

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИНЫ СВЯЗИ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ ГЕЛИЯ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НА НАНОСТРУКТУРНОЙ РЕШЕТКЕ

А.В.Калинин*, О.А.Корнилов**, Л.Ю.Русин*, Я.П.Тоенниес*** (J.P.Toennies)
Г.К.Хегерфельдт**** (G.C.Hegerfeldt), М.Штолль**** (M.Stoll)

* *Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва*

** *Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург*

*** *Институт Макса Планка динамики и самоорганизации, Геттинген, Германия (Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen, Germany)*

**** *Институт теоретической физики, Университет Геттингена, Геттинген, Германия (Institut für Theoretische Physik, Universität Göttingen, Germany)*

Описан метод изучения свойств слабосвязанных кластеров гелия. Метод исследования димеров и тримеров гелия при дифракции этих частиц на наноструктурной решетке является неразрушающим. Предложены методики измерения длин связей кластеров при различных ориентациях вектора скорости пучка частиц и поверхности решетки. Определенные значения средних расстояний между атомами в димере и тримере гелия составляют $\langle r_2 \rangle = 47 (+9 / -6) \text{ \AA}$, с энергией связи $E_b = 1.39 \text{ мК}$, и $\langle r_3 \rangle = 11 (+5 / -8) \text{ \AA}$, соответственно.

DETERMINATION OF THE BOND LENGTH OF THE HELIUM DIMER AND TRIMER BY DIFFRACTION FROM A NANOSTRUCTURE GRATING

The nondestructive study of the properties of weakly bound helium clusters (dimer and trimer) at diffraction from a transmission grating is described. Methods of determination the bond length of the clusters at different velocity and grating's surface orientation are expounded. The bond length of the dimer and the trimer are found to be $\langle r_2 \rangle = 47 (+9 / -6) \text{ \AA}$, with bond energy $E_b = 1.39 \text{ мК}$, and $\langle r_3 \rangle = 11 (+5 / -8) \text{ \AA}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования кинетики формирования кластеров нейтральных частиц, их физических и химических свойств показали, что кластеры представляют самостоятельный класс веществ, которые, несмотря на их лабильность, широко распространены в природных и особенно искусственно создаваемых средах. Были установлены разнообразные характеристики огромного числа кластеров от двухатомных соединений благородных газов, до капель, содержащих несколько тысяч атомов, связанных слабыми Ван-дер-Ваальсовскими (van der Waals) силами. Трудно привести исчерпывающий список обзорной литературы, посвященный этой тематике (см. например [1, 2–4]). Возможность существования небольших кластеров гелия долгое время оставалась загадкой. Теоретические исследования свойств таких частиц как димер He_2 и тример He_3 гелия, начатые в начале прошлого века Слейтером (Slater) [5], сразу определили существенную квантовую природу этих соединений, к которым практически неприменимы классические представления, к которым относится точная длина связи, ее прочность и т.д. Несмотря на то, что Слейтеру удалось рассчитать кривую потенциальной энергии димера гелия и определить глубину потенциальной ямы 8.9 К, было определено, что энергия нулевых колебаний He_2 по одним расчетам превышает глубину потенциальной ямы, а по другим расчетам лишь незначительно меньше ее, в связи с чем этот агрегат весьма неустойчив [6]. Результаты расчетов сильно зависят от точности потенциала взаимодействия He–He. Только недавно стали доступны потенциалы достаточной точности, позволяющие рассчитать свойства небольших кластеров гелия. К числу таких потенциалов следует отнести описанный в [7] потенциал Танга–Тоенниеса–Ю (Tang–Toennies–Ju), который, достаточно точно описывает свойства димера гелия, определяет потенциальную яму глубиной 10.9 К и положение минимума потенциала 2.97 Å. Вид этого потенциала $V(r)$ показан на рис.1, вместе с видом волновой функции $\psi(r)$, соответствующей единственному связанному состоянию димера гелия ($v = 0, j = 0$) с энергией связи $1.31 \cdot 10^{-3}$ К [7]. Как видно из рис.1, волновая функция димера гелия распространяется на обширный диапазон межатомных расстояний r . Значение усредненного по волновой функции межатомного расстояния в димере гелия составляет $\langle r_2 \rangle = 51.8$ Å. Димер He_2 является самым слабо связанным кластером из всех известных до сих пор. Квантовые расчеты, на базе этого и некоторых других потенциалов [8, 9] показали интересные свойства димера, состоящие, например, в большой делокализации атомов в кластере, что обуславливает диффузный характер волновой функции. Наиболее вероятное значение расстояния между атомами димера (10 Å) значительно отличается от среднего расстояния, составляющего 51.8 Å (рис.1). Такой вид волновой функции не позволяет говорить о строгом расположении атомов в кластере. Небольшая величина энергии связи атомов в димере является следствием тонкого баланса между кинетической и потенциальной энергиями системы. Говоря в дальнейшем о длине связи пары атомов димера и тримера гелия, будем подразумевать значение межатомного расстояния в кластере, усредненное по волновой функции.

Димер и другие небольшие кластеры гелия до конца прошлого столетия не наблюдались экспериментально. Первая работа, в которой описывалось об экспериментальном обнаружении димера [10], показала, что для образования димеров требуются очень жесткие условия формирования сверхзвукового пучка гелия, параллельная температура которого при давлении торможения 50 атм составляет всего 8 мК, т.е. пучок должен быть практически моноэнергетичным. Результаты этой работы не были однозначными вследствие применения для детектирования кластеров масс-спектрометра с электронной бомбардировкой и наличия множества побочных ион-молекулярных реакций, порождающих регистрируемый ион He_2^+ . Несмотря на

убедительность приведенных авторами этой работы доводов в пользу происхождения регистрируемого сигнала на массе 8 от ионизации He_2 , неопровержимым свидетельством существования димера могло стать только его выделение из массы частиц, составляющих пучок, и последующая его регистрация. Помимо этого, следует отметить, что использованный в работе метод совершенно не применим для исследования свойств кластеров, например, их рассеяния на других газах и т.п. В качестве неразрушающего метода детектирования слабосвязанных частиц в работе [11] было предложено использовать квантово-механические свойства этих частиц, а именно дифракцию соответствующих волн де Бройля (de Broglie) на наноструктурных дифракционных решетках. Экспериментальная установка с такой решеткой [11,12] позволила получить неоспоримые доказательства существования димера гелия. Кроме того, метод дифракции волн де Бройля позволил обнаружить и другие небольшие кластеры гелия – тримеры и тетрамеры, определить некоторые их физические характеристики. Интерес к свойствам тримера не только связан с тем, что это совершенно новое атомное образование, но и во многом определяется теоретическими предсказаниями о возможном существовании слабосвязанных, но устойчивых состояний Ефимова при взаимодействии трех бозонов [13].

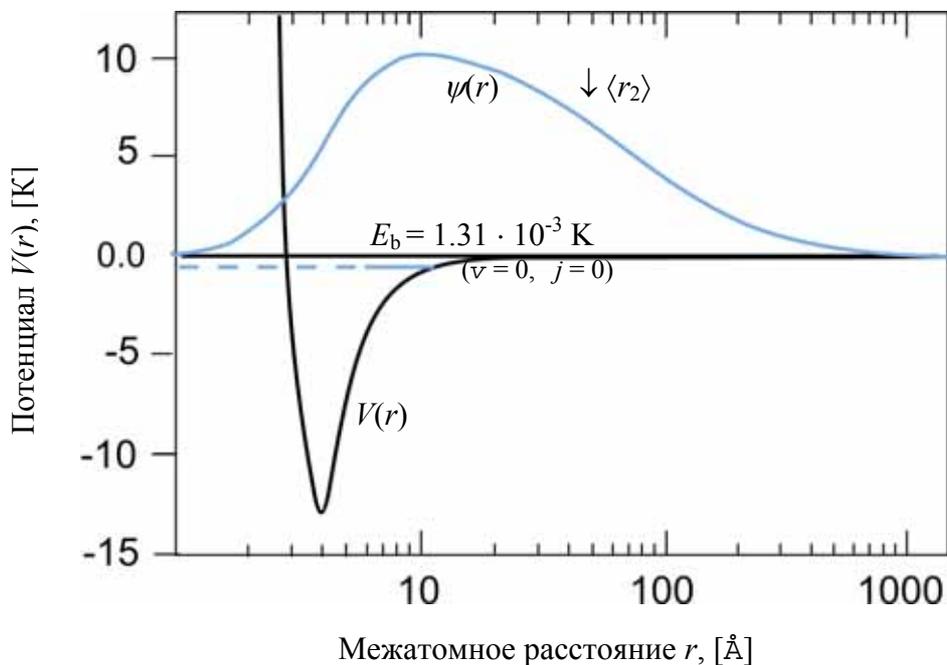


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии системы He-He [7] и волновая функция димера гелия $\psi(r)$. Положение среднего расстояния между атомами в димере гелия показано стрелкой.

Следующим этапом на пути применения дифракционных решеток совместно с газодинамическим пучком стали экспериментальные исследования по определению длины и энергии связи кластеров гелия. Проведенные в [14] измерения показали, что среднее значение длины связи димера гелия составляет $\langle r_2 \rangle = 52 \pm 4 \text{ \AA}$ при энергии связи $1.1 \pm 0.3 \text{ мК}$. В связи с определившейся значимостью дифракционных решеток как неразрушающего инструмента исследования слабо связанных частиц возник вопрос о точном представлении структуры этих решеток. Несмотря на практически полную аналогию в поведении волн де Бройля и световых волн, дифракция кластеров имеет три существенных отличия. Во-первых, энергия частиц пучка (типично несколько десятков

кельвинов), взаимодействующего с решеткой, существенно больше прочности связи в кластере. Во-вторых, при таких энергиях взаимодействия существенными становятся дисперсные силы, определяемые потенциалом взаимодействия молекула – поверхность. В-третьих, существенным является размер дифрагирующих на решетке частиц. В работе [12] был описан метод учета неидеальности геометрии решетки при сравнении теоретических и экспериментальных дифракционных пиков и предложена методика определения эффективной геометрии решетки. Работа [15] показала, что большое влияние на дифракционную картину оказывает Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие частиц пучка с прутьями решетки и что экспериментальный дифракционный спектр определяется эффективной шириной щелей решетки. Т.е. геометрической шириной ее щелей с поправкой на взаимодействие атомов с решеткой. Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие атомов и молекул с твердой поверхностью было предсказано Леннардом-Джонсоном (Lennard-Jones) в 1932 году [16]. Предложенная в работе модель взаимодействия определена в форме потенциала:

$$V(l) = -C_3 / l^3, \quad (1)$$

где C_3 – постоянная взаимодействия, l – расстояние от поверхности.

Настоящая работа описывает разработанный метод исследования малых кластеров гелия с целью перехода от раритетных измерений процессов с участием кластеров гелия к их систематическому исследованию, с применением трансмиссионных дифракционных решеток. Метод отличается прецизионностью даже с учетом высоких требований, предъявляемых к установкам с молекулярными пучками, использующимися для исследований динамики столкновений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на рис. 2. Газодинамический пучок формируется при истечении гелия из сопла диаметром 5 мкм в вакуум. Наиболее вероятная скорость пучка регулируется изменением температуры торможения. Давление торможения в источнике пучка оптимизируется для получения наибольшей концентрации исследуемых кластеров. Параметры торможения могут варьироваться в широких пределах давлений торможения от 0.1 до 200 атм и температур торможения от 4 до 300 К. Скиммер диаметром 0.5 мм является первым ограничивающим пучок элементом, используемым для выделения поля постоянных скоростей которое образует диск Маха. Коллимация пучка осуществляется двумя щелями шириной 20 мкм и высотой 5 мм для обеспечения угловой коллимации, оптимальное значение которой соответствует 100 мкрад. Дифракционная решетка с периодом $d = 100$ нм расположена за второй коллимационной щелью. Регистрация дифрагирующих на решетке частиц пучка проводится масс-спектрометрическим детектором с ионизацией нейтральных частиц электронным ударом. Входная щель детектора (шириной 25 мкм, высотой 5 мм) и коллимационные щели определяют угловое разрешение установки. Детектор, расположен на подвижной платформе поворачивающейся относительно неподвижного центра, состоит из ионизатора с энергией электронного пучка 130 эВ (при которой вероятность ионизации гелия максимальна) и магнитного анализатора масс с 90° секторным магнитом. Более подробное описание детектора можно найти в работе [17]. Поворот платформы с детектором осуществляется шаговым двигателем с минимальным шагом по углу поворота $1 \cdot 10^{-6}$ рад. Дифракционная решетка расположена над осью поворота подвижной платформы с точностью ± 0.5 мм. Этим обеспечивается совпадение экспериментального и

расчетного углового положения главных максимумов дифракционной картины с точностью 5 мкрад.

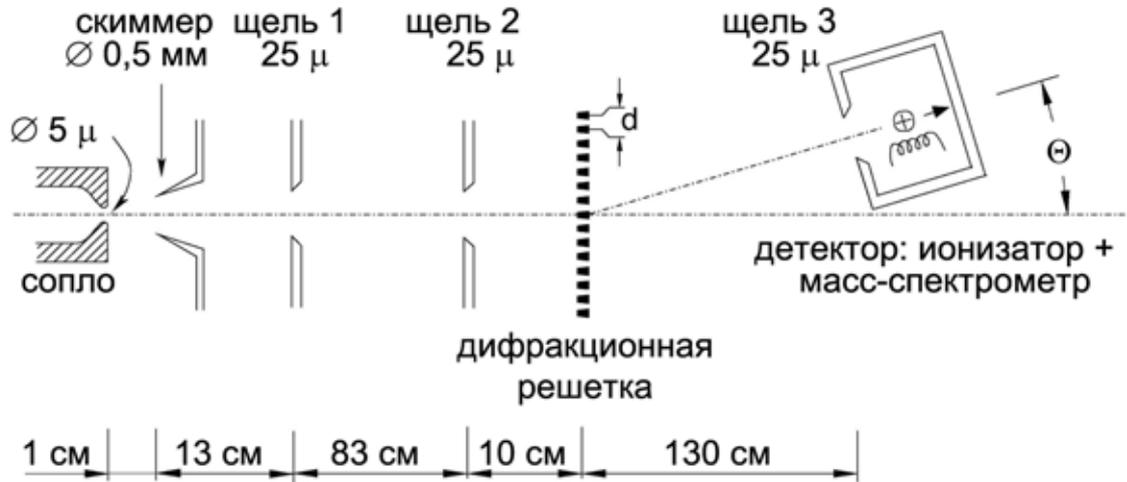


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

Одним из наиболее значимых элементов установки является наноструктурная дифракционная решетка шириной 200 мкм, высотой 5 мм и периодом $d = 100$ нм. Геометрия и конструкция решетки определяются технологией ее изготовления [18]. На рис. 3а приведена фотография поперечного сечения дифракционной решетки перед итоговой стадией изготовления, а геометрические параметры решетки показаны на схеме поперечного сечения, рис. 3б. Из фотографии видно, что прутья решетки имеют трапецевидную форму.

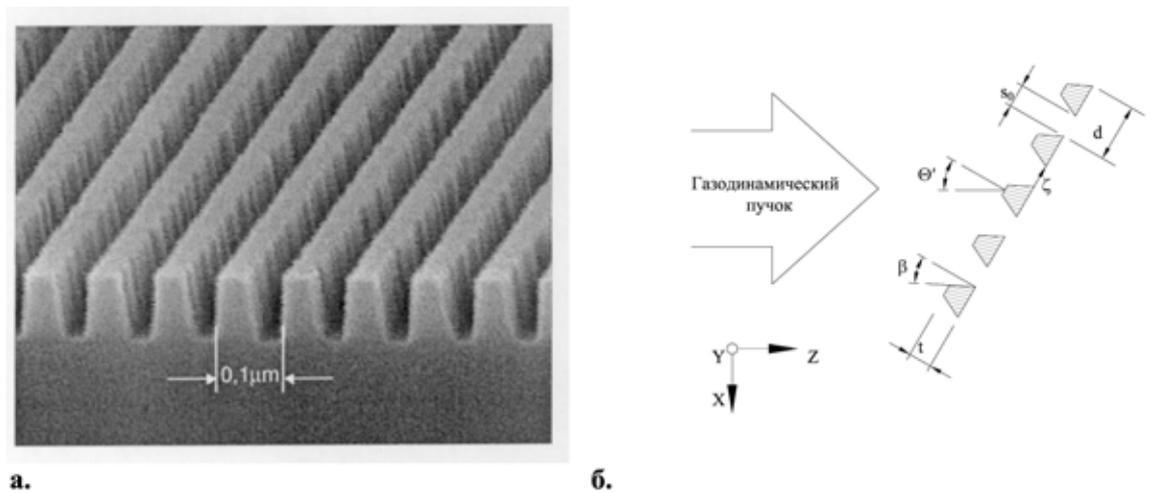


Рис. 3. Дифракционная решетка; а. фотография поперечного сечения решетки на заключительной стадии ее изготовления; б. схематичное изображение поперечного сечения прутьев решетки, с указанием характерных геометрических параметров.

Период решеток, изготовленных из нитрида кремния SiN_x методом ахроматической литографии [18], постоянен с точностью до 2% и равен 100 нм. В связи с тем, что высота решетки 5 мм, а ширина каждого прута приблизительно 50 нм, требуется обеспечение поперечной жесткости прутьев. Последняя достигается введением в конструкцию решетки поперечных перекладин высотой 1 мкм, расположенных по высоте решетки с периодом 5 мкм по всей ширине решетки. Метод изготовления определяет и толщину прутьев решетки в направлении движения частиц пучка, составляющую приблизительно 100 нм. Определение геометрии решетки методами электронной микроскопии после итоговой стадии изготовления невозможно в связи с тем, что эти методы вызывают разрушение наноструктурных прутьев решетки. Для определения геометрических размеров и параметров решетки необходимо измерение так называемых трансмиссионных спектров атомов гелия [9]. Типичный трансмиссионный спектр показан на рис. 4. Такие спектры отображают зависимость непродифрагировавших на решетке частиц (центрального максимума дифракционной картины) пучка от угла поворота решетки Θ' вокруг вертикальной оси, параллельной щелям решетки. При повороте решетки происходит перекрытие пучка, обусловленное конечной толщиной решетки. Т.к. стенки перемычек решетки в направлении пролета частиц отклоняются от прямоугольной формы на угол β , на измеряемом спектре присутствует плато постоянной интенсивности сигнала. При $\Theta' \geq \beta$ толщина решетки приводит к уменьшению регистрируемого сигнала. В качестве нормальной (тангенциальной) конфигурации примем схему, когда вектор скорости пучка перпендикулярен плоскости решетки, т.е. угол отклонения перпендикуляра к плоскости решетки от направления пучка $\Theta' = 0$. В случае $\Theta' \neq 0$ конфигурация называется нетангенциальной.

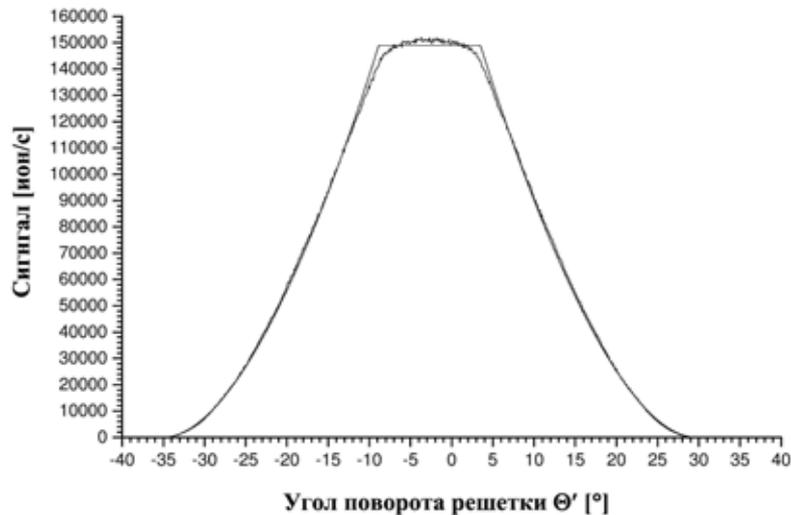


Рис. 4. Интенсивность центрального пика дифракционной картины атомарного гелия в зависимости от угла поворота решетки Θ' вокруг вертикальной оси, параллельной прутьям решетки. Спектр соответствует температуре торможения 300 К и давлению торможения 100 бар. Сплошной линией показан расчет из уравнения (2).

Зависимость интенсивности центрального максимума от угла поворота решетки может быть описано уравнением вида:

$$I = \begin{cases} I_0, & |\Theta'| \leq \beta \\ I_0 (1 + t(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\Theta')/s_0)^2, & \beta < |\Theta'| \leq \Theta'_{max} \\ 0, & |\Theta'| > \Theta'_{max} \end{cases}, \quad (2)$$

где $I_0 = I(\Theta' = 0)$, $\Theta'_{max} = \arctg(\operatorname{tg}\beta + s_0/t)$.

Из уравнения (2) определяется отношение толщины решетки к ширине ее щелей t/s_0 и угол отклонения сечения перемычек от прямоугольного β . Определение геометрических параметров проводится индивидуально для каждой решетки.

Волны де Бройля, соответствующие составляющим пучок частицам, дифрагируют при прохождении решетки и интерферируют между собой, образуя дифракционный спектр. На рис. 5 приведены измеренные экспериментально дифракционные спектры при различных температурах и давлениях торможения, при падении газодинамического пучка под прямым углом к плоскости решетки $\Theta' = 0$. Наиболее интенсивные дифракционные пики «1» соответствуют главным дифракционным максимумам атомарного гелия и видны на всех дифракционных спектрах. При температуре торможения 300 К и давлении 145 бар в спектре присутствует только атомарный гелий. Так же как и при дифракции света, положение главных максимумов дифракционного спектра описывается уравнением:

$$\sin\Theta = n\lambda/d, \quad (3)$$

где Θ – угол дифракции, n – целое число, называемое порядком дифракционного максимума, λ – длина волны частиц, d – период дифракционной решетки.

Длина волны частицы связана с массой M и скоростью поступательного движения v соотношением

$$\lambda = h/Mv, \quad (4)$$

где h – постоянная Планка.

Уменьшение температуры торможения приводит к увеличению расстояния между соседними дифракционными максимумами, из-за увеличения длины волны де Бройля частиц λ . При температуре торможения 64 К ($P_0 = 10$ бар) на спектре появляются дифракционные максимумы первого порядка димера гелия «2», расположенные посередине дифракционных максимумов атомов гелия «1». Уменьшение температуры торможения до 40 К ($P_0 = 4$ бар) приводит к увеличению интенсивности дифракционных пиков димеров гелия. На спектре соответствующем 24 К и 12 бар видно дальнейшее увеличение расстояния между соседними дифракционными максимумами атомарного гелия. Уменьшение температуры торможения до 16 К ($P_0 = 4$ бар) приводит к появлению на спектре дифракционных максимумов тримеров «3» и тетрамеров «4». При температуре 6 К и давлении 0.8 бар концентрация тримера гелия максимальна и наряду с этим в пучке присутствуют атомы, димеры, тетрамеры и кластеры гелия большего размера.

Как отмечалось ранее, прямой масс-спектрометрический анализ молекулярного пучка не дает однозначного результата из-за фрагментации кластеров при ионизации и вторичных ион-молекулярных реакций в ионном источнике детектора, а с другой стороны не позволяет исследовать взаимодействия кластеров гелия с другими частицами. Предварительное селективное составление пучка на дифракционной решетке точно определяет тип попадающих в ионизатор частиц. Учитывая, что вероятность фрагментации димеров и тримеров гелия с образованием иона He^+ при столкновении их с электронами в ионном источнике масс-спектрометрического детектора существенно выше чем вероятность образования ионов димера He_2^+ и тримера He_3^+ [19], удобно проводить измерения всех дифракционных спектров при регистрации частиц с $m/q = 4$ а.е.м.

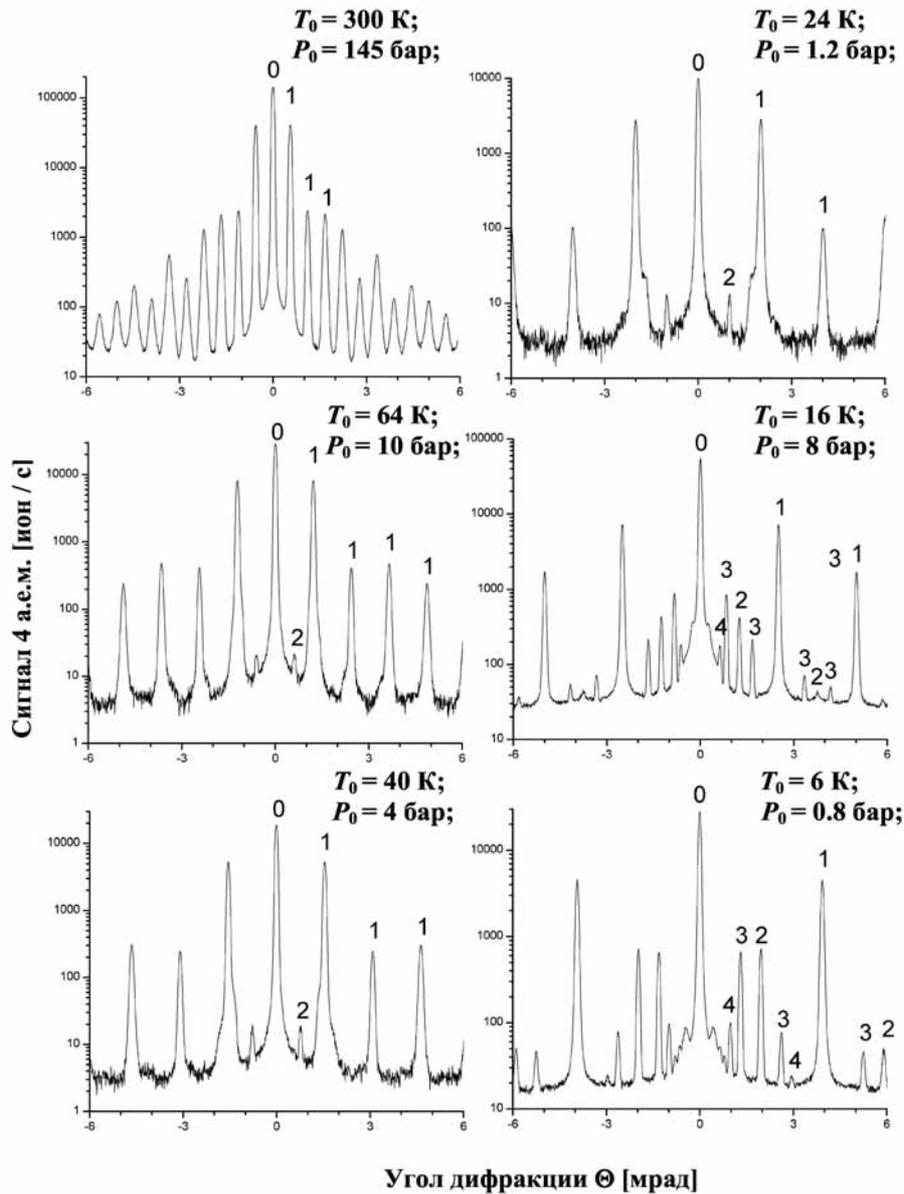


Рис. 5. Дифракционные спектры для ряда температур и давлений при тангенциальной схеме расположения вектора скорости пучка и поверхности решетки ($\Theta' = 0$).

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИНЫ СВЯЗИ ЧАСТИЦ ПРИ $\Theta' = 0$

В классической оптике при дифракции плоской волны на решетке периода d , состоящей из N щелей шириной s_0 , положение дифракционных максимумов определяется уравнением (3). Распределение интенсивностей дифракционных максимумов определяется уравнением:

$$I_n \equiv I(\Theta_n) = I_0 \frac{\sin^2(n\pi s_0 / d)}{(n\pi s_0 / d)^2}, \quad (5)$$

где I_0 – интенсивность центрального максимума, n – порядок дифракционного максимума. Дифракция частиц на наноструктурной решетке определяется не только соотношением геометрической ширины щелей и периода решетки, но и зависит от взаимодействия молекула – поверхность. Как и в случае света, распределение интенсивности дифракционных максимумов определяется амплитудой рассеяния частиц на отдельной

щели. Используя теорию рассеяния волн [20] и определяя волновую функцию рассеяния из решения уравнения Шредингера в работе [15] было получено уравнение распределения интенсивностей дифракционных пиков частиц в зависимости от дифракционного порядка [15,21]:

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{d^2 \exp[-(2\pi\sigma/d)]}{n^2 \pi^2 (s_{eff}^2 + \delta^2)} [\sin^2(n\pi s_{eff}/d) + \text{sh}^2(n\pi\delta/d)], \quad (6)$$

где s_{eff} – эффективная ширина щели. Здесь величина δ отражает размытость границы щель – прут вследствие взаимодействия атомов с поверхностью прутьев решетки, а величина σ – непостоянство геометрической ширины щелей решетки, вызванное процессом ее изготовления. Уравнение (6) используется для описания экспериментальных значений относительных интенсивностей дифракционных максимумов I_n/I_0 в зависимости от порядка дифракции n . Статистическая ошибка в измерениях интенсивностей дифракционных пиков I определялась как [22]: $\Delta I = (\langle I \rangle / N)^{1/2}$. Здесь $\langle I \rangle$ – среднее значение определяемой величины, N – число измерений. В качестве изменяемых параметров используются величины s_{eff} , δ и σ . Пример подбора параметров уравнения (6) к экспериментальному распределению относительных интенсивностей дифракционных максимумов атомарного гелия при температуре торможения 300 К и давлении 145 бар приведен на рис. 6. Из уравнения (6) определяется эффективная ширина щели решетки, соответствующая случаю дифракции атомов, димеров и тримеров гелия.

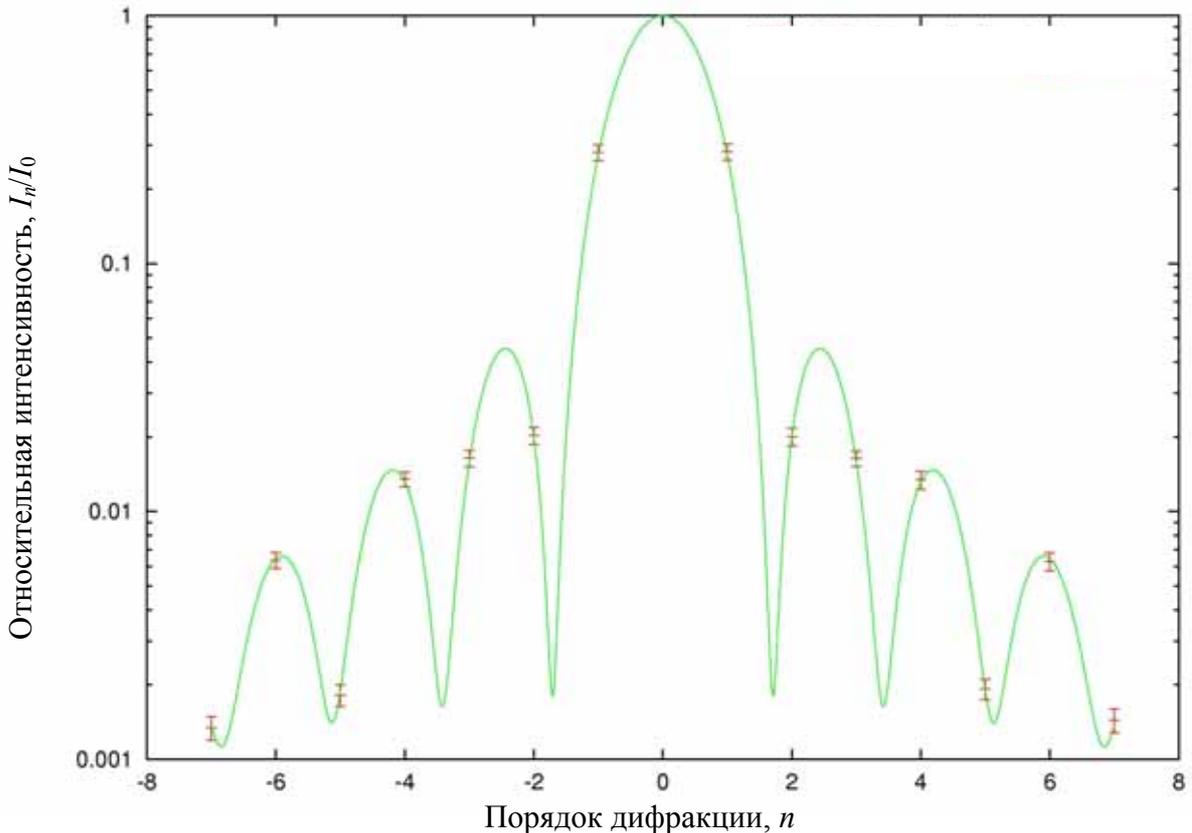


Рис. 6. Распределение относительной интенсивности дифракционных максимумов атомарного гелия (•) при температуре торможения 300 К и давлении торможения 145 бар. Кривая на рисунке соответствует моделированию экспериментальных относительных интенсивностей уравнением (6) с параметрами $s_{eff} = 58 \pm 0.05$ нм, $\delta = 1.79 \pm 0.05$ нм, $\sigma = 2.52 \pm 0.05$ нм.

В уравнении (6) эффективная ширина щели для атомарного гелия может быть представлена в виде [15]

$$s_{eff} = s_0 - 2 \operatorname{Re} \left(\frac{s_0}{2} - \int_0^{s_0/2} d\zeta \frac{\tau(\zeta)}{\tau(s_0/2)} \right), \quad (7)$$

где $\tau(\zeta)$ – функция проницаемости одиночной щели при дифракции атомарного гелия, ζ – координата центра масс, исчисляемая относительно края щели в плоскости решетки (рис. 3б).

Функция проницаемости одиночной щели $\tau(\zeta)$ учитывает Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие атомов гелия с прутьями решетки, трапециевидное сечение прутьев и определяется уравнением [15]:

$$\tau(\zeta) = \exp \left[i \frac{t \cos \beta}{\hbar v} \frac{C_3}{\zeta^3} \frac{1 + \frac{t}{2\zeta} \operatorname{tg} \beta}{\left(1 + \frac{t}{\zeta} \operatorname{tg} \beta \right)^2} \right]. \quad (8)$$

Значение угла β для используемых решеток находится в пределах от 5 до 10°, при толщине $t = 100$ нм. В этом случае величина $t \cdot \operatorname{tg} \beta / \zeta \gg 1$ в диапазоне значений ζ от 0 до s_0 , где $\tau(\zeta)$ существенно отличается от единицы. Тогда уравнение (7) можно упростить, и эффективная ширина щели выразится следующим образом:

$$s_{eff}(v) = s_0 - \left(\frac{\pi C_3}{\hbar v t \operatorname{tg} \beta} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что значение s_{eff} обратно пропорционально корню из скорости частиц v . Геометрическая ширина щелей s_0 и константа взаимодействия C_3 определяются из дифракционных спектров атомарного гелия при различных скоростях атомов в пучке, и для каждого значения скорости подгонкой варьируемых параметров уравнения (6) определяется соответствующая эффективная ширина щели. После определения экспериментальных значений $s_{eff}(v)$ производится определение варьируемых параметров s_0 и C_3 уравнения (9) для наилучшего совпадения теоретической зависимости и экспериментальных значений, рис. 7. Значения постоянной взаимодействия C_3 для различных серий экспериментов отличаются приблизительно на 30%. Из анализа многочисленных экспериментальных данных значение постоянной взаимодействия C_3 было принято равным $0.113 \pm 0.01 \text{ мэВ нм}^3$. Эта величина использовалась в дальнейшем для определения зависимостей эффективной ширины щели от скорости димера. Каждая экспериментальная точка на графике является результатом измерения около тридцати дифракционных спектров с минимум семью порядками дифракционных максимумов соответствующей частицы и подбора эффективной ширины щели в уравнении (6) для описания распределения относительных интенсивностей дифракционных пиков в зависимости от дифракционного порядка. Как видно из уравнения (9), при $v \rightarrow \infty$ эффективная ширина щели стремится к ее геометрической ширине.

Уравнение (6) может быть использовано для описания распределения относительных интенсивностей дифракционных максимумов димера гелия и определения эффективной ширины дифракционной щели s_{eff} для этого кластера. В работе [14] на основе теории многоканального рассеяния было получено выражение для s_{eff} в случае дифракции димера:

$$s_{eff} = \left[2 \operatorname{Re} \int_0^{s_0/2} d\zeta \tau(\zeta) \tau\left(\zeta + \frac{\langle r_2 \rangle}{2}\right) \right] - \frac{\langle r_2 \rangle}{2}. \quad (10)$$

Здесь $\langle r_2 \rangle$ – среднее расстояние между атомами димера гелия. Первый член в правой части уравнения (10) учитывает уменьшение геометрической ширины s_0 , вызванное Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием каждой частицы димера с перемычками решетки. Для определения длины связи димера $\langle r_2 \rangle$ проводится измерение дифракционных спектров этих кластеров для различных скоростей частиц и определение эффективной ширины щелей для каждого значения скорости димеров гелия. Подставляя в уравнение (10) выражение для функции проникаемости щели (8) с параметрами s_0 и C_3 , определенными с помощью уравнения (9) для значений эффективной ширины щели при дифракции атомарного гелия, получаем зависимость эффективной ширины щели от скорости димера и длины его связи. Длина связи димера гелия определяется из уравнения (10) методом наименьших квадратов.

При $v \rightarrow \infty$ для димеров уравнение (10) упрощается до:

$$s_{eff}(v \rightarrow \infty) = s_0 - \langle r_2 \rangle / 2.$$

Используя при выводе уравнений такую же последовательность, как и в случае димера гелия, можно показать, что для длины связи пары атомов в тримере гелия справедливо соотношение [23]

$$s_{eff}(v \rightarrow \infty) = s_0 - 3 \langle r_3 \rangle / 4.$$

Зависимость получаемых значений s_{eff} для атомов He, димеров He₂ и тримеров He₃ от обратного квадрата скорости частиц пучка v изображена на рис. 7.

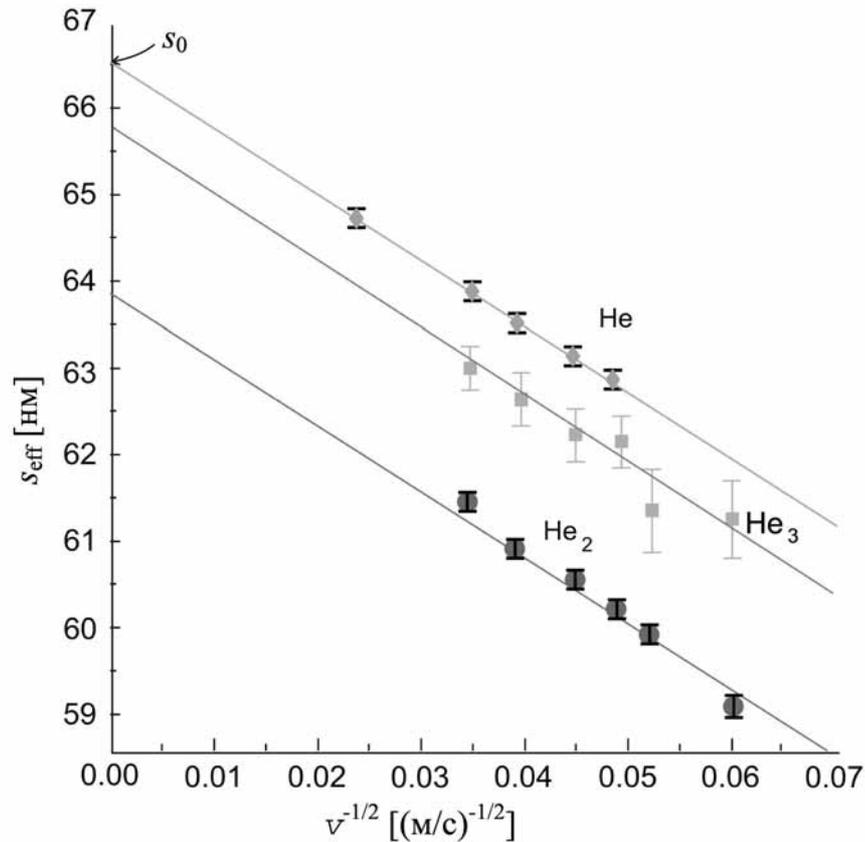


Рис. 7. Эффективная ширина щели s_{eff} , получаемая при обсчете экспериментальных интенсивностей дифракционных максимумов для атомов He, димеров He₂ и тримеров He₃ в зависимости от $v^{-1/2}$.

Результаты обработки дифракционных спектров в виде значений длин связи димеров, тримеров, констант взаимодействия и геометрических параметров решеток для всех проведенных экспериментов представлены в табл. 1. Энергия связи димера гелия определяется соответствующей длиной связи частицы из уравнения [24]:

$$|E_b| = \frac{\hbar^2}{4m\langle r_2 \rangle^2}, \quad (11)$$

где m – масса атома гелия ^4He .

Таблица 1. Средняя длина связи димера и тримера гелия $\langle r \rangle$ для случая проведения измерений при падении пучка исследуемых частиц на решетку под прямым углом к ее плоскости, $\Theta' = 0$; t – толщина решетки, β – угол отклонения стенки прутьев решетки от прямого (в направлении движения частиц), s_0 – геометрическая ширина щели решетки, C_3 – константа Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, E_b – энергия связи димера гелия

решетка №	$t, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$s_0, \text{Å}$	$C_3, \text{мэВ нм}^3$	$E_b, \text{К}$ для димера	$\langle r \rangle, \text{Å}$
He_2						
1	692 ± 5	12.7 ± 0.2	708 ± 2	0.113 ± 0.01	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$51 +4/-3$
2	580 ± 10	11 ± 0.3	682.1 ± 0.8	0.113 ± 0.01	$1.72 \cdot 10^{-3}$	42 ± 4
3	1210 ± 5	5.3 ± 0.2	666 ± 0.5	0.113 ± 0.01	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$47 +9/-6$

4. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИНЫ СВЯЗИ ЧАСТИЦ ПРИ $\Theta' \neq 0$

При падении пучка частиц на дифракционную решетку под прямым углом к ее плоскости, значения ошибок в определении длин связи тримеров, неприемлемо высоки, и иногда превышают определяемые длины связи. Для увеличения чувствительности метода воспользуемся нетангенциальной конфигурацией пучка и решетки [23]. Поворот решетки вокруг вертикальной оси, параллельной ее щелям, на угол Θ' эффективно уменьшает ее период и ширину щелей (рис. 8). Для выбранных в эксперименте углов поворота решетки $\Theta' = 18^\circ$ и 21° , эффективный период $d' = d \cos \Theta'$ составляет 96.0 и 94.6 нм, а проекция ширины щелей на плоскость, перпендикулярную оси пучка, уменьшается до $s_\perp = 34.0$ и 26.9 нм, соответственно. Так как для тримера гелия в основном состоянии с энергией связи $E_b = 126 \text{ мК}$ [25,26,27] теоретическое значение длины связи пар атомов составляет $\langle r_3 \rangle = 9.6 \text{ Å}$, то при повороте решетки отношение $\langle r_3 \rangle / s_\perp$ увеличивается от 0.016 для тангенциальной конфигурации до 0.028 и 0.036 для двух использованных углов поворота. Таким образом, нетангенциальная конфигурация уменьшает относительную погрешность и увеличивает чувствительность метода (уравнение (3)).

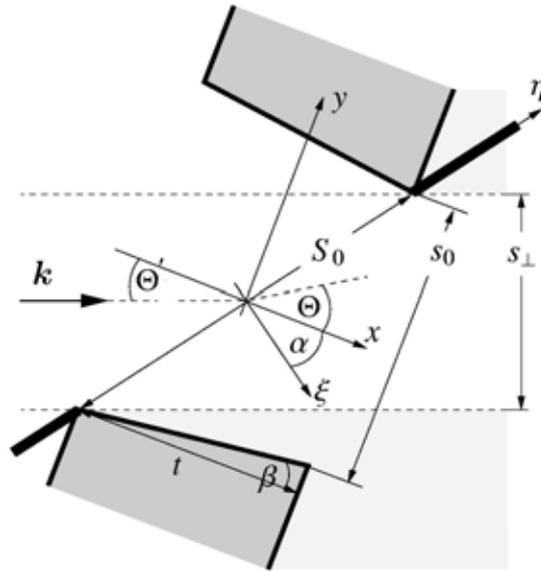


Рис. 8. Нетангенциальная конфигурация пучка и решетки ($\Theta' \neq 0$); S_0 – условная ширина щели тонкой пластины; s_0 – геометрическая ширина щели решетки; s_{\perp} – проекция ширины щелей на плоскость, перпендикулярную оси пучка; Θ – дифракционный угол; Θ' – угол поворота решетки вокруг вертикальной оси параллельной щелям; k – волновой вектор пучка.

Дифракционные спектры при нетангенциальной схеме обладают большой асимметрией главных дифракционных максимумов I_n одного порядка n , расположенных по разные стороны от центрального пика. Как видно из сравнения рисунков 9а и 9б, асимметрия интенсивностей пиков явно выражена при низкой скорости пучка, в то время как для высоких скоростей она практически отсутствует.

Наряду с асимметрией интенсивностей порядков наблюдается различие значений дифракционных углов одного порядка, расположенных по разные стороны центрального пика. Различие связано с изменением уравнения (3), описывающего углы положения максимумов дифракции, при нетангенциальной конфигурации пучка и решетки:

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{d} + \sin \Theta', \quad (12)$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2$ и т.д., Θ отсчитывается от направления нормали к поверхности решетки.

Из рис. 8 видно, что геометрическая ширина щели решетки s_0 , больше не является определяющей при описании интенсивностей дифракционных пиков. В качестве нового определяющего параметра удобно ввести условную ширину щели S_0 , тонкой пластины, расположенной вдоль оси η . Представляя падающий на поверхность плоской пластины пучок в виде плоской волны с волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$, получим изменение волнового вектора вдоль направления щели (ось η) при дифракции:

$$K(\Theta) = k[\sin(\Theta + \alpha) - \sin(\Theta' + \alpha)]. \quad (13)$$

Подставив решение уравнения (12) для Θ_n в уравнение (13), получим:

$$\frac{K(\Theta_n)}{\cos(\Theta' + \alpha)} = \frac{2\pi n}{d \cos \Theta'} + \lambda \frac{\text{tg} \Theta' - \text{tg}(\Theta' + \alpha)}{4\pi} \left(\frac{2\pi n}{d \cos \Theta'} \right)^2 \quad (14)$$

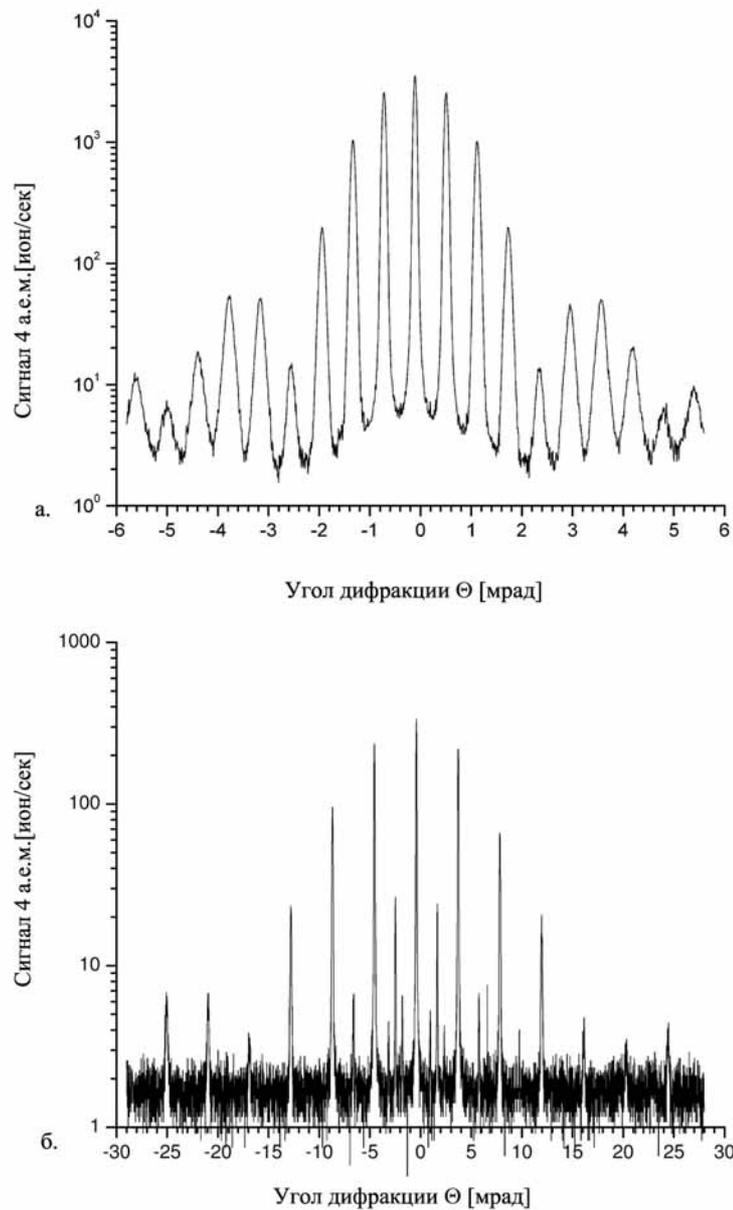


Рис. 9. Дифракционные спектры при повороте дифракционной решетки на угол $\Theta' = 21^\circ$; а. пучка атомарного гелия при температуре торможения 300 К, $\lambda_{\text{He}} = 0.56 \text{ \AA}$; б. пучка гелия при температуре 6 К, $\lambda_{\text{He}} = 3.8 \text{ \AA}$.

Как видно из уравнения (14), волновые векторы вдоль направления щели для дифракционных максимумов одного порядка, расположенных по разные стороны от центрального пика, отличаются не только знаком, но и численно, $K(\Theta_n) \neq -K(\Theta_{-n})$. Численная разность значений вектора определяется отличием направлений оси x (перпендикулярной плоскости решетки) и оси ξ (перпендикулярной плоскости условно плоской щели), т.е. значением угла α . Следовательно, асимметрия интенсивностей дифракционных пиков одного порядка по обе стороны от центрального является следствием непараллельности щели S_0 (ось η) и плоскости решетки (ось y). Для постоянного α асимметрия интенсивностей уменьшается с уменьшением длины волны де

Бройля, т.е. с увеличением скорости частиц. Из уравнения (14) следует, что если $\alpha = 0$, т.е. толщина дифракционной решетки t тоже равна нулю, то дифракционные максимумы одного порядка должны быть симметричны.

Уравнение для относительных интенсивностей [23] принимает вид:

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{1}{(S_{eff}^2 + \Delta^2)} \exp[-K(\Theta_n)^2 \Sigma^2] \exp[-K(\Theta_n)\Gamma] \frac{[\sin^2(K(\Theta_n)S_{eff}/2) + \text{sh}^2(K(\Theta_n)\Delta/2)]}{(K(\Theta_n)/2)^2}. \quad (15)$$

Здесь эффективная ширина щели определяется как

$$S_{eff} = S_0 - \text{Re} \int_{-S/2}^{S/2} d\eta (1 - \tau(\eta)),$$

где $\tau(\eta)$ – функция проницаемости щели S_0 , для которой справедливо уравнение (8) в которое вместо угла β необходимо подставить соответствующий угол между направлением пучка и плоскостью поверхности стенки прута: $\Theta' - \beta$ для нижней стенки, и $\Theta' + \beta$ для верхней (рис.8).

В уравнении (15):

$$\Delta = \text{Im}(R_1^+ + R_1^-); \Gamma = \text{Im}(R_1^+ - R_1^-); \Sigma = (\text{Re}(R_2^+ + R_2^-)/2)^{1/2},$$

где $R_1^\pm = \pm \int_0^{\pm S_0/2} d\eta (1 - \tau(\eta))$.

Уравнение (15) используется для описания экспериментальных значений относительных интенсивностей дифракционных максимумов I_n/I_0 в зависимости от порядка дифракции n . В качестве изменяемых параметров выступают значения S_{eff} , Δ , Σ и Γ . Наилучшее описание уравнением (15) экспериментального распределения относительных интенсивностей дифракционных максимумов определяет эффективную ширину щели решетки, соответствующую дифракции каждой из исследуемых частиц.

Для определения дины связей частиц правильно использовать значение проекции эффективной ширины щели на плоскость, перпендикулярную движению частиц

$$s_{\perp eff} = S_{eff} \cos(\Theta' + \alpha). \quad (16)$$

Зависимости, определенных из уравнения (16) экспериментальных значений $s_{\perp eff}$ от скорости частиц показаны на рис. 10. Подстановка в уравнение (16) выражения для S_{eff} дает уравнение для описания зависимости $s_{\perp eff}$ от скорости частиц и длины их связи. Для тримера гелия такое уравнение имеет вид [23]:

$$s_{\perp eff} = s_{\perp} - \frac{3}{4} \langle r_3 \rangle - \cos(\Theta' + \alpha) \text{Re}(R_1^+ + R_1^-). \quad (17)$$

Так же как и при тангенциальной конфигурации можно показать, что при $v \rightarrow \infty$ для димеров

$$s_{\perp eff}(v \rightarrow \infty) = s_{\perp} - \langle r_2 \rangle / 2.$$

Для длины связи пары атомов в тримере гелия справедливо

$$s_{\perp eff}(v \rightarrow \infty) = s_{\perp} - 3 \langle r_3 \rangle / 4.$$

В табл. 2 представлены значения средних длин связи кластеров при проведении экспериментов с нетангенциальной конфигурацией, полученные с использованием уравнения (16). Длина связи тримера гелия определяется из подгонки переменной $\langle r_3 \rangle$ уравнения (17) к экспериментальной зависимости $s_{\perp eff}(v)$.

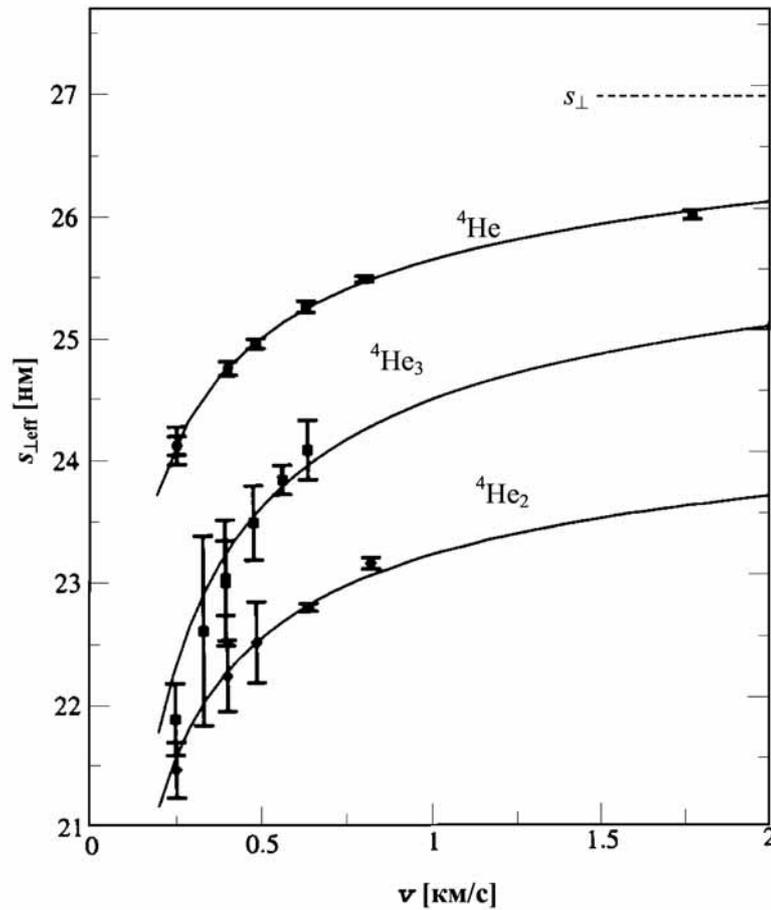


Рис. 10. Эффективная ширина щели $s_{\perp eff}$, получаемая при обсчете экспериментальных интенсивностей дифракционных максимумов для He, He₂ и He₃, в зависимости от скорости исследуемых частиц пучка ν , при $\Theta' = 21^\circ$. Кривые отображают теоретический расчет с использованием уравнения (15).

Таблица 2. Средняя длина связи димера и тримера гелия $\langle r \rangle$ при нетангенциальной конфигурации, $\Theta' \neq 0$; t – толщина решетки, β – угол отклонения стенки перемычки решетки от прямого (в направлении движения частиц), s_0 – геометрическая ширина щели решетки, C_3 – константа Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, E_b – энергия связи димера гелия

решетка №	$t, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	$s_0, \text{ \AA}$	$\Theta', ^\circ$	$C_3, \text{ мЭВ нм}^3$	$E_b, \text{ К}$ для димера	$\langle r \rangle, \text{ \AA}$
He ₂							
4	1100 ± 20	5.7 ± 0.5	598 ± 1	21	0.113 ± 0.01	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$48 +3/-2$
He ₃							
6	1100 ± 20	5.7 ± 0.5	604 ± 0.3	18	0.113 ± 0.01	–	$12 +5/-8$
6	1100 ± 20	5.7 ± 0.5	604 ± 0.3	21	0.113 ± 0.01	–	$10 +5/-7$

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных видно, что кластеры гелия, в сравнении с кластерами более тяжелых атомов благородных газов, обладают рядом необычных физических свойств. Небольшая масса гелия и слабое взаимодействие внутри димера обуславливают диффузный характер волновой функции, что приводит к сильной делокализации атомов в кластере. В этом проявляется сугубо квантовая природа самих частиц, которые нельзя рассматривать с классической или квазиклассической позиций. Это свойство отражает необычайно большая длина связи He_2 и He_3 .

Из табл. 1 видно, что кроме одного значения ($42 \pm 4 \text{ \AA}$) величины $\langle r_2 \rangle$ хорошо согласуются друг с другом и среднее значение длины связи составляет $47 (+9 / -6) \text{ \AA}$. Эта величина расходится с предсказаниями потенциала ТТЮ (51.8 \AA), но это расхождение не представляется принципиальным, поскольку функция потенциальной энергии ТТЮ обладает точностью 10%. Предложенный в [8] потенциал, построенный с учетом всех доступных ко времени выхода этой работы данных предсказывает $\langle r_2 \rangle \approx 46.4 \text{ \AA}$ и энергию связи 1.44 мК. Точность этого потенциала составляет 5%. Приведенные в табл. 1 результаты для $\langle r_2 \rangle$ являются наиболее точными из всех имеющихся. Они показывают, что описанный выше метод является единственно реальным средством исследования таких частиц. Значения длин связи свидетельствуют, что энергия связи в димере определяется тонким балансом потенциальной и кинетической энергии атомов. Несмотря на относительно глубокую потенциальную яму (рис. 1), энергия связи основного состояния очень мала и природа критического баланса между потенциальной и кинетической энергией атомов в димере представляет отдельную тему исследований в теоретическом и экспериментальном плане.

Несмотря на прецизионность экспериментальной установки и ее отдельных узлов существуют минимум два основных источника ошибок, контроль которых в ходе эксперимента невозможен. К ним относится некоторый дрейф условий эксперимента, длящегося более 12 часов. Вторым вероятным источником, является прогрев решетки который, несмотря на его физическую обоснованность, не поддается строгому контролю во время эксперимента. Все дело в том, что наноструктурные размеры решетки не позволяют проконтролировать равномерность распределения температуры по прутьям решетки.

Возможные причины неопределенностей определения величины $\langle r_2 \rangle$, связанные с методами обработки данных также вызывают существенный интерес. Одним из самых существенных является сложный метод обсчета экспериментальных данных, в котором принимается ряд упрощающих предположений, таких как вид потенциала взаимодействия молекула – поверхность решетки (1) и само значение C_3 , предполагающее бесконечную толщину решетки, что сильно упрощает уравнение (8). Другим обстоятельством является необходимость экстраполяции экспериментальных данных, полученных в сравнительно узком диапазоне значений скорости v на бесконечность. Возможно, что уточнение этих, а также некоторых других упрощающих предположений позволит улучшить воспроизводимость измерений и возможно уточнит теоретические представления о структуре связи в димере.

Наличие большого хвоста в распределении парных расстояний в тримере гелия указывает на диффузный характер расположения атомов в этой частице [6]. Поэтому говорить о строго определенной геометрии He_3 не приходится. Из табл. 2 следует, что средняя длина связи в He_3 составляет $11 (+5 / -8) \text{ \AA}$. Проблемы точности определения этой величины такие же, как и в случае размера димера, измеренного при $\Theta' \neq 0$. Учет возможных поправок может несколько изменить среднее значение, но не изменит сущности выводов о структуре димера и других его параметров, равно как и выводов о

достоинствах полуэмпирических и неэмпирических потенциалов, используемых для расчета этих параметров [9]. Несомненно, что и в этом случае метод обработки экспериментальных данных требует дальнейшего развития.

Из приведенных данных следует, что как димер так и тример, представляют большой интерес для детального исследования, поскольку являются наиболее слабосвязанными из всех известных до сих пор молекул. Природа этой связи является сугубо квантовой и не вписывается в привычные классические и квазиклассические представления.

Описываемый метод экспериментального исследования частиц при помощи неразрушающего способа отделения их друг от друга и от других составляющих пучка, позволяет получить детальную информацию об их строении. Неоспоримые преимущества этого метода делают одной из первоочередных задач разработку более глубоких теоретических основ метода и в частности, уточнение потенциала взаимодействия кластеров с решеткой.

Дальнейшее совершенствование экспериментального и теоретического арсенала этого метода позволит получить еще более интересную и точную информацию о свойствах слабо связанных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haberland H.* Clusters of atoms and molecules. V. 1–2. Berlin: Springer, 1994.
2. *Sugano S., Koizumi H.* Microcluster Physics. Berlin: Springer, 1998.
3. *Jensen A.S., Riisager K., Fedorov D.V.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. № 1. P. 215.
4. *Kalinin A., Kornilov O., Rusin L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 16. P. 163402.
5. *Slater J.C.* // Phys. Rev. 1928. V. 32. № 3. P. 349.
6. *Lewerenz M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 11. P. 4596.
7. *Tang K.T., Toennies J.P., Yiu C.L.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 9. P. 1546.
8. *Gdanitz R.G.* // Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 923.
9. *Janzen A.R., Aziz R.A.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 22. P. 9626.
10. *Luo F., Kim G., McBane G.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 12. P. 9687.
11. *Schöllkopf W., Toennies J.P.* // Science. 1994. V. 266. P. 1345.
12. *Grisenti R.E., Schöllkopf W., Toennies J.P. et al.* // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. № 3. P. 033608.
13. *Lim T.K., Duffy S.K., Damer W.C.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. № 7. P. 341.
14. *Grisenti R.E., Schöllkopf W., Toennies J.P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 11. P. 2284.
15. *Grisenti R.E., Schöllkopf W., Toennies J.P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 9. P. 1755.
16. *Lennard-Jones J.E.* // Trans. Faraday. Soc. 1932. V. 28. P. 334.
17. *Samelin B.* Neu- und Weiterentwicklung von Elektronenstossionisationsdetektoren. Ph.D. thesis. Göttingen: MPI für Strömungsforschung, 1993.
18. *Savas T.A., Shah S.N., Schattenburg M.L. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. № 6. P. 2732.
19. *Schöllkopf W., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 3. P. 1155.
20. *Alt E.O., Grassberger P., Sandhas W.* // Nucl. Phys. B. 1967. V. 2. P. 167.
21. *Hegerfeldt G.C., Kohler T.* // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. P. 023606.
22. *Bevington P.R.* Data reduction and error analysis for the physical sciences. New-York: McGraw-Hill, 1969.
23. *Stoll W.M.* Materie-Optik mit Edelgasmolekülen an Nanostrukturen. Ph.D. thesis. Göttingen: Georg-August-Universität, 2003.
24. *Lekner J.* // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 619.
25. *Barletta P., Kievsky A.* // Phys. Rev. A. 2001. V. 64. № 4. P. 042514.

26. *Motovilov A.K., Sandhas W., Sofianos S.A., Kolganova E.A.* // *Eur. Phys. J. D.* 2001. V. 13. P. 33.
27. *Braaten E., Hammer H.-W.* // *Phys. Rev. A.* 2003. V. 67. P. 042606.