-OCS}$, $\text{-N}_2\text{O}$, -CO_2 и -HCCCN с пятью атомами гелия также указывает на максимальную жесткость этой конфигурации. Зависимость частоты фундаментального колебания O–C от n в кластерах $\text{He}_n\text{-OCS}$ приведена на рис. 1б. Там же на вставке показана предполагаемая структура для кластера $\text{He}_8\text{-OCS}$ [17].

Несмотря на близкие геометрию и динамику зависимости вращательной константы от размера кластера, критическая величина n , при которой начинается рост вращательной константы, различна для разных кластеров. Она составляет $n = 5$ для $\text{He}_n\text{-CO}_2$ [23], $n = 6\text{--}8$ для $\text{He}_n\text{-N}_2\text{O}$ [22] и 9 для $\text{He}_n\text{-OCS}$ [19] и $\text{He}_n\text{-HCCCN}$ [24]. Эта разница связана с различием во взаимодействии He–молекула, в частности в угловой анизотропии этого взаимодействия. Влияние потенциалов парных взаимодействий на свойства малых гелиевых кластеров рассмотрено в работе [25].

К настоящему времени наблюдения в ИК-диапазоне спектров кластеров с OCS [18], N_2O [26] и CO_2 [27] продвинулись до 60–100 атомов гелия. Интересно, что после достижения минимума вращательная константа кластеров не растет монотонно в направлении ее предельного значения в нанокляпях, а превышает это значение (в случае $\text{He}_n\text{-OCS}$ при $n > 16$; см. рис. 1а) и далее совершает широкие осцилляции. Такие осцилляции могут быть проявлением заполнения атомами гелия соответствующих оболочек (координационных сфер). Однако до сих пор нет ни одного убедительного теоретического расчета, подтверждающего эту гипотезу.

Случай $\text{He}_n\text{-CO}$, -HCN . Как уже было отмечено выше, свойства малых кластеров зависят от параметров взаимодействия между гелием и молекулой-хромофором. При этом чем ближе энергия связи к химическому потенциалу жидкого гелия (7.5 К), тем меньше возмущение оказываемое молекулой на гелиевое окружение. Данному условию удовлетворяют молекулы CO и HCN с энергией связи с гелием около 9 и 13 К соответственно. В бинарных комплексах He-CO [28–30] и He-HCN [31] эти молекулы вращаются почти свободно. Кластеры $\text{He}_n\text{-CO}$ были исследованы относительно недавно методами ИК ($n \leq 20$) [32–34], микроволновой и миллиметровой ($n \leq 10$) [35, 36]

спектроскопии. Спектры же $\text{He}_n\text{-HCN}$ ($n \leq 7$) были измерены в микроволновом диапазоне в [37]. Поворот на зависимости от n вращательной константы для обоих кластеров был обнаружен при $n = 3$ (рис. 2), что меньше, чем для изученных кластеров с другими

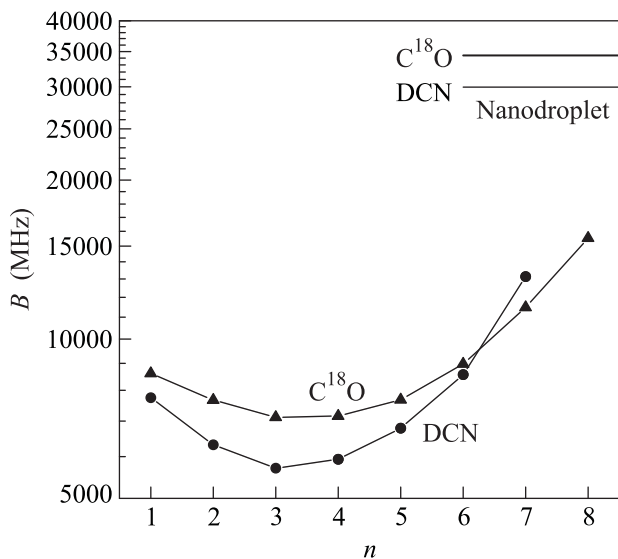


Рис. 2. Зависимость эффективной вращательной константы B молекул C^{18}O и DCN от размера гелиевого кластера по данным из работ [35, 37]. Горизонтальные линии показывают предельную величину B , определенную в гелиевых наноклапьях. Вертикальная шкала имеет логарифмический масштаб

молекулами. При $n = 6$ момент инерции уже становится меньше, чем в бинарных комплексах $\text{He}_1\text{-CO}$ и $\text{He}_1\text{-HCN}$. Это означает, что при $n \geq 6$ в эквиваленте менее одного атома гелия вращается вместе с молекулами CO и HCN. На рис. 2 приведена зависимость от n вращательных констант C^{18}O [36] и DCN [37] (для этих изотопологов наблюдались максимальные значения n). Для сравнения там же показаны соответствующие значения вращательных констант в гелиевых наноклапьях. Вращательные константы в газовой фазе (они на рисунке не показаны) составляют 54891 МГц для C^{18}O и 36207 МГц для DCN. Отметим, что вращательная константа CO в гелиевых наноклапьях [38] не была измерена непосредственно. На самом деле, ее значение может оказаться заметно больше [34, 36].

Для кластеров $\text{He}_n\text{-CO}$ был определен сдвиг частоты колебания CO, которая, в противоположность OCS, CO_2 и N_2O , монотонно уменьшается с ростом кластера, начиная с $n = 1$ [35, 36] (рис. 3). Это свидетельствует о локализации первых атомов гелия на периферии молекулы и о диффузном харак-

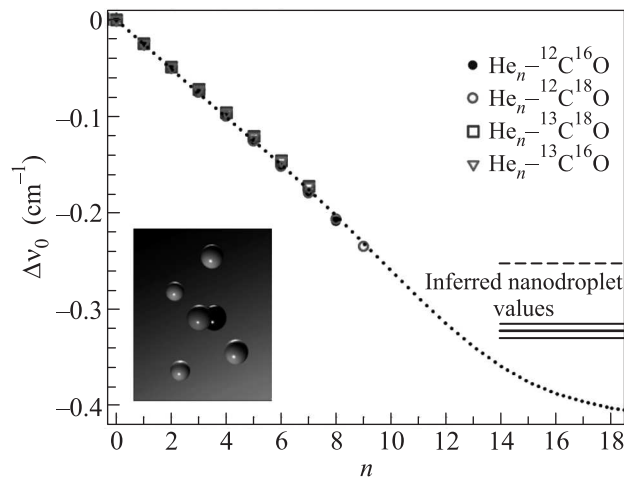


Рис. 3. Экспериментально определенная сдвиг частоты колебания CO в кластерах $\text{He}_n\text{-CO}$. Пунктирная линия – подогнанный к экспериментальным данным результат вычислений на основе потенциала SAPT из работы [39]. Горизонтальные линии показывают величины сдвига в гелиевых наноклапьях, определенные косвенно на основе изотопических данных (см. текст). На вставке – предложенная структура $\text{He}_4\text{-CO}$. Воспроизведено из работы [36]

тере дальнейшего строения кластера, при котором нет существенных различий в расположении разных атомов. Путем анализа изотопических зависимостей частот переходов $\text{He}_n\text{-}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $\text{-}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $\text{-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $\text{-}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ от числа присоединенных атомов гелия было показано, что атомы гелия аккумулируются со стороны атома кислорода до $n = 6$, а далее занимают позиции вблизи атома углерода, по крайней мере до $n = 8$ [36]. Предполагаемая структура для кластера $\text{He}_4\text{-CO}$ показана на вставке к рис. 3. Похожий результат был получен при анализе угловой анизотропии потенциала взаимодействия $\text{He}_n\text{-CO}$, определенного по теории возмущений [40]. При этом атомы гелия при $n = 1\text{--}4$ рассматривались как единый связанный объект. Было установлено, что положение минимума потенциальной энергии плавно сдвигается от значения угла между осью CO и осью кластера $\theta = 100^\circ$ в He-CO к $\theta = 180^\circ$ (кислородный конец) в $\text{He}_3\text{-CO}$ и $\text{He}_4\text{-CO}$.

На рис. 3 также приведены значения сдвига частоты фундаментального колебания изотопологов CO в гелиевых наноклапьях. Поскольку в ИК-спектре наблюдался только переход $R(0)$ ($J = 1 - 0$, $\nu_{\text{CO}} = 1 - 0$) [38], величина сдвига была получена в предположении, что он одинаков для всех изотопологов CO [38] (штриховая горизонтальная линия) или пропорционален их частотам колебаний [36] (сплошные

горизонтальные линии). В обоих случаях сдвиг оказался весьма малым. Он приблизительно соответствует экстраполяции полученных данных [35, 36] к $n = 10-12$. Поэтому либо следует ожидать изменения знака зависимости сдвига частоты от количества атомов гелия в больших кластерах, либо описанная процедура его определения не совсем корректна. В предположении линейности сдвига частоты колебания CO до $n = 14$ (заполнение первой координационной сферы) согласно вычислениям [39] величина вращательной константы CO в гелиевых наноклапьях оценивается как $\approx 74\%$ от ее величины в газовой фазе. Это значение заметно отличается от величины 63% , полученной в работе [38]. Вопросу перенормировки вращательных констант молекул в малых гелиевых кластерах и наноклапьях относительно их значений в газовой фазе посвящено много статей, ссылки на которые можно найти в недавней работе по расчету вращательной константы $\text{He}_n\text{-NH}_3$, $n \leq 25$ [41].

Стоит также отметить, что $\text{He}_n\text{-CO}$ – пока единственная система, в которой наблюдались два типа вращательных переходов, соответствующих в случае бинарного комплекса $\text{He}_1\text{-CO}$ вращению комплекса как единого целого (переходы *a*-типа) и внутреннему вращению CO (переходы *b*-типа). Переходы *a*-типа расположены в сантиметровом диапазоне, а переходы *b*-типа лежат вблизи частоты свободного вращения CO (115 ГГц). Наличие двух типов вращений позволило при измерениях переходов *a*-типа выше 30 ГГц (предел импульсных микроволновых фурье-спектрометров) в кластерах $\text{He}_8\text{-CO}$ и $\text{He}_9\text{-CO}$ [35, 36] применить метод двойного резонанса с использованием спектрометра на базе оротрона. Для этого частота оротронного спектрометра настраивалась на уже измеренный высокочастотный переход *b*-типа. Наблюдалось изменение его амплитуды при прохождении частоты излучения микроволнового синтезатора через резонанс с низкочастотным переходом *a*-типа за счет изменения населенности их общего нижнего уровня $J = 0$. На рис. 4 приведена запись линии кластера $\text{He}_8\text{-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, полученная на спектрометре двойного резонанса. Переходы *b*-типа предсказаны и для кластеров $\text{He}_n\text{-HCN}$. Однако пока эти переходы обнаружены не были.

4. Экспериментальные результаты. Водородные кластеры. Исследования проявлений сверхтекучести в малых гелиевых кластерах инициировали ее поиск в водородных кластерах. Известно, что жидкий параводород мог бы перейти в сверхтекучее состояние, если бы не замерзал при 13.6 К [42]. Теоретически в кластерах молекулярного водорода

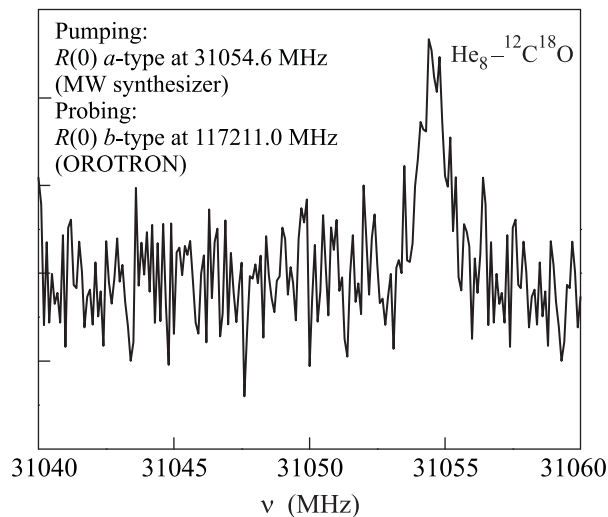


Рис. 4. Запись вращательного перехода $J = 1-0$ *a*-типа в кластере $\text{He}_8\text{-C}^{18}\text{O}$, измеренного в работе [36] методом двойного резонанса на оротронном спектрометре

[43], температура замерзания которых сильно ниже, такой переход (по оценкам при температуре 1.1 К [44]) становится возможным. Согласно положению линии $Q_1(0)$ ($v = 1-0$) в спектрах комбинационного рассеяния кластеры параводорода с числом молекул $n < 50$, образованные при истечении газа из охлаждаемого до 24–60 К сопла, скорее жидкие, чем твердые [45]. Конечно, употребление термина “жидкость” тут весьма условно, поскольку практически все молекулы локализованы на поверхности кластера. Недавно было продемонстрировано, что пропуская через охлажденное сопло сильно разбавленную газовую смесь параводорода ($< 1\% p\text{H}_2$) с гелием, можно получить жидкие кластеры, содержащие до 10^4 молекул водорода при температуре $T = (1-2)$ К [46]. Этот факт подтверждался наблюдением одиночной линии в спектре комбинационного рассеяния вращательного перехода $S_0(0)$ ($J = 2-0$), в то время как характерное для твердого водорода расщепление появлялось лишь при увеличении его концентрации в газовой смеси. Однако из этих экспериментов трудно что-либо выяснить о сверхтекучести полученных водородных кластеров. Как и в случае с гелиевыми наноклапьями или кластерами, весьма информативным здесь оказалось внедрение в них зонда – подходящей молекулы-хромофора.

Случай $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$, $(\text{HD})_n\text{-HCN}$ в гелиевых наноклапьях. Об обнаружении сверхтекучести кластеров водорода внутри гелиевых капель было объявлено в работе [47]. В ней исследовались спектры $(para\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ и $(ortho\text{D}_2)_n\text{-OCS}$ при $n = 14-17$, т.е. в области заполнения первой координационной сферы.

В спектрах для обоих типов кластеров в нанокляпях из чистого ^4He ($T \approx 0.38\text{ K}$) были хорошо видны Q -ветви (переходы с $\Delta J = 0$), которые в смеси $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($T \approx 0.15\text{ K}$) в водородных кластерах исчезали, а в дейтериевых оставались. Этот эффект авторы работы [47] и связали с переходом водорода при $T \approx (0.3-0.2)\text{ K}$ в сверхтекучее состояние, что восстанавливает цилиндрическую симметрию кластеров и приводит к заселению уровней только с $K = 0$ (проекция углового момента на ось симметрии кластера). Однако, как было обнаружено позже, Q -ветвь отсутствует также и при $n = 5$ и 6 и присутствует при $n = 1-4, 7$ и 8 [48]. Это совершенно отличается от ситуации в случае свободных кластеров $(para\text{H}_2)_n\text{-OCS}$, когда Q -ветви не наблюдались вовсе, по крайней мере до $n = 7$ [49]. Оказалось, что структуры свободных кластеров и кластеров, которые образуются в нанокляпях, различны, а спектральные аномалии, наблюдавшиеся при $n = 14-17$, могут быть связаны с влиянием гелиевого окружения, а не со сверхтекучестью водорода. Детальный анализ спектров кластеров $(para\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ и $(ortho\text{D}_2)_n\text{-OCS}$ ($n = 1-16$) в гелиевых нанокляпях представлен в работе [50].

Довольно интересными оказались результаты исследования кластеров $(\text{HD})_n\text{-HCN}$ [51]. Частота колебания HCN монотонно уменьшалась по мере роста кластера до $n = 14$. Затем расстояние между пиками линий драматически уменьшалось. Этот факт свидетельствует о том, что при $n = 14$ заполняется первая оболочка сольвата, а влияние присоединенных впоследствии молекул HD из второй оболочки на частоту колебания HCN становится незначительным. Вращательная константа обнаруживала монотонное уменьшение с ростом кластера до $n = 11$. Однако при $n = 12$ наблюдалась резкая перестройка спектров, причем Q -ветвь сначала исчезала, а затем появлялась снова при $n = 14$. Путем анализа спектров было показано, что в кластере $(\text{HD})_{12}\text{-HCN}$ происходит почти свободное вращение хромофора. И хотя данный эффект совершенно пропал с добавлением следующих двух молекул HD , это означает, что такие свободные вращения могут и не быть связаны со сверхтекучестью (напомним, что молекулы HD – фермионы, а температуры в гелиевых каплях составляют 0.38 K). Таким образом, исчезновение Q -ветви в ИК-спектрах вряд ли может рассматриваться как доказательство образования сверхтекучей оболочки в водородных кластерах.

Случай $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$, $-\text{N}_2\text{O}$. Свободные водородные кластеры, как и гелиевые, образуются в холодной газовой струе при ее адиабатическом расширении в вакуум. Первоначально были изучены кла-

стеры $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ с $n = 2-7$ [49, 52] и $(\text{H}_2)_n\text{-N}_2\text{O}$, $n = 2-13$ [53]. Их спектры оказались близки к полученным в соответствующих гелиевых кластерах с той разницей, что в случае молекулярного водорода существуют две спиновые модификации (пара- и орто-), а эксперименты с $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ включали измерения с изотопом HD . В ИК-спектрах кластеров с орто- H_2 (далее $o\text{H}_2$) и HD наблюдаются все три ветви переходов (R : $\Delta J = 1$, P : $\Delta J = -1$, Q : $\Delta J = 0$), а в спектрах кластеров с пара- H_2 (далее $p\text{H}_2$) Q -ветвь отсутствует. Это объясняется особенностями строения вращательных уровней энергии, обусловленными требованиями симметрии волновых функций при перестановке тождественных молекул водорода (когда кластер симметричен). Независимо от спиновой и изотопической модификаций водородные кластеры с OCS и N_2O при $n \geq 3$ аналогично гелиевым кластерам имеют форму симметричного волчка, а их спектры также достаточно просто устроены (наблюдаются только переходы с $\Delta K = 0$). Сдвиг частоты колебания молекулы-хромофора испытывает излом при $n = 5$, что указывает на образование кольца из пяти молекул водорода в экваториальной плоскости. Однако никакой особенности на зависимости вращательной константы кластеров $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ и $(\text{H}_2)_n\text{-N}_2\text{O}$ обнаружено не было и никаких существенных отличий в свойствах кластеров из HD (ферми-частицы) и из $p\text{H}_2$ (бозе-частицы) не наблюдалось. В то же время следует отметить, что наблюдаемые размеры водородных кластеров заметно меньше, чем гелиевых, а в силу большей энергии связи водорода с хромофором эффекты микроскопической сверхтекучести могут проявиться здесь гораздо позже. Так, теоретические оценки для $(\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ [54] дают величину n , начиная с которой момент инерции кластера перестает монотонно увеличиваться, составляющую порядка 13.

Случай $(\text{H}_2)_n\text{-CO}_2$, $-\text{CO}$. Вращения с проскальзыванием (дефицитом момента инерции) молекулярного водорода были впервые обнаружены по ИК-спектрам в кластерах $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}_2$ с $n = 2-18$ [55]. Хотя рост вращательной константы проявился в них и не столь явно, как в гелиевых кластерах с тем же хромофором CO_2 , данный факт позволил авторам сделать вывод о наступлении молекулярной сверхтекучести в кластерах параводорода при $n > 8$. Максимального значения вращательная константа достигала при $n = 12$. Затем (при больших n) наблюдался ее обратный ход в сторону классической зависимости. Это объяснялось эффектами локализации молекул $p\text{H}_2$ в кластере из-за их достаточно сильного взаимодействия с хромофором.

Из исследования $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}_2$ стало ясно, что более явно эффект вращения с дефицитом момента инерции должен проявиться в кластерах с хромофором, который взаимодействует с водородом не так сильно. Молекула CO с энергией связи с H_2 всего 35 К оказалась привлекательным кандидатом на эту роль (для сравнения энергия связи $\text{H}_2\text{-OCS}$ составляет 110 К). Из спектров бинарного комплекса $(p\text{H}_2)_1\text{-CO}$ [56–58] следует, что мономеры вращаются в нем почти свободно. Это происходит благодаря малой угловой анизотропии их слабого взаимодействия. Дополнительным аргументом в пользу выбора молекулы CO стало исследование гелиевых кластеров $\text{He}_n\text{-CO}$. Оно продемонстрировало, что поворот зависимости вращательной константы происходит при меньшем размере кластера ($n = 3$) [35] по сравнению с более тяжелыми молекулами. Однако хотя ИК-спектры кластеров $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$ с $n \leq 14$ [59] были зарегистрированы даже ранее, чем упомянутые выше спектры водородных кластеров с CO_2 , разделить эффекты изменения момента инерции кластера и сдвига частоты колебания CO не удалось. Из-за большой вращательной константы CO заселенным оказывался только самый нижний уровень, $J = 0$, и наблюдались в основном лишь переходы $R(0)$. Данная ситуация весьма похожа на ситуацию с кластерами $\text{He}_n\text{-CO}$. При этом в случае $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$ также наблюдались переходы как a - ($\Delta K = 0$) так и b - ($\Delta K = 1$) типов.

Прямое наблюдение в микроволновом диапазоне вращательных переходов a -типа в кластерах $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$ ($n = 2\text{--}8$) было осуществлено совсем недавно [60]. Вращательные переходы b -типа непосредственно не измерялись. Однако они могли быть рассчитаны из ИК-данных с учетом сдвига частоты колебания CO. Расчет показал схожую кластерам $(\text{He})_n\text{-CO}$ линейную зависимость в области измеренных значений n . На рис. 5а представлены зависимости вращательных констант кластера $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$ от его размера, полученные на основе исследования переходов a - и b -типа с учетом эффективной усредненной константы (отмеченной на рисунке как “experiment”). Видно, что поворот зависимости вращательной константы происходит при $n = 6$. Кроме того, B_{eff} оказывается много больше, чем величины, предсказанные классической моделью, что указывает на значительное отделение плотности $p\text{H}_2$ от вращения кластера. В то же время наблюдается хорошее совпадение с результатами вычисления методами Монте-Карло интегрирования по траекториям с учетом представлений двухжидкостной модели. (Речь о применении последней к малым кластерам пойдет ниже.)

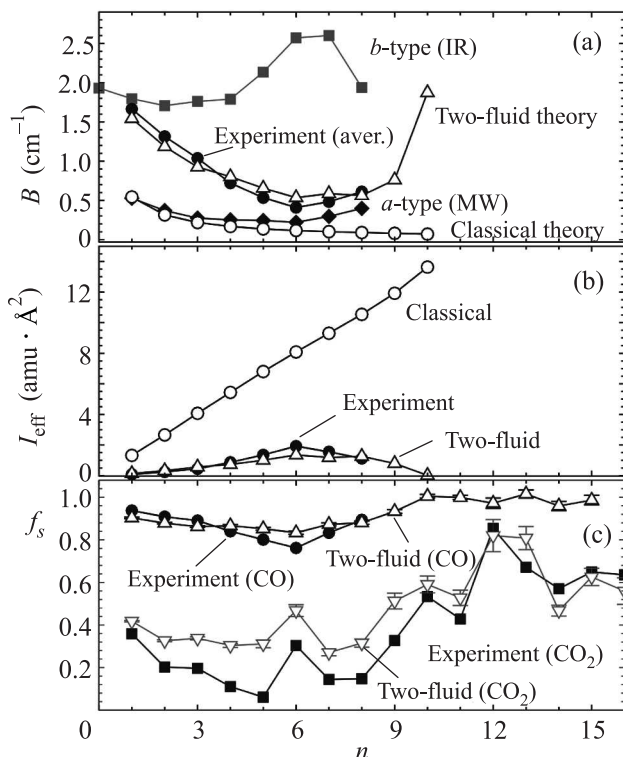


Рис. 5. (а) – Зависимость вращательных констант B кластеров $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$ от их размера. (б) – Моменты инерции $(p\text{H}_2)_n$. (с) – Доля сверхтекучей компоненты $(p\text{H}_2)_n$ в кластерах с CO и CO_2 . Воспроизведено из работы [60]

5. Интерпретация результатов на основе двухжидкостной модели. Как уже упоминалось ранее, наблюдаемые в малых кластерах гелия и водорода вращения с дефицитом момента инерции напоминают известный эксперимент Андроникашвили, где плотность сверхтекучей компоненты гелия определялась по уменьшению момента инерции стопки дисков, колеблющейся вместе с окружающей жидкостью. Эта аналогия не осталась незамеченной [2]. Для описания наблюдаемой вращательной динамики в терминах сверхтекучести в работе [61] квантовым методом Монте-Карло интегрирования по траекториям была рассчитана доля сверхтекучей компоненты ρ_s для $\text{He}_n\text{-CO}_2$. По сути, в ней использовалось приближение макроскопической двухжидкостной модели сверхтекучего гелия, которая подразумевает, что полная плотность жидкости является суммой нормальной и сверхтекучей компонент: $\rho = \rho_s + \rho_n$. При этом изменение вращательной константы объясняется увлечением нормальной компоненты гелия вращающейся молекулой. Соответственно вводятся сверхтекучая фракция $f_s = \rho_s/\rho$ и нормальная фракция $f_n = \rho_n/\rho$, определяемая как отношение эффективного момента инерции гелиевого клас-

тера к “классическому” $f_n = I_{\text{eff}}/I_{\text{cl}}$. Так как кластер анизотропен, отдельно рассчитываются плотности сверхтекучих кольцевых токов, параллельных ($\rho_{s\parallel}$) и перпендикулярных ($\rho_{s\perp}$) оси молекулы. Согласно работе [61] в случае $\text{He}_n\text{-CO}_2$ эффект сверхтекучести начинает проявляться даже не с шести (как можно полагать, основываясь на начале роста вращательной константы), а с пяти атомов гелия, поскольку сверхтекучим оказывается уже заполненное экваториальное кольцо.

Аналогичные расчеты водородных кластеров $(p\text{H}_2)_n\text{-OCS}$ [54] показывают, что $\rho_{s\parallel}$ отлично от нуля при $n > 9$, а $\rho_{s\perp}$ – при $n > 13$, т.е. при больших значениях n , чем наблюдавшиеся экспериментально для свободных кластеров [49, 52], но уже в диапазоне значений n для кластеров, полученных в гелиевых нанокляпях [47].

В работе [62] при анализе результатов, полученных для кластеров $\text{He}_n\text{-N}_2\text{O}$, было предложено определять сверхтекучую фракцию f_s из экспериментально наблюдаемых величин. Согласно этому подходу экспериментально полученная вращательная константа определяет полный эффективный момент инерции системы $B^{\text{exp}} = \frac{\hbar^2}{(2I_{\text{eff, total}}^{\text{exp}})}$ (точнее, его компоненту I_{\perp} в направлении оси, перпендикулярной оси молекулы). Эффективный момент инерции гелиевого кластера находится путем вычитания момента инерции свободной молекулы: $I_{\text{eff, He}}^{\text{exp}} = I_{\text{eff, total}}^{\text{exp}} - I_{\text{mol}}$. Далее доля сверхтекучей компоненты может быть получена с помощью выражения $I_{\text{eff, He}}^{\text{exp}} = I_{\text{cl}}(1 - f_s)$, если вычислен “классический” момент инерции гелиевого кластера I_{cl} . Экспериментально определенная сверхтекучая фракция в $\text{He}_n\text{-N}_2\text{O}$ [62] начинает выходить на насыщение 0.8 при $n = 10$, когда молекула уже заметно покрыта гелием. Затем она снова начинает расти, когда происходит заполнение первой оболочки сольвата.

Наличие двух типов вращений в кластерах гелия и водорода с молекулой CO отличает их от других изученных систем. Это потребовало от авторов работы [60] модификации подхода к определению экспериментальной величины сверхтекучей компоненты в кластерах $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}$. Учитывался усредненный вклад в момент инерции переходов как a -, так и b -типа согласно их спектральным интенсивностям, рассчитанным в работе [59]. На рис. 5б приведен момент инерции водородной плотности $(p\text{H}_2)_n$, определенный как $I_{\text{eff, pH}_2}^{\text{exp}} = I_{\text{eff, total}}^{\text{exp}} - I_{\text{CO}}$, и проведено его сравнение с теоретическими вычислениями и классической моделью. Эксперимент и теория очень хорошо совпадают и заметно отлича-

ются от классической монотонной зависимости. На рис. 5с представлена доля сверхтекучей компоненты. Теоретическая зависимость расширена в сторону больших n по сравнению с экспериментом. Видно, что при $n > 10$ сверхтекучая фракция по отношению к вращению CO составляет почти 1. Это означает, что эффективный момент инерции кластера равен моменту инерции молекулы CO, а эффективный момент инерции $(p\text{H}_2)_n$ равняется нулю. Такое поведение заметно отличается от поведения кластеров с другими и более тяжелыми молекулами. Для сравнения на рис. 5с приведены результаты для $(p\text{H}_2)_n\text{-CO}_2$ из работы [55], упомянутые ранее.

6. Заключение. Итак, из результатов рассмотренных здесь работ можно сделать вывод о том, что по своим свойствам гелий или водород в кластере напоминают квантовую жидкость, в которой отсутствуют приводящие к релаксации одночастичные возбуждения. В противном случае наблюдалось бы дополнительное уширение спектральных линий. В то же время нескольких десятков атомов явно недостаточно для образования квазинепрерывного спектра элементарных возбуждений бозонного типа и отсутствие релаксации скорее связано с дискретным спектром возбуждений малого кластера. Поэтому о наблюдаемых явлениях можно рассуждать в терминах “микроскопической сверхтекучести”, все-таки существенно отличающейся от классического случая. Проявление “микроскопической сверхтекучести” может начинаться уже с нескольких атомов гелия или молекул параводорода в зависимости от силы и анизотропии их взаимодействия с хромофором, по которому регистрируется отклонение наблюдаемого момента инерции кластера от классического значения.

По-видимому, однозначный ответ на вопрос о том, сколько нужно атомов гелия, чтобы возникла сверхтекучесть, отсутствует. Связанные с ней особенности различных физических свойств проявляются при разном числе атомов. Так, квантовые вихри наблюдались в гелиевых нанокляпях, содержащих более 10^9 атомов [10], для формирования квазинепрерывного спектра элементарных возбуждений согласно оценкам необходимо порядка 100 атомов, а для неклассического вращения (с дефицитом момента инерции) молекулы-хромофора в кластере достаточно четырех [35, 37]. Возникает другой любопытный вопрос: не могут ли аналогичные неклассические вращения молекулы-хромофора существовать и в фермионных кластерах, пока те настолько малы, что отсутствуют препятствующие сверхтекучести возбуждения типа частица-дырка? Для ответа на него

необходимы дальнейшие исследования вращательных спектров молекул в кластерах ${}^3\text{He}_n$ и $(\text{HD})_n$.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку РФФИ (гранты # 12-03-00985 и 12-02-91337) и ННИО (грант SU 579/1).

1. A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **71**, S318 (1999).
2. S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, Science **279**, 2083 (1998).
3. V. S. Babichenko and Yu. Kagan, Phys. Rev. Lett. **83**, 3458 (1999).
4. J. P. Toennies and A. F. Vilesov, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 2622 (2004).
5. C. Callegari, W. Jäger, and F. Stienkemeier, *Helium Nanodroplets*, in *Nanoparticles and Quantum Dots*, Handbook of Nanophysics (ed. by K. D. Sattler), CRC Press, Taylor & Francis, 2011.
6. F. Stinkemeier and K. K. Lehmann, J. Phys. B **39**, 127 (2006).
7. Б. С. Думеш, Л. А. Сурин, УФН **176**, 1137 (2006).
8. K. von Haefen and M. Havenith, *He droplets: A fluid with unusual properties*, in *Electronic Excitations in Liquefied Rare Gases* (ed. by W. F. Schmidt and E. Illenberger), American Scientific Publishers, 2005.
9. Г. Н. Макаров, УФН **174**, 225 (2004).
10. L. F. Gomez, E. Loginov, and A. F. Vilesov, Phys. Rev. Lett. **108**, 155302 (2012).
11. Э. Л. Андроникашвили, ЖЭТФ **16**, 780 (1946); **18**, 424 (1948).
12. M. D. Brookes, C. Xia, J. Tang et al., Spectrochim. Acta A **60**, 3235 (2004).
13. Y. Xu and W. Jäger, J. Chem. Phys. **106**, 7968 (1997).
14. L. A. Surin, B. S. Dumesh, F. Lewen et al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 2535 (2001).
15. V. Markov, Y. Xu, and W. Jäger, Rev. Sci. Instrum. **69**, 4061 (1998).
16. L. A. Surin, D. N. Fourzиков, F. Lewen et al., J. Mol. Spectrosc. **222**, 93 (2003).
17. J. Tang, Y. Xu, A. R. W. McKellar, and W. Jäger, Science **297**, 2030 (2002).
18. A. R. W. McKellar, Y. Xu, and W. Jäger, J. Phys. Chem. A **111**, 7329 (2007).
19. A. R. W. McKellar, Y. Xu, and W. Jäger, Phys. Rev. Lett. **97**, 183401 (2006).
20. F. Paesani, A. Viel, F. A. Gianturco, and K. B. Whaley, Phys. Rev. Lett. **90**, 073401 (2003).
21. S. Moroni, A. Sarsa, S. Fantoni et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 143401 (2003).
22. Y. Xu, W. Jäger, J. Tang, and A. R. W. McKellar, Phys. Rev. Lett. **91**, 163401 (2003).
23. J. Tang, A. R. W. McKellar, F. Mezzacapo, and S. Moroni, Phys. Rev. Lett. **92**, 145503 (2004).
24. W. Topic, W. Jäger, N. Blinov et al., J. Chem. Phys. **125**, 144310 (2006).
25. K. Szalewicz, Int. Rev. Phys. Chem. **27**, 273 (2008).
26. A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **127**, 044315 (2007).
27. A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **128**, 044308 (2008).
28. A. R. W. McKellar, Y. Xu, W. Jäger, and C. Bissonnette, J. Chem. Phys. **110**, 10766 (1999).
29. L. A. Surin, D. A. Roth, I. Pak et al., J. Chem. Phys. **112**, 4064 (2000); **112**, 9190(E) (2000).
30. А. В. Потопов, Л. А. Сурин, В. А. Панфилов, Б. С. Думеш, Опт. и спектр. **106**, 215 (2009).
31. K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka et al., J. Chem. Phys. **117**, 7041 (2002).
32. J. Tang and A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **119**, 754 (2003).
33. A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **121**, 6868 (2004).
34. A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **125**, 164328 (2006).
35. L. A. Surin, A. V. Potapov, B. S. Dumesh et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 233401 (2008).
36. P. L. Raston, Y. Xu, W. Jäger et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 8260 (2010).
37. S. P. Dempster, O. Sukhorukov, Q.-Y. Lei, and W. Jäger, J. Chem. Phys. **137**, 174303 (2012).
38. K. von Haefen, S. Rudolph, I. Simanovski et al., Phys. Rev. B **73**, 054502 (2006).
39. T. Skrbić, S. Moroni, and S. Baroni, J. Phys. Chem. A **111**, 7640 (2007).
40. А. В. Потопов, В. А. Панфилов, Л. А. Сурин, Б. С. Думеш, ЖЭТФ **138**, 874 (2010).
41. A. G. Suárez, J. A. Ramilowski, R. M. Benito, and D. Farrelly, Chem. Phys. Lett. **502**, 14 (2011).
42. В. Л. Гинзбург, А. А. Собянин, Письма в ЖЭТФ **15**, 343 (1972).
43. P. Sindzingre, D. M. Ceperley, and M. L. Klein, Phys. Rev. Lett. **67**, 1871 (1991).
44. S. M. Apenko, Phys. Rev. B **60**, 3052 (1999).
45. G. Tejeda, J. M. Fernandez, S. Montero et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 223401 (2004).
46. K. Kuyanov-Prozument and A. F. Vilesov, Phys. Rev. Lett. **101**, 205301 (2008).
47. S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, Science **289**, 1532 (2000).
48. S. Grebenev, E. Lugovoi, B. G. Sartakov et al., Faraday Discuss. **118**, 19 (2001).
49. J. Tang and A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **121**, 3087 (2004).
50. S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, J. Chem. Phys. **132**, 064501 (2010).
51. D. T. Moore and R. E. Miller, J. Chem. Phys. **119**, 4713 (2003).
52. J. M. Michaud and W. Jäger, J. Chem. Phys. **129**, 144311 (2008).

53. J. Tang and A.R.W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **123**, 114314 (2005).
54. F. Paesani, R. E. Zillich, Y. Kwon, and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **122**, 181106 (2005).
55. H. Li, R. J. Le Roy, P.-N. Roy, and A. R. W. McKellar, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133401 (2010).
56. A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **108**, 1811 (1998).
57. I. Pak, L. A. Surin, B. S. Dumesh et al., *Chem. Phys. Lett.* **304**, 145 (1999).
58. A. V. Potapov, L. A. Surin, V. A. Panfilov et al., *Astrophys. J.* **703**, 2108 (2009).
59. M. Botti, S. De Palo, and A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **122**, 094314 (2005).
60. P. L. Raston, W. Jäger, H. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 253402 (2012).
61. F. Paesani, Y. Kwon, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 153401 (2005).
62. Y. Xu, N. Blinov, W. Jäger, and P.-N. Roy, *J. Chem. Phys.* **124**, 081101 (2006).