

Определение состава и содержания импульсных кластерных пучков по времяпролетным масс-спектрам кластерных фрагментов

В. М. Апатин⁺, В. Н. Лохман⁺, Г. Н. Макаров⁺¹⁾, А. Л. Малиновский⁺, А. Н. Петин^{+*}, Д. Г. Пойдашев⁺,
Е. А. Рябов⁺

⁺Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

^{*}Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 августа 2016 г.

Предложен метод и приведены результаты определения состава и содержания нейтральных импульсных кластерных пучков по ионным сигналам кластерных фрагментов, отражающим времяпролетные спектры кластеров в этих пучках. На примере пучков разного размера смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $1 \leq m \leq 4$ и $0 \leq n \leq 9$ – число молекул и атомов в кластерах, соответственно) показано, что с помощью предложенного метода можно определять состав и содержание нейтральных ван-дер-ваальсовых молекулярных и атомно-молекулярных кластеров в пучках.

DOI: 10.7868/S0370274X16180120

1. Введение. Кластерные пучки [1–5] широко используются в научных исследованиях для изучения свойств как самих кластеров, так и большого числа физико-химических процессов с их участием, включая их фрагментацию лазерным излучением или при столкновении с поверхностью, процессов адсорбции и десорбции и других элементарных процессов на поверхности, а также для нанесения микро- и наноструктур, получения тонких пленок и новых материалов [1–14]. В последнее время активно исследуются внутрикластерные физико-химические процессы в молекулярных ван-дер-ваальсовых кластерах, их фрагментация при резонансном возбуждении интенсивными ИК лазерными импульсами входящих в состав кластеров молекул [10, 15–24], а также селективные процессы с участием кластерных и молекулярных пучков [25–28].

Во всех методах получения кластеров, в том числе в газодинамических струях, генерируется распределение кластеров по размерам [1–5]. Это обусловлено тем, что процесс образования кластеров имеет статистический характер. Полученное распределение является лог-нормальным [1, 29–31], гауссовым в системе координат с логарифмической осью абсцисс. Полуширина асимметричного распределения примерно равна среднему размеру кластеров. В экспериментах по исследованию свойств кластеров и процессов с их участием желательнее знать состав и содержание кластерных пучков. Знание состава и

содержания кластерных пучков необходимо также в случае выделения кластеров определенного размера из пучка и в случае контролируемого управления составом кластерных пучков. В то же время определение состава и содержания кластерных пучков представляет собой довольно сложную проблему.

Детектирование кластерных пучков чаще всего производится с помощью масс-спектрометров. Однако селективный по размерам процесс детектирования кластеров методом ионизации и последующего разделения их по массам в масс-спектрометре практически невозможен или очень затруднен из-за процесса фрагментации [32]. Сильная фрагментация при ионизации в масс-спектрометре особенно характерна для систем с ван-дер-ваальсовой, водородной и ионной связью, в которых потенциалы взаимодействия для нейтральных и ионизованных частиц значительно смещены друг относительно друга. В результате при ионизации заселяются высоковозбужденные колебательные состояния, которые и приводят к указанной выше фрагментации (испарению) кластеров [5]. Поэтому разработка методов для определения состава и содержания кластерных пучков представляется весьма актуальной и важной задачей.

Предложенный нами метод определения состава нейтральных импульсных молекулярных кластерных пучков основан на анализе ионных сигналов кластерных фрагментов, которые отражают времяпролетные спектры (ВПС) кластеров в пучках. Указанные ионные сигналы формируются по мере пролета пучка через область ионизации квадруполь-

¹⁾e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ного масс-спектрометра (КМС) из ионных продуктов, получающихся в результате фрагментации кластеров разного размера при их ионизации в масс-спектрометре. Эти ионные продукты дают вклад в продукт, на который настроен масс-фильтр КМС. Возможности метода продемонстрированы на примере кластерных пучков, содержащих разного размера и состава смешанные кластеры $(SF_6)_m Ar_n$ (где $1 \leq m \leq 4, 0 \leq n \leq 9$). Установлено, что резонансное возбуждение молекул и кластеров в пучке непрерывным излучением CO_2 -лазера позволяет существенно увеличить чувствительность предложенного метода определения состава и содержания кластерных пучков.

2. Эксперимент и метод. Установка (рис. 1) включает импульсный источник молекулярного

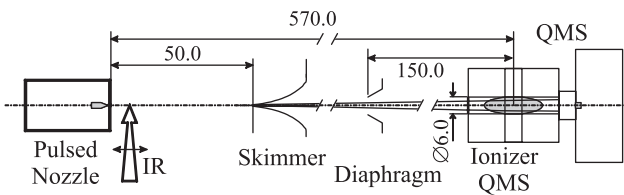


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Расстояния от сопла до входного отверстия скиммера, диафрагмы и ионизатора масс-спектрометра показаны в миллиметрах. Овалом в ионизаторе показана область ионизации

(кластерного) пучка (с диаметром отверстия 0.16 мм), квадрупольный масс-спектрометр, три вакуумные камеры с отдельной откачкой турбомолекулярными насосами – камеру источника молекулярного/кластерного пучка, откачиваемую до давления $\leq 10^{-5}$ торр, реакционную камеру и камеру квадрупольного масс-спектрометра, которая откачивается до давления $(2-3) \cdot 10^{-7}$ торр. Камера источника пучка отделялась от реакционной камеры скиммером (типа “Beam Dynamics”, Model 1, диаметр отверстия $D_S = 0.49$ мм), который располагался на расстоянии 50 мм от сопла. Камера масс-спектрометра отделялась от реакционной камеры диафрагмой диаметром 6 мм. Расстояние от выхода сопла до ионизатора масс-спектрометра составляло 570 мм. В установку входят также перестраиваемый по частоте CO_2 лазер непрерывного действия, система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных. Масс-спектрометр мог работать в двух режимах – режиме измерения обзорного спектра образующихся ионных осколков в заданный момент времени, а также во времяпролетном режиме, когда КМС настраивался

на определенную массу и измерялась эволюция ионного сигнала во времени по мере прилета частиц в ионизационную камеру КМС.

Исследуемые кластеры генерировались при газодинамическом расширении смеси газов $SF_6 + Ar$ на выходе из импульсного сопла. Длительность импульса открывания сопла составляла 300 мкс. Чтобы получить кластеры разного состава и размера, нами использовались смеси газов $SF_6 + Ar$ с разным соотношением давлений SF_6/Ar над соплом – 1/20, 1/80 и 1/200 – и при разном суммарном давлении. Экспериментально было установлено (см. результаты, приведенные ниже), что при использовании слабо разбавленной смеси SF_6/Ar в основном генерировались однородные молекулярные кластеры $(SF_6)_m$ и смешанные кластеры $(SF_6)_m Ar_n$ с небольшим числом атомов аргона. В случае же использования сильно разбавленной смеси SF_6/Ar генерировались смешанные кластеры $(SF_6)_m Ar_n$ с одной–двумя молекулами SF_6 и большим числом атомов аргона, а также кластеры аргона. Таким образом, с увеличением парциального давления газа-носителя Ar в исходной смеси генерировались кластеры с меньшим числом молекул и большим числом атомов газа-носителя. Размер формирующихся кластеров в пучке зависел от суммарного давления газа над соплом и увеличивался с увеличением давления.

Предложенный нами метод определения состава и содержания нейтральных кластерных пучков основан на анализе ионных сигналов, отражающих времяпролетные спектры кластеров в пучках. Время пролета нейтрального кластера массой M в пучке от источника до детектора составляло L/U_M , а время появления сигнала можно представить в виде

$$\tau_M = L/U_M + t_{NZ} + t_{MS}, \quad (1)$$

где L – расстояние от сопла до ионизатора масс-спектрометра, U_M – скорость кластеров массы M в пучке, а $(t_{NZ} + t_{MS})$ – задержка, связанная с работами импульсного сопла и КМС, соответственно. Из-за довольно большого расстояния от сопла до ионизатора масс-спектрометра ($L = 570$ мм) и небольших величин t_{NZ} (около 150 мкс) и t_{MS} (около 20 мкс), в приведенном выше соотношении (1) основной вклад дает первый член, т.е. время пролета нейтральных частиц определенного размера от сопла до ионизатора КМС (1.3–3.0 мс). Очевидно, из экспериментально полученных значений τ_M можно получить величины соответствующих скоростей $U_M = L/(\tau_M - t_{NZ} - t_{MS})$.

При соответствующем выборе экспериментальных условий (длины пролета L , массы M частиц,

временного разрешения масс-спектрометра и т.д.) во времяпролетном спектре появляется структура (см. ниже раздел 3), связанная с разным временем прилета частиц, дающих вклад в измеряемый ионный сигнал. В спектре проявляется дискретный набор значений времени прилета τ_M и соответствующий им набор скоростей U_M . В данной работе показано, как этот набор скоростей можно сопоставить с дискретным набором масс кластеров разного размера и определить состав частиц исходного кластерного пучка.

3. Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведен характерный масс-спектр кластерного пучка

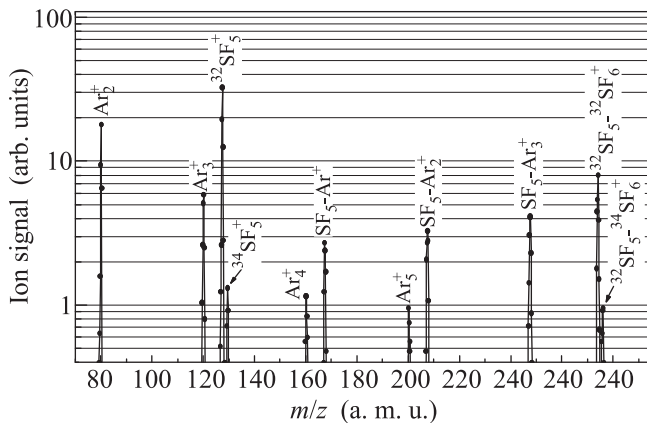


Рис. 2. Характерный масс-спектр кластерного пучка, полученный при использовании смеси $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ при соотношении давлений 1/200

ка, полученный при использовании смеси $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ при соотношении давлений 1/200. В масс-спектре отчетливо наблюдаются осколочные ионы Ar_2^+ , Ar_3^+ кластеров аргона, а также ряда других продуктов, которые указывают на наличие в пучке кластеров смешанного типа $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. В частности, наблюдаются осколочные ионы SF_5Ar_2^+ , SF_5Ar_3^+ и другие. Наиболее интенсивным является пик SF_5^+ . Вклад в этот пик дают как осколки ионизации кластеров, так и ионизация имеющихся в пучке некластеризованных мономеров SF_6 .

Отметим наличие в масс-спектре пика с массовым числом $m/z = 273$, соответствующего ионному осколку $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ ($m/z = 273$), который образуется при ионизации димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$. Вместе с тем, вклад в эту массу дают и осколки более крупных кластеров типа $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ со значением $m > 2$. Однако напрямую эти кластеры мы регистрировать не могли из-за ограниченного диапазона регистрируемых масс ($m/z \leq 300$) используемого КМС. Кроме того, следует отметить, что даже с помощью масс-спектрометра с большим диапазоном детектируемых

масс точно определить состав исходного кластерного пучка невозможно, поскольку, как было отмечено выше, большие кластеры в процессе детектирования распадаются на фрагменты при ионизации электронным пучком в масс-спектрометре. В результате этого распределение формирующихся фрагментов не отражает истинное распределение нейтральных кластеров в пучке. Предложенный нами метод позволяет в указанном выше диапазоне размера кластеров определить состав кластерного пучка и оценить относительное содержание соответствующих нейтральных кластеров в пучке.

На рис. 3 (кривая 1) приведен времяпролетный спектр кластерного ионного фрагмента $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$,

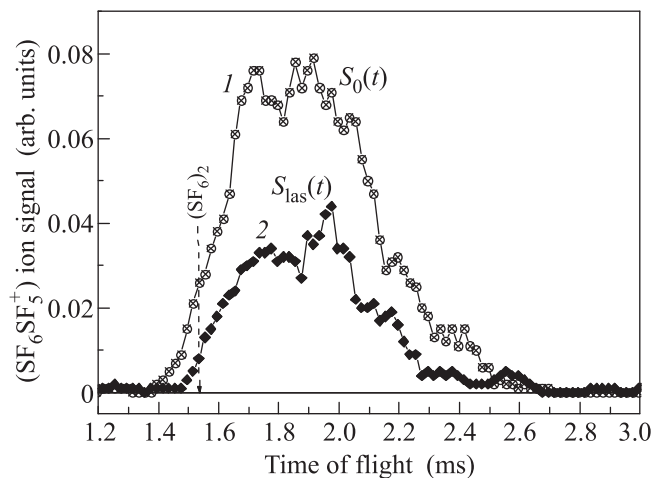


Рис. 3. Времяпролетный спектр осколочного иона $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$. Кривые 1, 2 – спектры без облучения и после облучения пучка излучением CO_2 лазера соответственно. $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; давление над соплом $p_0 = 1.83$ атм. Линия CO_2 лазера – $10\text{P}(32)$, диаметр лазерного пучка ≈ 0.4 мм, интегральная плотность потока энергии излучения, прошедшая через частицы в зоне облучения $\Phi_{\text{IR}} \approx 1.8$ МДж/см²

полученный при детектировании кластерного пучка, генерируемого при расширении смеси $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$ при суммарном давлении газа над соплом $p_0 = 1.83$ атм. Видно, что времяпролетный спектр заметно структурирован. Анализ показал (см. ниже), что эта структура связана с тем, что времяпролетный спектр данного ионного фрагмента представляет собой комбинацию времяпролетных спектров всех нейтральных кластеров состава $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $m \geq 2$, $n \geq 0$) в пучке, которые при ионизации в масс-спектрометре дают такой фрагмент. Вертикальной пунктирной линией на рис. 3 указано место, где основной вклад в ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ дает чистый димер $(\text{SF}_6)_2$.

Контраст наблюдаемой структуры, а следовательно, и чувствительность рассматриваемого метода значительно возрастают, если воздействовать на формирующийся кластерный пучок резонансным ИК излучением непрерывного CO₂-лазера и представить полученные данные в виде разностного времяпролетного спектра

$$S_{\text{diff}}(t) = S_0(t) - S_L(t). \quad (2)$$

Здесь $S_0(t)$ – времяпролетный спектр ионного фрагмента $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ без лазерного возбуждения пучка, $S_L(t)$ – времяпролетный спектр этого фрагмента при лазерном возбуждении пучка. При воздействии на пучок непрерывным лазерным излучением достаточной интенсивности происходит уменьшение ионного сигнала $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$, а также некоторое перераспределение структуры во времяпролетном спектре из-за изменения состава и содержания кластерного пучка. Состав и содержание пучка изменяются при облучении лазером либо из-за диссоциации резонансно возбуждаемых кластеров (при облучении пучка вдали от сопла, где процесс формирования кластеров уже завершен), либо из-за подавления кластеризации в результате резонансного возбуждения молекул $^{32}\text{SF}_6$ (при облучении пучка вблизи выхода из сопла, где происходит формирование кластеров) [28, 33].

В эксперименте лазерный пучок проходил на расстоянии 1.45 мм от сопла, где по нашим данным кластеризация молекул SF₆ уже в значительной мере произошла. Облучение частиц производилось на линии 10P(32) лазера, частота которой была в резонансе со спектром поглощения кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ и $(^{32}\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ [33]. Результат облучения приведен на рис. 3 (кривая 2). Видно, что из-за частичной селективной диссоциации указанных выше кластеров облучение приводит к уменьшению амплитуды сигнала и некоторому изменению его формы. Последнее обстоятельство свидетельствует об изменении состава кластерного пучка – по-видимому, кластеры другого типа практически не взаимодействуют с излучением.

Разностный спектр $S_{\text{diff}}(t)$, полученный на основе данных рис. 3, приведен на рис. 4 (кривая 2). Там же для сравнения приведен исходный времяпролетный спектр необлученных частиц (кривая 1). Видно, что в разностном спектре отчетливо проявляется пик от димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$ (самый “ранний” пик) и последовательные пики от смешанных кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$ с $n = 1-5$, которые хорошо приближаются набором соответствующих гауссовых пиков (сплошные линии 3 на рис. 4). Таким образом, приведенные данные наглядно демонстрируют возможность опреде-

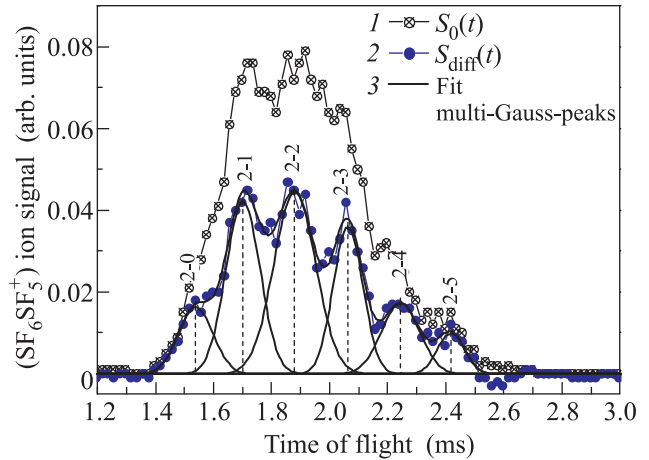


Рис. 4. (Цветной онлайн) Разностный времяпролетный спектр осколочного иона $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 2 – сплошные кружки). Кривая 1 – времяпролетный спектр этого же иона без лазерного облучения пучка. Сплошные кривые 3 – массовые пики в гауссовом приближении. Цифрами 2– n обозначено положение пиков по ионному сигналу $(^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+)$ для кластеров вида $(^{32}\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$. $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; давление над соплом $p_0 = 1.83$ атм. Линия CO₂ лазера – 10P(32), диаметр лазерного пучка ≈ 0.4 мм, интегральная плотность потока энергии излучения, прошедшая через частицы в зоне облучения $\Phi_{\text{IR}} \approx 1.8$ мДж/см²

ления предлагаемым методом состава кластеров с участием молекул SF₆, которые при большом разбавлении ($\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$) состоят в основном из частиц вида $(^{32}\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$ (где $0 \leq n \leq 5$). Имеется также небольшая примесь кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_3$ и $(^{32}\text{SF}_6)_3\text{Ar}$ (см. рис. 5). Приведенные данные дают также качественное представление об относительном содержании этих частиц. В принципе, зная зависимость сечения ионизации от размера кластеров и аппаратную функцию КМС, можно определить и количественное значение содержания найденных частиц.

Приведенные на рис. 4 данные позволяют установить связь между скоростью движения U_M и массой M соответствующих кластеров. Полученная экспериментальная зависимость U_M от массы M приведена на рис. 5. В области кластеризации, где происходит образование и рост кластеров, их движение, по сути, является движением частиц с переменной массой. Существует хорошо известное выражение для скорости движения тела U_M с переменной массой в зависимости от ее текущего значения M (так называемая формула Циолковского):

$$U_M = U_0 + U_{\text{rel}} \ln \frac{M_0}{M}, \quad (3)$$

где U_0 и M_0 – начальные значения скорости и массы, а U_{rel} – относительная скорость частиц. Рассчитан-

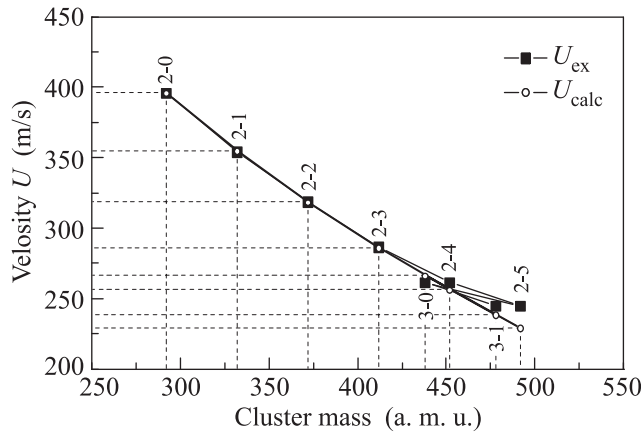


Рис. 5. Зависимость скорости направленного движения U частиц в пучке от размера (массы) генерируемых частиц $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $2 \leq m \leq 3$, $n \geq 0$). Экспериментальные точки – ■; сплошная линия – расчет по формуле (3). $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; давление над соплом $p_0 = 1.83$ атм. Линия CO_2 лазера – 10P(32), диаметр лазерного пучка ≈ 0.4 мм, интегральная плотность потока энергии излучения, прошедшая через частицы в зоне облучения $\Phi_{\text{IR}} \approx 1.8$ мДж/см²

ная по формуле (3) кривая с точками, соответствующими кластерам вида $(^{32}\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$, также приведена на рис. 5. При расчете в качестве M_0 и U_0 взяты масса димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$ и измеренное значение его скорости $U_0 = 396$ м/с. Наилучшее согласие с экспериментом получено при значении единственного подгоночного параметра $U_{\text{rel}} = 320$ м/с. Таким образом, формула (3) хорошо предсказывает значения скоростей кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$, полученные в процессе их образования, при движении в свободном пространстве. Отметим, что эта формула дает достаточно хорошее согласие с экспериментом и для кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_3$ и $(^{32}\text{SF}_6)_3\text{Ar}$ (см. соответствующие точки на рис. 5).

На рис. 6а, б показаны разностные времяпролетные спектры кластерного ионного фрагмента $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$, $S_{\text{diff}}(t)$, полученные при детектировании кластерных пучков, генерируемых при расширении, соответственно, смеси $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$ и смеси $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/20$ при суммарном давлении газа над соплом $p_0 = 2.0$ атм в обоих случаях. Облучение кластерных пучков производилось также на частоте 932.96 см⁻¹ (линия 10P(32) лазера). Видно, что спектры сильно структурированы. Наблюдаемая структура спектров позволяет достаточно надежно определить состав кластерных пучков. Сопоставление результатов, приведенных на рис. 4 и рис. 6а, б, показывает, что по мере уменьшения степени разбавления SF_6 в газе-носителе число молекул SF_6 в смешанном кластере растет. В частности, существенно увеличи-

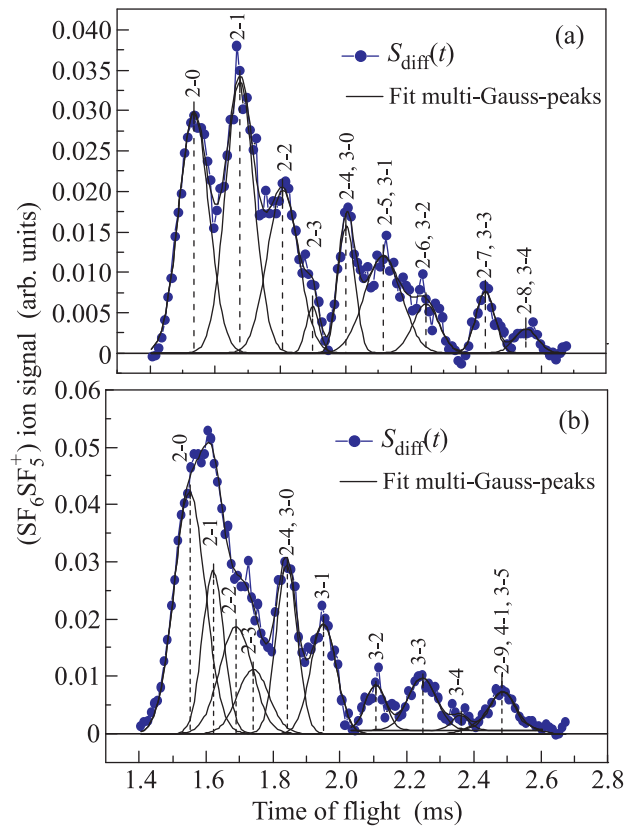


Рис. 6. (Цветной онлайн) Разностный времяпролетный спектр осколочного иона $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$. (а) – Смесь $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$, $p_0 = 2.0$ атм. (б) – Смесь $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/20$, $p_0 = 2.0$ атм. $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; давление над соплом $p_0 = 1.83$ атм. Линия CO_2 лазера – 10P(32), диаметр лазерного пучка ≈ 0.4 мм, интегральная плотность потока энергии излучения, прошедшая через частицы в зоне облучения $\Phi_{\text{IR}} \approx 1.8$ мДж/см²

вается доля тримеров и соответствующих смешанных кластеров вида $(\text{SF}_6)_3\text{Ar}_n$. Эти результаты показывают также, что за счет облучения пучка резонансным лазерным излучением можно изменять состав и содержание кластеров в нем.

Измерения состава и содержания кластеров в пучке нами производились также на основе анализа времяпролетного спектра ионного осколка $^{32}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ и ионного осколка $^{32}\text{SF}_5^+$. В ионный осколок $^{32}\text{SF}_5^+$ дают вклад некластеризованные молекулы $^{32}\text{SF}_6$ и все нейтральные кластеры типа $(^{32}\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ в пучке. Получены данные, аналогичные результатам, приведенным выше. Установлено, что по времяпролетным спектрам этих ионных фрагментов также можно определить состав и содержание кластерных пучков.

В контексте обсуждения полученных нами результатов отметим, что в работе [34] в эксперимен-

тах по дифракции кластеров аргона на пучке атомов гелия авторы наблюдали при некоторых углах рассеяния вклад во времяпролетный спектр иона Ar^+ от нейтральных кластеров аргона размерами в диапазоне $n = 2-4$. Предложенный нами метод позволяет определять состав и содержание кластерных пучков в довольно широком диапазоне размеров. Более того, метод применим для определения состава и содержания смешанных атомно-молекулярных кластерных пучков.

Заключение. В работе предложен новый метод определения состава и содержания импульсных кластерных пучков по ионным сигналам, отражающим времяпролетные спектры нейтральных кластеров в пучках. На примере нейтральных кластерных пучков $(^{32}\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (с размерами кластеров в диапазоне $1 \leq m \leq 4$, $1 \leq n \leq 9$) показано, что предложенный метод позволяет определять состав, а также относительное содержание кластеров в пучках. Метод применим даже в случае использования для детектирования кластерных пучков масс-спектрометров с относительно малым разрешением по массам ($R \leq 300$), как в нашем случае. Так, нами определялся состав нейтральных кластеров в пучках в диапазоне до $M \leq 650-700$ а.е.м. Указанным методом можно определять состав и содержание как однородных, так и смешанных кластеров в пучке. Это открывает новые возможности при исследовании свойств самих кластеров, а также при изучении процессов их взаимодействия с частицами или излучением, в частности, при изучении индуцированных лазером химических реакций в кластерах и селективных процессов взаимодействия лазерного излучения с кластерными и молекулярными пучками [25–28, 33].

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 15-02-04927, 16-02-00139.

1. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, N.Y. (2000).
2. *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford University Press, N.Y. (1988), v. 1.
3. *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford University Press, N.Y. (1992), v. 2.
4. *Clusters of Atoms and Molecules*, ed. by H. Haberland, Springer-Verlag, Heidelberg (1994), v. 1.
5. M. Kappes and S. Leutwyler, *Molecular Beams of Clusters*, in: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford University Press, N.Y. (1988), v. 1, p. 380.
6. Г. Н. Макаров, УФН **176**, 121 (2006).

7. U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
8. J. F. Winkel, C. A. Woodward, A. B. Jones, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **103**, 5177 (1995).
9. C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
10. J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gee, O. Sublemontier, and J. P. Visticot, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 215 (1997).
11. Г. Н. Макаров, УФН **178**, 337 (2008).
12. V. N. Popok, I. Barke, and E. E. V. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 347 (2011).
13. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al. (Collaboration), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
14. Г. Н. Макаров, УФН **180**, 185 (2010).
15. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
16. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **135**, 835 (2009).
17. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **139**, 5 (2011).
18. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, С. В. Чекалин, ЖЭТФ **142**, 644 (2012).
19. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
20. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н. Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, Письма в ЖЭТФ **97**, 800 (2013).
21. D. G. Poydashev, V. N. Likhman, O. V. Kompanets, S. V. Chekalin, and E. A. Ryabov, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11177 (2014).
22. V. M. Apatin, V. N. Likhman, G. N. Makarov, N. D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Laser Phys. Lett.* **12**, 016002 (2015).
23. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н. Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **147**, 218 (2015).
24. В. О. Компанец, В. Н. Лохман, Д. Г. Пойдашев, С. В. Чекалин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **149**, 723 (2016).
25. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **93**, 123 (2011).
26. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **97**, 82 (2013).
27. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **146**, 455 (2014).
28. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
29. M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191 (1995).
30. J. Harms, J. P. Toennies, and S. Dalfovo, *Phys. Rev. B* **58**, 3341 (1998).
31. Г. Н. Макаров, УФН **176**, 1155 (2006).
32. U. Buck, *J. Phys. Chem.* **92**, 1023 (1988).
33. J.-M. Philippoz, J.-M. Zellweger, H. van den Bergh, and R. Monot, *Surf. Sci.* **156**, 701 (1985).
34. U. Buck and H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **84**, 4854 (1986).