

02;12

# Абсолютные сечения прилипания электрона к молекулярным кластерам. I. Образование $(\text{CO}_2)_N^-$

© А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов

Институт теплофизики СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 28 января 2005 г.)

Рассмотрена методика измерения абсолютных сечений образования ионов в парных столкновениях электрона с кластерами в пересекающихся пучках. Получены зависимости сечения прилипания электрона  $\sigma^-$  к кластерам  $(\text{CO}_2)_N$  в области энергии электронов  $E = 0.1-50$  eV и среднего размера кластеров в пучке  $\bar{N} = 2-4000$  молекул. В частности, получено, что уже при  $\bar{N} > 200$  и  $E \leq 3$  eV сечение  $\sigma^- \geq 7 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>, т.е. более чем на порядок превышает максимальное сечение ионизации  $\text{CO}_2$  электронным ударом. Оказалось, что зависимости  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  имеют два широких континуума при  $E \leq 5.2$  и  $E \geq 6.9$  eV, которые хорошо коррелируют с известными флуктуациями возбуждения  $\text{CO}_2$  электронным ударом. Эти континуумы связаны с образованием, прежде всего, ионов  $(\text{CO}_2)_N^-$  в процессах термализации и сольватации электрона в кластерах. При  $E \rightarrow 0$  поляризонный захват налетающего электрона кластером приводит к резкому росту сечения  $\sigma^-(E)$ . На основании измеренных зависимостей  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  получены данные о вероятности термализации и сольватации электрона с энергией  $E \leq 0.8$  eV и скорости потери энергии электроном в кластере.

PACS: 13.60.Hb

## Введение

Кластер — это частица из ограниченного числа сконденсировавшихся молекул (атомов), обладающая резко выраженными размерными свойствами. Появление кластеров в естественных, лабораторных или технологических газовых средах в процессе объемной конденсации или при диспергировании конденсированного вещества может существенно изменить свойства этих сред. Например, взаимодействие кластеров с электроном и электромагнитным полем не только усиливает процессы, характерные для взаимодействия с отдельными молекулами (атомами), но и приводит к появлению новых каналов образования возбужденных и заряженных частиц [1–9] и механизмов излучения [10–16].

В данной работе методом пересекающихся пучков кластеров и электронов в вакууме исследовано прилипание электрона  $e^-$  к кластерам  $(\text{CO}_2)_N$  при изменении среднего размера кластеров  $\bar{N}$  в пучке от единиц до четырех тысяч молекул и энергии электронов в пучке  $E$  от 0.1 до 50 eV. Получены зависимости сечения  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  образования стабильных к автоотрыву электрона анионов. Обнаружена высокая эффективность кооперативного захвата, термализации и сольватации электрона в кластере  $(\text{CO}_2)_N$ .

## Методика

Исследования проведены методом пересекающихся пучков кластеров и электронов [6] на генераторе молекулярных пучков [17]. Пучок кластеров получали из осевой части струи конденсирующегося  $\text{CO}_2$  за звуко-

вым соплом [18]. Коллимация пучка на входе в ионный источник диафрагмой 3 mm обеспечивала сохранение профиля пучка. Электронный пучок формировался с помощью источника типа пушки Пирса с оксидным катодом косвенного накала и магнитной фокусировкой пучка [6], что обеспечивало постоянство области пересечения пучков при изменении энергии электронов. Регистрация ионов осуществлялась коллектором ионов типа цилиндра Фарадея.

Метод пересекающихся пучков, который успешно используется для определения сечений ионизации молекул,  $\sigma_0^+(E)$ , и прилипания к ним электронов,  $\sigma_0^-(E)$  (см., например, [19–22]), применительно к кластерам усложняется. Рассмотрим это подробнее. В общем случае изменение тока ионообразующих электронов  $di$  на единицу длины  $dx$  при прохождении через пучок кластеров описывается следующим выражением:

$$-di/i = \sum_{N=1}^{\infty} \rho_{\bar{N}}(N) \sigma^{+,-}(N) dx. \quad (1)$$

Здесь  $\rho_N(N)$  — плотность частиц (молекул —  $N = 1$  и кластеров —  $N > 1$ ) в пучке при определенном размере  $\bar{N}$  кластеров в пучке;  $\sigma^{+,-}$  — сечения образования положительно и отрицательно заряженных частиц в пучке. Очевидно, что

$$\sum_{N=1}^{\infty} \sigma^{+,-}(N) \rho_{\bar{N}}(N) = \langle \sigma^{+,-}(\bar{N}) \rangle \sum_{N=1}^{\infty} \rho_{\bar{N}}(N), \quad (2)$$

где  $\langle \sigma^{+,-}(\bar{N}) \rangle$  — среднее сечение образования ионов в пучке. Далее, учитывая, что полное изменение тока

электронов равно току образующихся ионов  $j^{+,-}$  и  $j^{+,-} \ll i$ , получим

$$j^{+,-} = il \langle \sigma^{+,-}(\bar{N}) \rangle \sum_{N=1}^{\infty} \rho_{\bar{N}}(N). \quad (3)$$

Здесь  $l$  — длина области взаимодействия пучков. Величину суммы в (3) легко выразить через интенсивность (плотность потока молекул) кластеризованного пучка  $J$ . Для интенсивности пучка с точностью до константы  $A$  имеем [18]

$$J = A \sum_{N=1}^{\infty} N v \rho_{\bar{N}}(N) = A v \bar{N} \sum_{N=1}^{\infty} \rho_{\bar{N}}(N), \quad (4)$$

где  $v \approx \text{const}$  — скорость движения частиц в пучке. Отметим, что на скорость кластеров в пучке влияют два противоположно действующих фактора: тепловыделение в струе вследствие конденсации увеличивает скорость, а более раннее „замораживание“ поступательной температуры кластеров с их ростом — уменьшает. В результате в исследуемом диапазоне  $\bar{N}$  скорость кластеров остается постоянной в пределах  $\pm 5\%$  [17,23,24]. Поделив (3) на (4), получим выражение для удельного сечения образования иона (в расчете на одну молекулу в кластере размером  $\bar{N}$ )

$$\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) = \langle \sigma^{+,-}(\bar{N}) \rangle / \bar{N} = (Av/li)(j^{+,-}/J). \quad (5)$$

При расширении газа в струе без конденсации (без образования кластеров) уравнение (5) определяет сечение образования ионов в пучке, состоящем только из молекул,

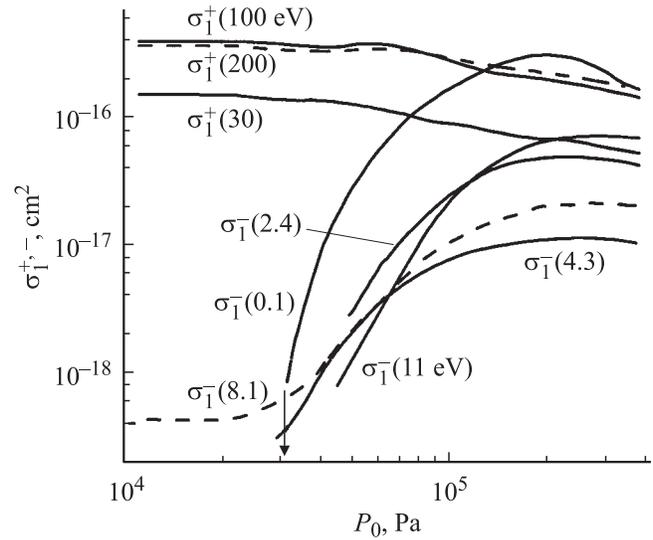
$$\sigma_0^{+,-} = (Av/li)(j_0^{+,-}/J_0), \quad (6)$$

где  $J_0$  — интенсивность мономолекулярного пучка,  $j_0^{+,-}$  — ток ионов. Из (5) и (6) следует

$$\sigma_1^{+,-} = \sigma_0^{+,-} (j^{+,-}/j_0^{+,-})(J_0/J). \quad (7)$$

При появлении в струе кластеров доля мономерной компоненты в пучке резко падает [18]. В этих условиях формула (7) определяет удельные сечения образования кластерных ионов. Поскольку сечения  $\sigma_0^{+,-}$  для молекулы  $\text{CO}_2$  известны [25,26], то для определения сечений  $\sigma_1^{+,-}(E, N)$  для кластеров  $(\text{CO}_2)_N$  по формуле (7) достаточны относительные измерения интенсивности пучка и токов образующихся ионов. Используемая нами методика измерения интенсивности кластеризованного пучка  $\text{CO}_2$  подробно описана в работе [27], токов электронов и ионов — в [6]. Измерения  $\sigma^{+,-}$  проводились при непрерывной записи параметров, входящих в (7). При этом погрешность измерения сечений по формуле (7) не превышала 5%.

На рис. 1 показаны результаты измерения  $\sigma_1^+$  и  $\sigma_1^-$ , полученные при изменении давления  $P_0$  газа в сопловом источнике для нескольких значений энергии электронов  $E$ . Значения  $E$  указаны у кривых  $\sigma_1^{+,-}(P_0)$ . Сечения



**Рис. 1.** Зависимости удельных сечений ионизации молекул  $\text{CO}_2$  и кластеров  $(\text{CO}_2)_N$   $\sigma_1^+$  и прилипания к ним электрона  $\sigma_1^-$  от давления газа в сопловом источнике молекулярного пучка  $P_0$ , полученные при разных значениях энергии электрона  $E$ .

ионизации были измерены в расширенном диапазоне энергий (до 200 eV). В этих экспериментах температура газа в источнике  $T_0 = 290$  K, диаметр звукового сопла  $d_* = 1$  mm. Значение  $P_0$ , при котором в струе началась развитая конденсация [18], т.е. начиналось увеличение  $\bar{N}$  с ростом  $P_0$ , отмечено на рис. 1 вертикальной стрелкой.

Зависимость  $\bar{N}(P_0)$  и функция распределения кластеров по размерам  $f(N)$  были определены с помощью метода задерживающего потенциала, который заключается в измерении кинетической энергии кластерных ионов при торможении в электрическом поле [28–30]. При  $v = \text{const}$  спектр кинетической энергии кластерных ионов эквивалентен спектру их размеров  $j^{+,-}(N)$ . Очевидно, что

$$f(N) \propto j^{+,-}(N)/\sigma^{+,-}(N) = (N\sigma_1^{+,-})^{-1} j^{+,-}(N). \quad (8)$$

Функция  $f(N)$  была измерена при  $E = 0.1$  eV в области значений  $P_0$ , где  $\sigma_1^- \approx \text{const}$  (рис. 1). Оказалось, что эта функция хорошо аппроксимируется зависимостью

$$f(N) \propto N \exp(-\xi N). \quad (9)$$

Выразив средний размер кластеров в пучке  $N = \int_0^{\infty} N f(N) dN$ , используя (9), получим  $\xi = 2/\bar{N}$ . В результате для нормированной на единицу функции  $f(N)$  имеем

$$f(N) = (4N/\bar{N}^2) \exp(-2N/\bar{N}). \quad (10)$$

Очевидно, что, используя (8), можно строго определить точное значение  $\bar{N}$

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} N(N\sigma_1^{+,-})^{-1} f^{+,-}(N) dN / \int_0^{\infty} (N\sigma_1^{+,-})^{-1} f^{+,-}(N) dN. \quad (11)$$

Однако определение  $f^{+,-}(N)$  является трудоемкой экспериментальной задачей. Поэтому с учетом того, что ширина функции  $f(N)$  достаточно велика, в данной работе зависимость  $\bar{N}(P_0)$  была получена более простым способом. В качестве  $\bar{N}(P_0)$  использовались значения  $\bar{N} = \bar{N}_{1/2}$ , которые соответствовали величине задерживающего потенциала, вызывающего двукратное уменьшение тока ионов  $j^{+,-}$  на коллектор. Ошибку такого способа определения  $\bar{N}(P_0)$  можно легко оценить. Для этого, используя (8) и (10), найдем отношение  $\bar{N}_{1/2}/\bar{N}$  из уравнения

$$0.5 \int_0^{\infty} N^{2+\alpha} \exp(-2N/\bar{N}) dN = \int_{\bar{N}_{1/2}}^{\infty} N^{2+\alpha} \exp(-2N/\bar{N}) dN. \quad (12)$$

При записи (12) было положено  $\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) \propto N^\alpha$ . Это сделано на основании экспериментально наблюдаемого поведения  $\sigma_1^{+,-}(\bar{N})$  во всей исследованной нами области значений  $E$ . Как будет показано ниже, для  $\sigma_1^-(N)$  величина  $\alpha$  при  $N > 30$  с ростом  $N$  изменяется приблизительно от  $1/3$  до  $-1/3$ , а для  $\sigma_1^+(N)$  — от  $0$  до  $-1/3$ . Из решения (12) следует, что при  $\alpha = 1/3, 0, -1/3$  отношение  $\bar{N}_{1/2}/\bar{N}$  соответственно равно  $1.50, 1.34, 1.17$ . Приведенная оценка и экспериментальные измерения  $\bar{N}_{1/2}(E)$  [1,2,31] показывают, что определение  $\bar{N}$  из условия  $\bar{N} = \bar{N}_{1/2}$  по току положительных ионов  $j^+(P_0)$  при  $E \leq 30$  эВ обеспечивает наилучшее совпадение  $\bar{N}_{1/2}$  с  $\bar{N}$ , так как в этом случае с ростом размера кластеров величина  $\alpha$  изменяется от  $0$  до  $-1/3$  (рис. 1), многократная ионизация отсутствует, а доля молекул, испарившихся при ионизации кластера, такова, что  $\bar{N}_{1/2} \rightarrow \bar{N}$ .

Сечение  $\sigma_1^{+,-}(N)$  для каждого значения  $\bar{N}$  по способу определения является усредненным по  $N$ . Из (5) следует

$$\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) = \int_0^{\infty} N\sigma_{1,A}^{+,-}(N) f(N) dN / \bar{N}, \quad (13)$$

где  $\sigma_{1,A}^{+,-}(N)$  — истинное удельное сечение. Подставив в (13) выражение для  $f(N)$  (10) и полагая зависимость  $\sigma_{1,A}^{+,-}(N) \propto N^\alpha$ , после интегрирования получим

$$\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) = \Gamma(\alpha + 3) / 2^{\alpha+1} \sigma_{1,A}^{+,-}. \quad (14)$$

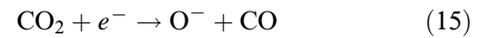
Здесь  $\Gamma$  — гамма-функция. Из (14) следует, что при изменении  $\alpha$  от  $-1/3$  до  $1/3$  отношение  $\sigma_1^{+,-}/\sigma_{1,A}^{+,-}$

возрастает от  $0.95$  до  $1.1$ , т.е. с хорошей точностью  $\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) = \sigma_1^{+,-}(N)$ .

Ошибка в измерении  $\sigma^-(\bar{N})$  в основном связана с ошибкой измерения зависимости  $\bar{N}(P_0)$ . В исследованном нами диапазоне значений величина  $\bar{N}$  измерялась с точностью не хуже  $50\%$  в области значений  $\bar{N} < 30$ , при этом с увеличением  $\bar{N}$  погрешность уменьшается. Точность измерения сечений  $\sigma^{+,-}$  зависит не только от вида  $f(N)$ , но также от функции распределения  $f_e(E)$  электронов по энергии, особенно при  $E \rightarrow 0$  [6], где наблюдается резкий рост  $\sigma_1^-(E)$  (рис. 1). Мы учитывали это с помощью методики, предложенной в [6].

## Результаты

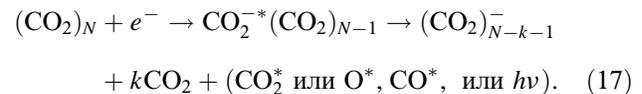
Известно [27,32], что различие геометрических конфигураций  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2^-$  препятствует образованию анионов  $\text{CO}_2^-$  в парных столкновениях электрона  $e^-$  с  $\text{CO}_2$ . В таких столкновениях анионы образуются в процессах диссоциативного прилипания



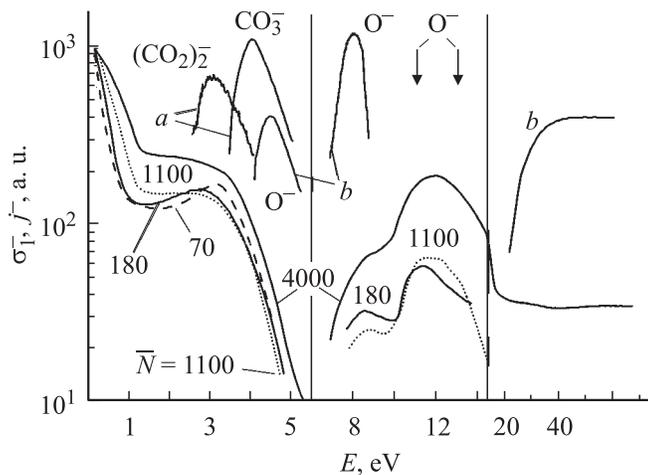
и полярной диссоциации



Механизмы прилипания  $e^-$  к кластерам  $(\text{CO}_2)_N$  исследуются непрерывно [29,30,33–54], начиная с работ [33,34]. В пучковых экспериментах [30,35,39] было обнаружено, что с ростом  $N$  наибольшее сечение прилипания  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  реализуется при  $E \rightarrow 0$ . Это является следствием высокой вероятности термализации и сольватации электрона в кластере. Образование  $(\text{CO}_2)_N^-$  при  $E > 0$  объяснялось в [29,30,39] тем, что электрон, потерявший энергию  $E$  на возбуждение и (или) диссоциацию молекулы в кластере, термализуется и сольватируется в кластере в результате поляризационного взаимодействия с окружающими его молекулами



Здесь  $\text{CO}_2^*$  — анион в автоотрывном состоянии. В (17) предполагается, что начальная энергия электрона  $E$  и энергия его сольватации  $E_s(e^-)$  частично или полностью могут быть выведены из кластера в результате эжекции из кластера возбужденных молекулы  $\text{CO}_2^*$  или ее фрагментов  $\text{O}^*, \text{CO}^*$ , излучением фотона  $h\nu$ , испарением  $k$  молекул. Неравновесные процессы электрониндуцированной эжекции частиц и излучения являются характерными для молекулярных кластеров [1,2,55,56], включая кластеры  $(\text{CO}_2)_N$  [57]. При  $E > U_0 = 13.8$  эВ — потенциала ионизации  $\text{CO}_2$  [58], образование  $(\text{CO}_2)_N^-$  в процессе (17), по-видимому, может происходить при переходе молекулы в сверхвозбужденное состояние  $\text{CO}_2^{**}$  (об образовании  $\text{CO}_2^{**}$  см., например, [59–62]). В целом,



**Рис. 2.** Зависимости сечения прилипания электрона  $\sigma_1^-(E)$  к кластерам  $(\text{CO}_2)_N$  и тока анионов  $j^-$  [27] от энергии электрона  $E$ .

сечение  $\sigma^-(N, E)$  образования кластерных анионов в процессах (15), (16) и (17) должно зависеть от величин сечения первичного неупругого рассеяния электрона, остатка энергии электрона и начального размера кластера. Это нашло подтверждение в полученных здесь зависимостях сечения  $\sigma^-(\bar{N}, E)$ .

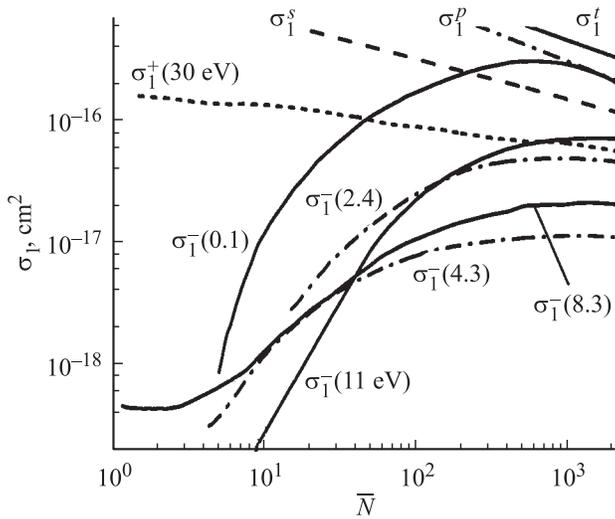
На рис. 2 показаны зависимости сечений  $\sigma_1^-(E)$  для нескольких значений  $\bar{N}$ , которые указаны у кривых. Для удобства сравнения кривые  $\sigma_1^-(E)$  для разных  $\bar{N}$  совмещены при  $E = 0.1 \text{ eV}$ . Абсолютные величины  $\sigma_1^-(E)$  можно легко получить, используя абсолютные сечения  $\sigma_1^-(\bar{N})$ , которые будут обсуждаться ниже. Кривые *a* — это токи  $j^-$  отрицательных ионов, идентифицированных масс-спектрометром в пучке, который содержал кластеры малого размера [34]. Эти токи приведены в сравнимых единицах. Кривые *b* на рис. 2 — это токи  $j_0^-(E)$ , соответствующие прилипанию  $e^-$  к молекулам  $\text{CO}_2$  [27,32]. Кривые *b* даны также в сравнимых единицах. Наиболее высокие пики  $j_0^-(E)$  (с максимумами при  $E = 4.4 \text{ eV}$  и  $8.1 \text{ eV}$ ) соответствуют диссоциативному прилипанию (15) электрона к молекуле  $\text{CO}_2$  [32]. Кривая *b* при  $E > 20 \text{ eV}$  соответствует процессу (16). Энергии  $E$ , при которых в [63] были зарегистрированы слабые пики токов  $\text{O}^-$ , отмечены на рис. 2 вертикальными стрелками.

На рис. 2 видно, что зависимости  $\sigma_1^-(E)$  и  $j_0^-(E)$  кардинально различаются. Вместо двух резко выраженных пиков (см. кривые *b*) появились два широких континуума  $\sigma_1^-(E)$  в области  $E < 5.2$  и  $E > 6.9 \text{ eV}$ . При этом в первом континууме при  $E < 5.2 \text{ eV}$  зарегистрированы анионы (см. кривые *a* на рис. 2), соответствующие как диссоциативному (15), так и прямому (17), процессам прилипания. Смещение первого максимума  $\sigma_1^-(E)$  для  $\bar{N} = 70$  и  $180$  относительно максимума  $j_0^-(E)$  (кривая *b*) соответственно к  $E = 3.2$  и  $2.7 \text{ eV}$ , очевидно, вызвано уменьшением энергии диссоциации  $\text{CO}_2^{*-}$  из-за сольватации иона  $\text{O}^-$  в кластерах. Полагая энергию сольва-

тации  $E_s(\text{O}^-)$  в кластере равной величине смещения максимума  $\sigma_1^-(E)$ , из данных на рис. 2 для  $(\text{CO}_2)_{180}$  имеем:  $E_s(\text{O}^-) = 1.7 \text{ eV}$ .

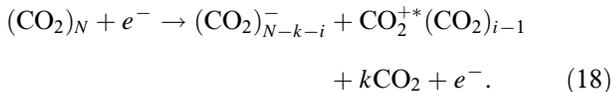
Резкий рост сечения  $\sigma_1^-(E)$  при  $E \rightarrow 0 \text{ eV}$  на рис. 2, очевидно, является следствием поляризационного захвата налетающего электрона кластером. В работе [49] измерена энергия фотоотрыва сольватированного электрона  $E_s(e^-)$  от анионов  $(\text{CO}_2)_N^-$  ( $2 \leq N \leq 16$ ). При  $N \geq 14$  в [49] получено  $E_s(e^-) \geq 4.55 \pm 0.27 \text{ eV}$ . Эта энергия превышает сумму энергий  $F_s(\text{O}^-) = 1.7 \text{ eV}$  (см. нашу оценку выше) и сродства электрона к атому кислорода  $E_a^-(\text{O}) = 1.47 \text{ eV}$  [58]. Поэтому с термодинамической точки зрения распад состояний  $\text{CO}_2^{*-}$ , ответственных за диссоциативное прилипание электрона, в кластерах при  $N \geq 14$  с большой вероятностью может завершаться сольватацией электрона. Кроме того, с ростом  $N$  увеличивается вероятность термализации и сольватации в  $(\text{CO}_2)_N$  электрона, потерявшего значительную часть энергии  $E$  на колебательное возбуждение  $\text{CO}_2$ . Исходя из поведения функции возбуждения  $\text{CO}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) электронным ударом [64–67] и поведения  $\sigma_1^-(E, \bar{N})$  на рис. 2, можно считать, что при  $E \leq 2.7 \text{ eV}$  кластерные анионы образуются в процессе (17). При этом из-за поляризационного захвата налетающего электрона кластером [6] сечение  $\sigma_1^-(E)$  резко увеличивается при  $E \rightarrow 0$ .

Второй континуум  $\sigma_1^-(E)$  на рис. 2 начинается при  $E \approx 6.9 \text{ eV}$  и продолжается в область  $E > U_0$ . Из рис. 2 видно, что на кривых  $\sigma_1^-(E)$  наблюдаются максимумы при  $E = 8.6, 11.3 \text{ eV}$  ( $\bar{N} = 180$ ) и при  $E = 9.0, 11.4 \text{ eV}$  ( $\bar{N} = 1100$ ). При  $\bar{N} = 4000$  зависимость  $\sigma_1^-(E)$  приобрела куполообразную форму с максимумом при  $E = 12.0 \text{ eV}$ . Поведение  $\sigma_1^-(E)$  при  $E > 6.9 \text{ eV}$  на рис. 2 в целом хорошо коррелирует с функцией фотопоглощения  $\text{CO}_2$  [68] и возбуждения  $\text{CO}_2$  электронным ударом [69,70]. Это указывает на то, что континуум  $\sigma_1^-(E, N)$  при  $E > 6.9 \text{ eV}$  в основном обусловлен процессом (17). Действительно, интенсивность первой из известных полос в спектре фотопоглощения  $\text{CO}_2$  ( $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ ) медленно возрастает, начиная приблизительно с  $6.0 \text{ eV}$ , и достигает максимума при  $8.4 \text{ eV}$ . Функция возбуждения молекулы  $\text{CO}_2$  электронным ударом вблизи порога возбуждения (когда энергия рассеянного электрона близка к нулю), измеренная в [69] в области  $6.7–11.9 \text{ eV}$  (см. рис. 2 в [69]), хорошо коррелирует с зависимостями  $\sigma_1^-(E)$  на рис. 2 при  $\bar{N} = 180$  и  $1100$ . Первый максимум этой функции расположен при  $E = 8.4 \text{ eV}$  (минимум реализуется при  $E = 9.9 \text{ eV}$ ), а второй широкий максимум, превышающий первый приблизительно в 2.5 раза, начинается при  $E = 11 \text{ eV}$ . Следовательно, наличие континуума  $\sigma_1^-(E)$  в области  $6.9–13.8 \text{ eV}$  на рис. 2 можно объяснить высокой плотностью электронно-возбужденных состояний молекулы  $\text{CO}_2$  выше энергии  $6.9 \text{ eV}$ , которые обеспечивают высокие сечения потери энергии  $E$  и, как следствие, прилипания электрона в процессе (17).



**Рис. 3.** Зависимости удельных сечений ионизации молекул  $\text{CO}_2$  и кластеров  $(\text{CO}_2)_N$   $\sigma_1^+$  (пунктирные линии) и прилипания к ним электрона  $\sigma_1^-$  от размера кластеров  $N$ . Рассчитанные зависимости удельных геометрических сечений  $\sigma_1^s$  (штриховые линии), сечений поляризационного захвата  $\sigma_1^p$  при энергии электрона  $E = 0.1$  eV (штрих-пунктирные линии) и сечений  $\sigma_1^t = \sigma_1^s + \sigma_1^p$  от  $N$ .

На рис. 2 видно, что пороговый характер полярной диссоциации (16) (см. кривую  $b$  при  $E > 20$  eV) не проявился на кривой  $\sigma_1^-(E)$  ( $\bar{N} = 4000$ ). Более того, эта кривая при  $E \geq U_0$  не имеет особенностей. По-видимому, прилипание  $e^-$  к кластерам при  $E \geq U_0$  является результатом термализации электрона при образовании  $\text{CO}_2^{**}$ , см. (17), или при ионизации молекул в кластере



Известно [1,2,55–57], что вероятность эжекции молекул и их фрагментов, ионизованных электронным ударом в кластерах, возрастает с увеличением  $N$  и  $E$ .

При  $i > 1$  процесс (18) по аналогии с (16) можно назвать полярной фрагментацией кластеров. На рис. 3 показаны размерные зависимости  $\sigma_1^-(\bar{N})$  при различных значениях  $E$ , которые указаны у кривых, также показана зависимость  $\sigma_1^+(\bar{N})$  для  $E = 30$  eV. Кривые  $\sigma_1^-(\bar{N})$  и  $\sigma_1^+(\bar{N})$  получены с использованием данных на рис. 1. Видно, что сечение  $\sigma_1^+(\bar{N})$  падает с ростом  $\bar{N}$ . Это объясняется уменьшением энергии электрона при движении через кластер [71] и захватом после ионизации одного из электронов с последующей рекомбинацией электрон-ионной пары в кластере [31]. Напротив, сечение  $\sigma_1^-(\bar{N})$  при увеличении  $\bar{N}$ , начиная с некоторого  $\bar{N} = \bar{N}_*(E)$ , резко возрастает, что, очевидно, является следствием увеличения вероятности термализации и сольватации электрона в кластере. На рис. 3 видно, что образование  $(\text{CO}_2)_N^-$  для  $E = 0.1$  eV начинается при

$\bar{N}_* \approx 5$ , а для  $E = 11$  eV при  $\bar{N}_* \approx 9$ . Учитывая резкое изменение  $\sigma_1^-(\bar{N})$  в области малых  $\bar{N}$  и большую ширину функции  $f(N)$  (10), величина  $N_* > \bar{N}_*$ . Величину  $N_*$  для разных  $E$  легко оценить исходя из равенства

$$E + E_s(e^-) = \int_2^{N_*} h(N)dN, \quad (19)$$

где  $h(N)$  — энергия отрыва молекулы от кластера. Используя зависимость  $h(N)$  из [18,72] и значение  $E_s(e^-) = 3.0$  eV в кластере  $(\text{CO}_2)_2^-$  [49], легко получить при  $E = 0.1$  eV  $N_* \approx 18$ , а при  $E = 50$  eV —  $N_* \approx 212$ .

Из рис. 3 видно, что максимальные значения  $\sigma_1^-(\bar{N})$  соответствуют энергии  $E = 0.1$  eV, что, очевидно, является следствием поляризационного захвата электрона кластером  $(\text{CO}_2)_N$ . Согласно расчетам [73], сечение захвата электрона диэлектрической сферой равно сумме геометрического сечения сферы  $\sigma^s(\bar{N})$  и сечения поляризационного захвата электрона  $\sigma^p(\bar{N}, E)$  точечным центром. На рис. 3 показаны рассчитанные нами зависимости удельных сечений  $\sigma_1^s(\bar{N}) = \sigma^s/\bar{N}$  и  $\sigma_1^p(\bar{N}) = \sigma^p/\bar{N}$  при  $E = 0.1$  eV, а также их суммы  $\sigma_1^t(\bar{N}) = \sigma_1^s + \sigma_1^p$ . Зависимости  $\sigma_1^s(\bar{N})$  рассчитывались в предположении сферической симметрии кластеров и плотности твердого  $\text{CO}_2$  ( $1.63$  g/cm<sup>3</sup> [74] при температуре, равной температуре кластеров в пучке 110 K [18,75]).

Сечение  $\sigma_1^p(E, \bar{N})$  рассчитано с учетом функций  $f(N)$  (10) и распределения электронов по энергии  $f_e(E)$  [6]. Для  $\sigma^p = 2\pi(\alpha_c e^2/2E)^{1/2}$  имеем

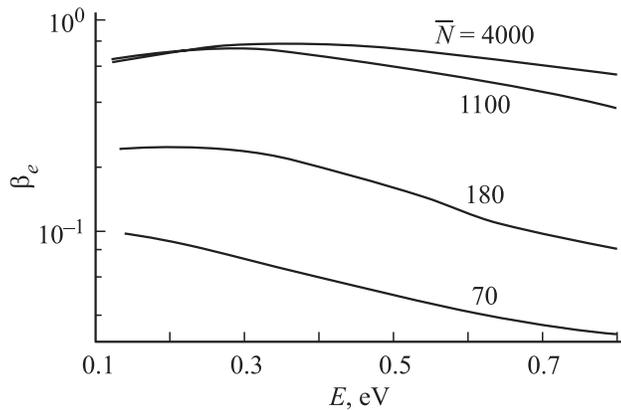
$$\sigma_1^p(E, \bar{N}) = \bar{N}^{-1} \int_E \int_N \sigma^p(E, N) f_e(E) f(N) dN dE. \quad (20)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $\alpha_c$  — электронная поляризуемость кластера. Поскольку оценка электронной поляризуемости  $\alpha_0$  для молекулы  $\text{CO}_2$  в твердой фазе с использованием данных о диэлектрической проницаемости [76] и формулы Клаузиуса–Моссотти дала незначительное отличие от  $\alpha_0 = 2.91 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> в газовой фазе, то считалось  $\alpha_c(N) = \alpha_0 N$ .

Из рис. 3 следует, что характер зависимостей  $\sigma_1^-(\bar{N})$  и  $\sigma_1^t(\bar{N})$  при  $E = 0.1$  eV разный и становится подобным лишь при  $N \geq 900$ . Падение  $\sigma_1^-(\bar{N})$  при  $\bar{N} < 500$  объясняется уменьшением вероятности  $\beta_e(E, \bar{N})$  термализации и сольватации электрона. Выразим  $\beta_e(E, \bar{N})$  через отношение

$$\beta_e(E, \bar{N}) = \sigma_1^-(E, \bar{N})/\sigma_1^t(E, \bar{N}). \quad (21)$$

Зависимости  $\beta_e(E)$  при  $E \leq 0.8$  eV для нескольких значений  $\bar{N}$  показаны на рис. 4. В целом характер зависимостей  $\beta_e(E)$  коррелирует с поведением сечения  $\sigma_0^*(E)$  возбуждения  $\text{CO}_2$  электронным ударом. Суммарное сечение возбуждения низколежащих колебательных мод  $\text{CO}_2$ , согласно данным [67,69,77], в области  $E = 0.13$ – $0.3$  eV с ростом  $E$  незначительно увеличивается от  $\sigma_0^* = 2.8 \cdot 10^{-16}$  до  $3.0 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,



**Рис. 4.** Зависимости вероятности термализации и сольватации электрона в кластере  $(CO_2)_N$  от энергии электрона  $E$  при разных значениях размера  $N$ .

а в области  $E = 0.3-1.7$  eV падает. При  $E = 0.8$  eV  $\sigma_0^* = 1.4 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Заметим, что на рис. 4 на кривых  $\beta_e(E)$  для  $N = 180$  и  $1100$  действительно имеются слабовыраженные максимумы соответственно при  $E = 0.22$  и  $0.28$  eV. Наименьшую пороговую энергию возбуждения  $8.27 \cdot 10^{-2}$  eV имеют изгибные колебания  $CO_2(010)$ . Эти колебания вносят основной вклад в сечение  $\sigma_0^*(E)$  [67], а максимум  $\sigma_0^*$  для этих колебаний наблюдается при  $E = 0.13$  eV [69].

Используя зависимости  $\beta_e(E, \bar{N})$  на рис. 4, оценим скорость линейных потерь энергии (ЛПЭ) электрона  $v_T(E, N)$  при движении через кластер, считая

$$v_T(E, N) = \beta_e(E, N)E/L(N). \quad (22)$$

В (22) положим длину пути электрона в кластере  $L(N) \approx 2/3 D(N)$ , т.е. равной среднему пути при прямолинейной траектории движения электрона через кластер диаметром  $D(N)$ . Величина  $D(N)$  рассчитывалась в тех же условиях, что и сечение  $\sigma^s(N)$ .

Результаты расчета  $v_T$  при  $E = 0.4$  и  $0.2$  eV для  $N = 70, 180$  и  $1100$  по формуле (22) приведены в таблице. Заметим, что при  $E = 0.1$  eV расчет  $v_T$  по формуле (22) становится некорректным для  $N > 900$ , поскольку  $\beta_e(N) \rightarrow \text{const}$  (см. рис. 3), а  $D$  растет ( $\propto N^{1/3}$ ). Из таблицы видно, что скорость  $v_T$  увеличивается с ростом  $N$ . По-видимому, это является следствием непрямолинейности движения медленного электрона через

Скорость термализации электрона в кластере

$(CO_2)_N$	$N = 70$	180	1100	$N \rightarrow \infty$ [71]
$E, \text{eV}$	0.2	0.2	0.2	0.2
$\beta_e$	0.092	0.25	0.72	—
$v_T, \text{eV/cm}$	$1.5 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^5$	$4.8 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^5$
$E, \text{eV}$	0.4	0.4	0.4	0.4
$\beta_e$	0.060	0.20	0.68	—
$v_T, \text{eV/cm}$	$2.0 \cdot 10^5$	$4.8 \cdot 10^5$	$9.0 \cdot 10^5$	$8.6 \cdot 10^5$

кластер, когда длина  $L$  зависит не только от  $N$ , но и от  $E$ .

В таблице приведены также результаты расчета величины  $v_T$  [71]. В расчете [71] использованы сечения неупругого рассеяния медленных электронов в газе  $CO_2$  [78], которые приведены к плотности твердого  $CO_2$ . Отметим хорошее согласие наших оценок с этими результатами.

## Заключение

В работе представлены результаты измерений абсолютных сечений прилипания электрона  $\sigma^-$  к кластерам из молекул  $CO_2$ , выполненных в широком диапазоне размеров кластеров ( $\bar{N} = 2-4000$  молекул) и энергии электронов ( $E = 0.1-50$  eV) методом пересекающихся в вакууме пучков кластеров и электронов. Кластеры формировались в результате конденсации при истечении  $CO_2$  в вакуум. Размерные и энергетические зависимости сечения  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  позволили сделать вывод о доминирующем вкладе в сечение  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  процесса сольватации электрона после его термализации в кластере. В результате поляризационного захвата кластером налетающего электрона сечение  $\sigma^-(\bar{N}, E)$  наиболее сильно возрастает при  $E \rightarrow 0$  и увеличении  $\bar{N}$ .

Сечение  $\sigma^-$  даже для небольших кластеров оказалось на порядок больше, чем сечения ионизации  $\sigma^+$  молекул  $CO_2$  электронным ударом. Например,  $\sigma^-((CO_2)_{200}) \approx 7 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> при  $E = 1-3$  eV и  $8 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> при 11 eV, а максимальное сечение  $\sigma_0^+(CO_2) = 3.55 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> ( $E = 117$  eV) [26]. Это обеспечивает возможность получения в сверхзвуковых газовых струях кластерной плазмы из разноименно заряженных тяжелых частиц. Такая возможность реализуется, например, в пучках кластеров  $C_{60}$  [6,79]. Однако вследствие низкого давления насыщенных паров  $C_{60}$  нельзя получить кластерную плазму высокой плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 03-03-32241).

## Список литературы

- [1] *Востриков А.А.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 327–335.
- [2] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Гилева В.П.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 52–56.
- [3] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // Z. Phys. D. 1991. Vol. 20. P. 429–432.
- [4] *Востриков А.А., Гилева В.П.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 15. С. 40–45.
- [5] *MacTaylor R.S., Castleman A.W., jr.* /J. Atm. Chem. 2000. Vol. 36. P. 23–63.
- [6] *Востриков А.А., Агарков А.А., Дубов Д.Ю.* // ТВТ. 2001. Т. 39. Вып. 1. С. 26–34.
- [7] *Senn G., Scheier P., Märk T.D.* // Atomic and Molecular Beams — the State of the Art 2000 / Ed. by R. Campargue. Springer-Verlag, 2001. P. 683–692.

- [8] *Brechignac C., Cahuzae Ph.* // Atomic and Molecular Beams — the State of the Art 2000 / Ed. by R. Campargue. Springer-Verlag, 2001. P. 667–682.
- [9] Куркина Л.И. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 1. С. 170–174.
- [10] *Amusia M.Y., Korol' A.V.* // Phys. Lett. A. 1994. Vol. 186. N 3. P. 230–234.
- [11] *Connerade J.P., Solov'yev A.V.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. 1996. Vol. 29. N 15. P. 3529–3547.
- [12] *Schumacher M., Teuber S., Koller L.* et al. // Europ. Phys. J. D. 1999. Vol. 9. N 1–4. P. 411–414.
- [13] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Азарков А.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 102–108.
- [14] *Reinhard P.G., Suraud E.* // Laser Physics 2001. Vol. 11. N 4. P. 566–570.
- [15] *Tisch J.W.G., Hay N., Mendham K.J.* et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. Vol. 205. P. 310–323.
- [16] Куркина Л.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 538–543.
- [17] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // Rarefied Gas Dynamics / Ed. by A.E. Beylich. VCH, Weinheim, 1991. P. 1156–1163.
- [18] Востриков А.А., Дубов Д.Ю. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 2. С. 222–232.
- [19] *Хастед Дж.* Физика атомных столкновений. М.: Мир, 1965. 710 с. [*Hasted J.B.* Physics of Atomic Collisions. Butterworths, London, 1964.]
- [20] *Henderson W.R., Fite W.L., Brackmann R.T.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 183. P. 157–166.
- [21] *Leiter K., Scheier P., Walder G., Märk T.D.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1989. Vol. 87. P. 209–221.
- [22] *Завилопуло А.Н., Снегурский А.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 21. С. 68–74.
- [23] *Golomb D., Good R.E., Balley A.B.* et al. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. N 9. P. 3844–3852.
- [24] *Dreyfuss D., Wachman H.Y.* // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. N 4. P. 2031–2042.
- [25] *Rapp D., Englander-Golden P., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 5. P. 1464–1479.
- [26] *Rapp D., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 5. P. 1480–1489.
- [27] Востриков А.А., Куснер Ю.С., Ребров А.К. и др. // ПТЭ. 1975. № 1. С. 177–179.
- [28] *Falter H., Hagen O.F., Henkes W., Wedel H.V.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1970. Vol. 4. P. 145–163.
- [29] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р. Препринт ИТ СО АН СССР. Новосибирск, 1986. № 150–86. 54 с.
- [30] Востриков А.А., Предтеченский М.Р. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 887–896.
- [31] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 760–770.
- [32] *Мессе Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 419 с. [*Massey H.* Negative ions. Cambridge. Cambridge University Press, 1976. P. 754.]
- [33] *Klots C.E., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. P. 1779–1786.
- [34] *Klots C.E., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. N 4. P. 1636–1643.
- [35] Востриков А.А., Предтеченский М.Р. // IX Всесоюз. конф. по физике электронных и атомных столкновений. Тез. докл. / Под ред. И.И. Фабриканта. Рига: Изд-во Института физики АН ЛССР, 1984. Ч. II. С. 56.
- [36] *Knapp M., Kreisle D., Echt O.* et al. // Surface Sci. 1985. Vol. 156. Pt. 1. P. 562–573.
- [37] *Stamatovic A., Leiter K., Ritter W.* et al. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 2942–2946.
- [38] *Kondow T., Mitsuke K.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 5. P. 2612–2613.
- [39] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1398–1401.
- [40] *Knapp M., Echt O., Kreisle D.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 126. N 3–4. P. 225–231.
- [41] *Langosh H., Haberland H.* // Z. Phys. D. 1986. Vol. 2. P. 243–246.
- [42] *Alexander M.L., Johnson M.A., Levinger N.E., Leneberger W.C.* // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. N 8. P. 976–979.
- [43] *Fleishman S.H., Jordan K.D.* // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. N 6. P. 1300–1302.
- [44] *Kondow T.* // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. N 6. P. 1307–1316.
- [45] *Deluca M.J., Niu B., Johnson M.A.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 9. P. 5857–5863.
- [46] *Kraft T., Ruf M.W., Hotop H.* // Z. Phys. D. 1989. Vol. 14. N 2. P. 179–185.
- [47] *Misaizu F., Mitsuke K., Kondow T., Kuchitsu K.* // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. N 1. P. 243–249.
- [48] *Lezius M., Rauth T., Grill V.* et al. // Z. Phys. D. 1992. Vol. 24. N 3. P. 289–296.
- [49] *Tsukuda T., Johnson M.A., Nagata T.* // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 268. N 5–6. P. 429–433.
- [50] *Raarup M.K., Andersen H.H., Andersen T.* // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. N 23. P. L659–L664.
- [51] *Dreuw A., Cederbaum L.S.* // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. N 23. P. L665–672.
- [52] *Leber E., Barsotti S., Fabrikant I.I.* et al. // Eur. Phys. J. D. 2000. Vol. 12. N 1. P. 125–131.
- [53] *Saeki M., Tsukuda T., Nagata T.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 340. N 3–4. P. 376–384.
- [54] *Barsotti S., Leber E., Ruf M.-R., Hotop H.* // Int. J. Mass Spectrom. 2002. Vol. 220. N 2. P. 313–330.
- [55] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Gileva V.P.* // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1989. Vol. 117. P. 335–353.
- [56] *Malone C., Kedzierski W., McConkey J.W.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. 2000. Vol. 33. N 21. P. 4863–4871.
- [57] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Gilyova V.P.* // Z. Phys. D. 1991. Vol. 20. P. 205–208.
- [58] *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н.* и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [59] *Platzman R.L.* // Radiat. Res. 1962. Vol. 17. P. 419–435.
- [60] *Каплан И.Г., Мутерев А.М.* // Хим. Выс. Энерг. 1985. Т. 19. № 3. С. 208–230.
- [61] *Ридбергские состояния атомов и молекул.* // Под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга. М.: Мир, 1985. 496 с.
- [62] *Hatano Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 2003. Vol. 76. N 5. P. 853–864.
- [63] *Spence D., Schulz G.J.* // Proc. 8 th ICPEAC. Belgrade, 1973. P. 467.
- [64] *Bulos B.R., Phelps A.V.* // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 14. N 2. P. 615–629.
- [65] *Кочетов И.В., Певгов В.Г., Полак Л.Г., Словецкий Д.И.* // Плазмохимические процессы. М.: Наука, 1979. С. 4–43.
- [66] *Gibson J.C., Green M.A., Trantham K.W.* et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. 1999. Vol. 32. N 2. P. 213–233.
- [67] *Allan M.* // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 8703. N 3. P. 3201–U35.

- [68] Briegleb G. // Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Berlin: Springer-Verlag, 1961. 279 s.
- [69] Cvejanovic S., Jureta J., Cvejanovic D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. 1985. Vol. 18. N 12. P. 2541–2559.
- [70] Itikawa Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. N 3. P. 749–767.
- [71] Bottiglioni F., Coutant J., Fois M. // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6. N 5. P. 1830–1843.
- [72] Востриков А.А., Дубов Д.Ю. // Препринт ИТ СО АН СССР N 112–84. Новосибирск, 1984. 54 с.
- [73] Klots C.E. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 2. P. 1035–1039.
- [74] Landolt H., Börnstein R. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6 Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1950–1957.
- [75] Torchet C., Bouchier H., Farges J. et al. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 4. P. 2137–2143.
- [76] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82th ed. on CD-ROM, Lide, D.R., Ed.; CRS Press: Boca Raton, FL, 2002.
- [77] Klar D., Ruf M.-W., Hotop H. // Meas. Sci. Technol. 1994. Vol. 5. N 10. P. 1248–1261.
- [78] Hake R.D., jr., Phelps A.V. // Phys. Rev. 1967. Vol. 152. N 1. P. 70–84.
- [79] Oohara W., Hatakeyama R. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. N 20. P. 201005-1.