

Абсолютные сечения прилипания электрона к молекулярным кластерам. II. Образование $(\text{H}_2\text{O})_N^-$, $(\text{N}_2\text{O})_N^-$, $(\text{N}_2)_N^-$

© А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов

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

(Поступило в Редакцию 12 февраля 2006 г.)

Методом пересекающихся в вакууме пучков кластеров и электронов измерены абсолютные сечения прилипания $\sigma^-(E, N)$ электрона к кластерам $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2)_N$ при варьировании энергии электронов E и размера кластеров N . Обнаружены континуумы $\sigma^-(E)$, которые хорошо коррелируют с функциями возбуждения внутренних степеней свободы молекул электронным ударом. Прилипание электрона при этом происходит вследствие сольватации электрона в кластере. Зависимости $\sigma^-(N)$ образования $(\text{H}_2\text{O})_N^-$, $(\text{N}_2\text{O})_N^-$, $(\text{N}_2)_N^-$ носят резко выраженный пороговый характер, что объясняется увеличением вероятности термализации и сольватации электрона с ростом N . Оценки скорости потери энергии медленным электроном в кластере показали, что при $E = 0.2 \text{ eV}$ для $(\text{H}_2\text{O})_{900}$, $(\text{N}_2\text{O})_{350}$ и $(\text{N}_2)_{260}$ потери составляют $3.0 \cdot 10^7$, $2.7 \cdot 10^7$ и $6.0 \cdot 10^5 \text{ eV/m}$. Наиболее быстрое увеличение $\sigma^-(N)$ с ростом N зарегистрировано при $E \rightarrow 0$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ и $(\text{N}_2)_N$, что объясняется поляризационным захватом s -электрона. Так, при $E = 0.1 \text{ eV}$ и $N = 260$ для кластеров H_2O , N_2O и N_2 соответственно получено $\sigma^- = 3 \cdot 10^{-13}$, $8 \cdot 10^{-14}$ и $1.4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. При $E = 11 \text{ eV}$ для $(\text{H}_2\text{O})_{200}$, $(\text{N}_2\text{O})_{350}$ и $(\text{N}_2)_{260}$ получено $\sigma^- = 9 \cdot 10^{-16}$, $2.4 \cdot 10^{-14}$ и $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, а при $E = 30 \text{ eV}$ для $(\text{N}_2\text{O})_{10}$ $\sigma^- = 3.6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ и для $(\text{N}_2)_{125}$ $\sigma^- = 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

PACS: 34.80.Ht, 36.40.-c, 36.40.Wa

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, в столкновениях кластеров из молекул воды между собой и с твердой поверхностью образуются заряженные частицы, и наблюдается электризация поверхности [1–4]. Кластерообразование в газовых лазерах с адиабатическим охлаждением газа и возбуждение молекул электронами [5,6] может индуцировать срыв генерации излучения из-за каталитического действия кластеров на скорость релаксации возбужденных молекул [7–10], а также вследствие прилипания электронов к кластерам и выноса их из области генерации. 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 [11–19] и механизмов излучения [20–27].

В настоящей работе методом пересекающихся пучков кластеров и электронов в вакууме исследовано прилипание электрона e^- к кластерам $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2\text{O})_N$ и $(\text{N}_2)_N$. Получены зависимости абсолютных сечений образования стабильных к автоотрыву электрона анионов $\sigma^-(E, N)$ от размера кластера N и энергии электрона E в диапазоне $2 \leq N \leq 2000$, $0.1 \leq E \leq 65 \text{ eV}$.

Методика эксперимента

Исследования проведены на крупномасштабном (4.5 m^3) трехсантиметровом генераторе молекулярных пучков с мощными средствами вакуумной откачки, позволяющими откачивать большие объемы газа через сопло и, как следствие, получать кластеры большого размера [28,29]. Пучок кластеров формировался из осевой части струи конденсирующегося газа за звуковым соплом диаметром d_* [28,29]. Размер кластеров в пучке регулировался изменением давления газа P_0 в сопловом источнике. При расширении газа из перегретого состояния зависимости среднего размера кластеров в пучке \bar{N} от d_* , P_0 и температуры газа в сопловом источнике T_0 при $\bar{N} > 5$ имеют следующий вид: $\bar{N}(\text{H}_2\text{O}) = 1.48 \cdot 10^{14} P_0^2 T_0^{-8.2} d_*^{1.26}$; $\bar{N}(\text{N}_2\text{O}) = 1.62 \cdot 10^{19} P_0^{2.5} T_0^{-12.25} d_*^{1.75}$; $\bar{N}(\text{N}_2) = 3.08 \cdot 10^5 P_0^2 T_0^{-6.4} d_*^{1.44}$, где P_0 выражено в паскалях, T_0 — в кельвинах, а d_* — в миллиметрах [11,30–32].

Электронный пучок формировался с помощью источника типа пушки Пирса [33] с оксидным катодом косвенного накала. Схема электронной пушки и ее характеристики приведены в [34]. Ширина функции распределения электронов по энергии $f_e(E)$, измеренная на полувысоте $f_e(E)$, не превышала 0.3 eV . Поперечному уширению пучка электронов препятствовало наложенное вдоль оси пучка постоянное магнитное поле. Диаметр молекулярного пучка было около 5 , а диаметр электронного пучка на входе в коллектор электронов не превышал 2 mm . Поэтому ток ионов, образующихся в области пересечения пучков, $j^{+,-} \propto i$ (ток электронов). При энергии E ,

превышающей потенциал ионизации кластера, раздельная регистрация тока положительных j^+ и отрицательных j^- ионов обеспечивалась сепарацией ионов электрическим полем в пространстве между электронной пушкой и коллектором ионов (цилиндром Фарадея).

Методика определения удельного σ_1^- и полного $\sigma^- = \sigma_1^- N$ сечений прилипания электрона к кластеру и сечений σ_1^+ и σ^+ ионизации кластера электроном подробно описаны в работе [35], посвященной образованию анионов $(\text{CO}_2)_N^-$. Сечения определялись с использованием следующего выражения:

$$\sigma_1^{+,-} = \sigma_0^{+,-} [j_0^{+,-}(P_0)/j^{+,-}(P_0)] [J_0(P_0)/J(P_0)]. \quad (1)$$

Здесь $\sigma_0^{+,-}$ соответственно сечение ионизации молекулы и прилипания к ней электрона, $j^{+,-}$ — ток ионов, образующихся в области пересечения молекулярного и электронного пучков при расширении без конденсации газа в струе (в отсутствии кластеров в пучке), J_0 и J — плотность потока молекул в пучке (интенсивность пучка) соответственно при расширении газа без конденсации и с конденсацией. Методика измерения интенсивности J_0 и J подробно была описана в [36].

Для определения $\sigma_1^{+,-}$ по формуле (1) использованы результаты измерения абсолютных сечений $\sigma_0^+(\text{N}_2\text{O})$ [37], $\sigma_0^-(\text{N}_2\text{O})$ [38], $\sigma_0^+(\text{H}_2\text{O})$ [39], $\sigma_0^-(\text{H}_2\text{O})$ [40], $\sigma_0^+(\text{N}_2)$ [37]. (Молекула N_2 не образует стабильных к автоотрыву состояний N_2^- и N^- [41]). Измерения $\sigma_1^{+,-}$ проводились при непрерывной записи параметров, входящих в (1), суммарная погрешность которых не превышала 5%. Ошибка в измерении $\sigma_1^-(\bar{N})$ в основном связана с ошибкой измерения зависимости $\bar{N}(P_0)$. В исследованном нами диапазоне значений P_0 величина \bar{N} измерялась с точностью не хуже 50% при $\bar{N} < 30$, а с увеличением \bar{N} погрешность уменьшалась. Отметим также, что измеряемая в эксперименте величина σ_1^- — это сечение, усредненное по $f_e(E)$ и функции $f(N)$ распределения кластеров по размерам. С определенной в [35] точностью сечение $\sigma_1^{+,-}(\bar{N}) = \sigma_1^{+,-}(N)$ равно истинному сечению. Поэтому ниже на рисунках использованы истинные размеры. Влияние распределения $f_e(E)$ на σ_1^- существенно лишь при $E \rightarrow 0$, когда наблюдается резкий рост $\sigma_1^-(E)$. Это учитывалось с помощью методики, предложенной в [6].

Результаты

При увеличении давления P_0 кластеризация пучка происходит достаточно резко. Наиболее отчетливо это проявляется на зависимостях $J(P_0)$. Начало резкого роста $J(P_0, T_0)$ используется для определения значений P_0, T_0 интенсивной кластеризации пучка из-за обогащения пучка кластерами [11,23]. На рис. 1, где приведены зависимости $\sigma_1^-(P_0)$ для нескольких значений энергии E , начало сильной кластеризации пучка H_2O и N_2O отмечено вертикальными стрелками. В этих экспериментах $d_* = 1 \text{ mm}$, $T_0 = 290 \text{ K}$ для пучка N_2O и 450 K для H_2O .

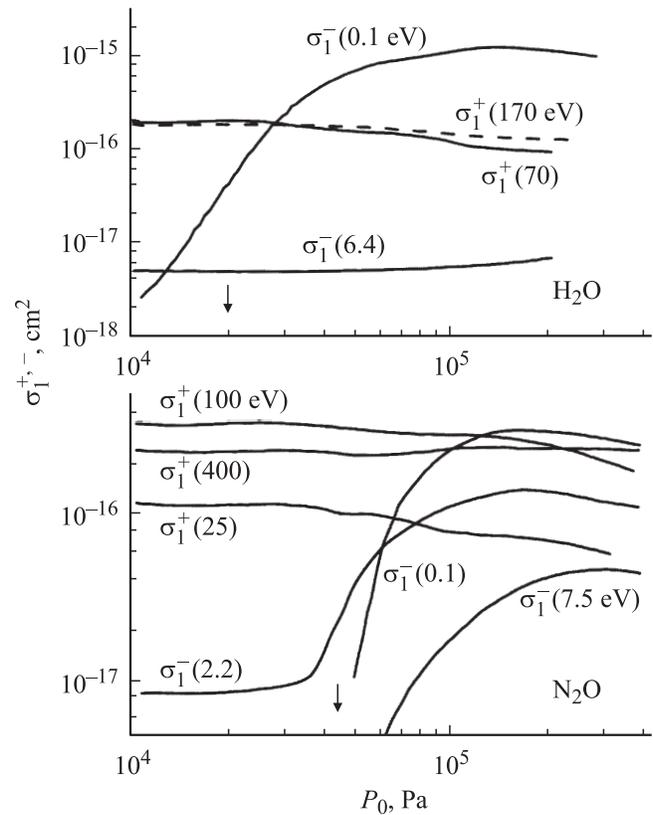


Рис. 1. Удельные сечения образования ионов в пучке $\sigma_1^{+,-}$ в зависимости от давления газа в сопловом источнике пучка P_0 при разных значениях энергии электрона E .

Для сравнения на рис. 1 приведены также удельные сечения ионизации $\sigma_1^+(P_0)$, измеренные в данной работе в тех же условиях, что и $\sigma_1^-(P_0)$.

На рис. 1 видно, что появление кластеров в пучке приводит к уменьшению $\sigma_1^+(P_0)$. Это объясняется неупругими потерями энергии первичного и вторичного электронов при движении через кластер [42,43]. Поведение зависимостей $\sigma_1^-(P_0)$ определяется значением энергии E . При $E = 6.4$ для пучка H_2O и 2.2 eV для N_2O кривые $\sigma_1^-(P_0)$ начинаются в области значений P_0 , при которых в пучке нет кластеров. Образование анионов при этом связано с процессом диссоциативного прилипания электрона: $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}^-$ [40] и $\text{N}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^-$ [41]. В целом, выбор значений E , при которых были измерены зависимости $\sigma_1^-(P_0)$, определялся поведением зависимостей $\sigma_1^-(E)$.

На рис. 2–4 показаны зависимости удельных сечений прилипания электрона $\sigma_1^-(E)$ к кластерам $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2\text{O})_N$ и $(\text{N}_2)_N$ соответственно. Кривые $\sigma_1^-(E)$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ совмещены при $E = 0.1$, а для кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ — на наиболее крутом участке — при $E = 3 \text{ eV}$. Для кластеров $(\text{N}_2)_N$ сечения $\sigma_1^-(E)$ приведены на рис. 4 в абсолютных единицах. При этом полная кривая $\sigma_1^-(E)$ при $E \rightarrow 0$ показана только для $N = 260$, а остальные кривые „обрезаны“ при $E \approx 0.8 \text{ eV}$ в области локального

минимума на кривых $\sigma_1^-(E)$. Абсолютные значения σ_1^- для кластеров $(H_2O)_N$ и $(N_2O)_N$ при различных значениях E можно легко получить, используя абсолютные сечения $\sigma_1^-(N)$, представленные на рис. 5.

На рис. 2, 3 кривые, отмеченные „ $N = 1$ “, получены в данной работе при отсутствии кластеров в пучке. Кривыми a показаны в сравнимых единицах токи отрицательных ионов $j_0^-(E)$, зарегистрированные

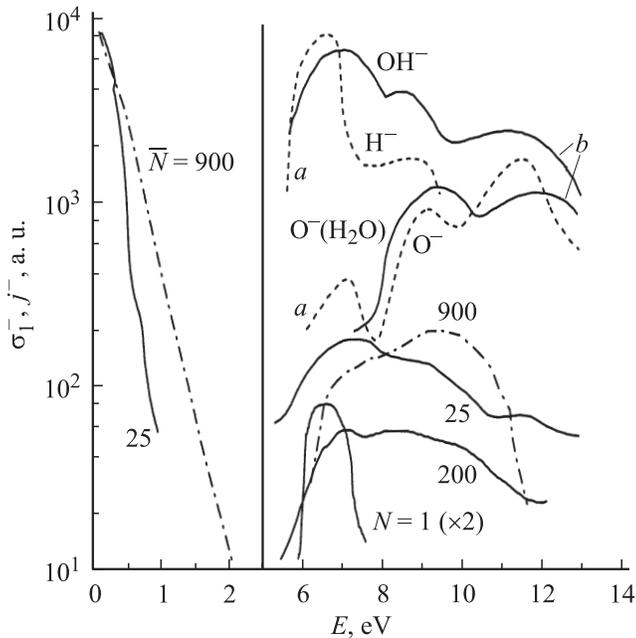


Рис. 2. Удельное сечение прилипания электрона σ_1^- к кластерам $(H_2O)_N$ и ток анионов j^- (кривые a, b) в зависимости от энергии электрона E .

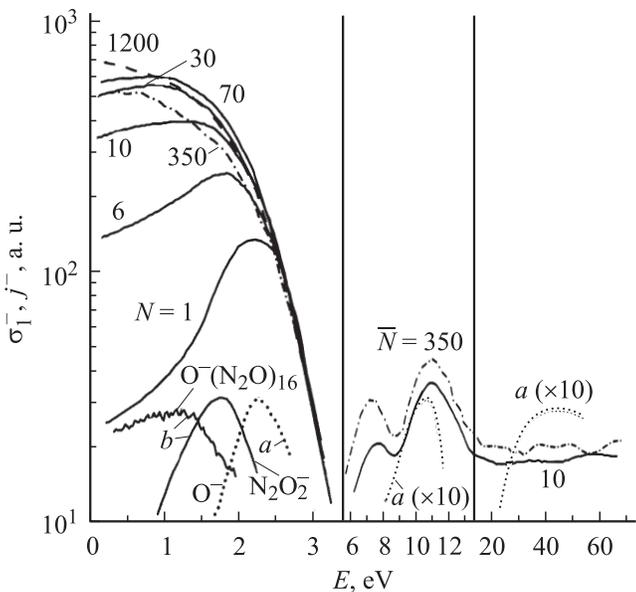


Рис. 3. Удельное сечение прилипания электрона σ_1^- к кластерам $(N_2O)_N$ и ток анионов j^- (кривые a, b) в зависимости от энергии электрона E .

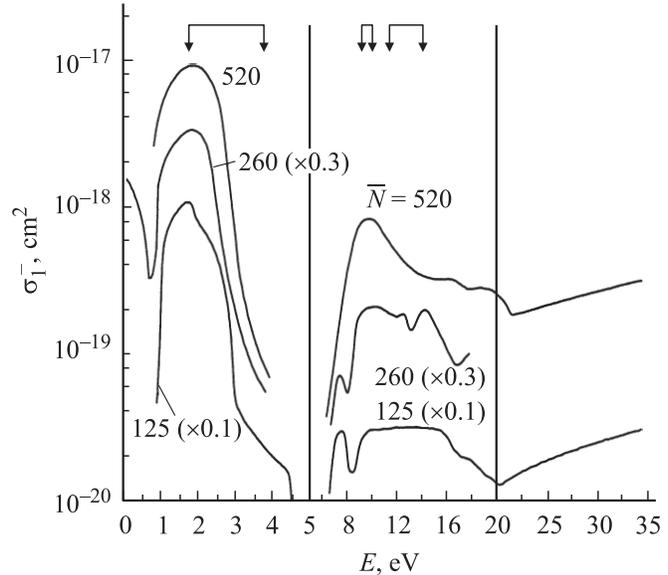


Рис. 4. Удельное сечение прилипания электрона σ_1^- к кластерам $(N_2)_N$ в зависимости от энергии электрона E .

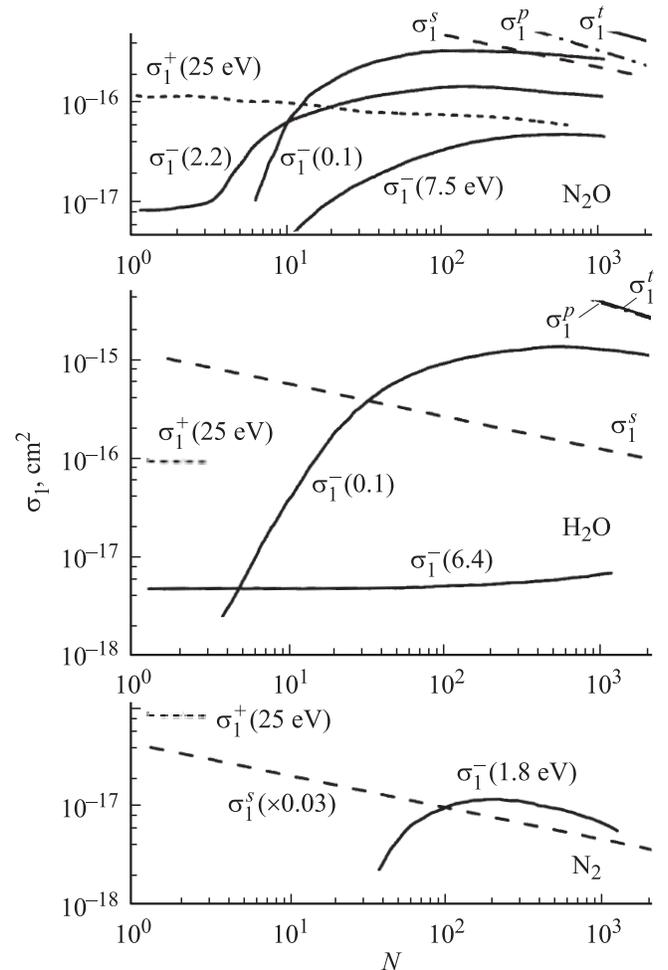


Рис. 5. Удельные сечения σ_1^+ (пунктир) и σ_1^- в зависимости от размера кластеров N . Расчетные удельные геометрические сечения σ_1^s , сечения дипольно-поляризационного захвата σ_1^p при энергии электрона $E = 0.1$ eV и суммы $\sigma_1^t = \sigma_1^s + \sigma_1^p$ в зависимости от N .

в мономолекулярном пучке, т.е. в отсутствии кластеров. Кривые b — это токи j_N^- идентифицированных масс-спектрометром отрицательных ионов в пучке, содержащем кластеры малого размера. Эти токи приведены также в сравнимых единицах. Ссылки на работы, в которых получены кривые a , b , будут сделаны ниже при обсуждении зависимостей $\sigma_1^-(E)$.

Обсуждение результатов

Известно [41], что различие конфигурации нейтральных и заряженных молекул препятствует образованию стабильных ионов H_2O^- , N_2O^- и N_2^- . В парных столкновениях электрона с молекулами H_2O и N_2O образование стабильных к автоотрыву электрона анионов происходит в процессе диссоциативного прилипания, в котором образуются анионы H^- , O^- , OH^- (для H_2O) и O^- (для N_2O) [41]. Для молекул N_2O наблюдался также процесс полярной диссоциации [37]: $\text{N}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{O}^- + e^-$. Стабильные состояния N^- не зарегистрированы [44]. Процесс образования тяжелых молекулярных кластерных анионов при $E \rightarrow 0$ впервые наблюдался в пучковых экспериментах сначала с $(\text{CO}_2)_N$ [45–48], а затем с $(\text{N}_2\text{O})_N$ [47–51], $(\text{H}_2\text{O})_N$ [43,47,50] и $(\text{N}_2)_N$ [52–54]. Это позволило предположить, что электрон, потерявший начальную энергию E на возбуждение молекул в кластере, может термализоваться и сольватироваться в кластере в результате поляризационного взаимодействия с окружающими его молекулами. При этом начальная энергия электрона E и энергия его сольватации $E_s(e^-)$ частично или полностью могут быть выведены из кластера в результате испарения молекул или эжекции из кластера возбужденной молекулы (фрагментов молекулы).

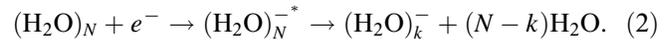
H_2O

Прилипание электрона к кластерам воды вызывает особый интерес отчасти уже потому, что примеси паров воды могут инициировать образование смешанных кластеров, например, с молекулами CO_2 , N_2O , N_2 [31,55] в газодинамических системах различного назначения. Активно исследуется образование нейтральных и заряженных кластеров воды и процессы с их участием в мезосфере Земли [2,56].

Для молекул H_2O в газовой фазе зарегистрированы три пика $\sigma_0^-(E)$ диссоциативного прилипания с максимумами при энергии $E = 6.4$, 8.7 и 12 eV [57]. Согласно измерениям сечений $\sigma_0^-(E)$ [40] и состава анионов [58], максимальное сечение $\sigma_0^- = 4.8 \cdot 10^{-24}$ m² реализуется при $E = 6.4$ eV. Основной вклад в сечение $\sigma_0^-(E)$ вносит образование аниона H^- (см. кривые a на рис. 2). Пучковые исследования прилипания электрона к H_2O [59] в условиях, при которых в пучке кроме молекул были кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{N \leq 5}$, показали, что основной вклад в ток кластерных анионов вносят гетероионы $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_{N \leq 3}$ и

$\text{O}^- (\text{H}_2\text{O})_{N \leq 2}$ (см. кривые b на рис. 2). Исследования [59] были проведены в области энергий $E = 4–14$ eV. Пороговая энергия диссоциативного прилипания e^- к H_2O с образованием OH^- равна 3.3 , а O^- — 3.5 eV [60,61]. В [59] не были зарегистрированы анионы $(\text{H}_2\text{O})_N^-$, хотя их существование обосновано экспериментально [62–64] и теоретически [65–68]. Причиной этого может быть то, что в работе [59] были реализованы условия образования в струе лишь малых кластеров (зародышей конденсации). В малом кластере электрон не может быть локализован, так как кластер испаряется при торможении электрона. Для образования $(\text{H}_2\text{O})_N^-$ кластер должен быть такого размера, чтобы сумма начальной энергии электрона E и энергии сольватации в кластере $E_s(e^-)$ была меньше энергии испарения кластера. В жидкой воде $E_s(e^-) \approx 3.3$ eV [69], а в кластерах зависит от N . Например, при $N = 14$ $E_s(e^-) \approx 0.8$ eV [63,67,70]. Поскольку сольватация электрона — это коллективный процесс, то существует минимальный размер аниона $(\text{H}_2\text{O})_N^-$. При этом исходный размер $(\text{H}_2\text{O})_N$ для этого аниона тем больше, чем выше сумма $E + E_s(e^-)$.

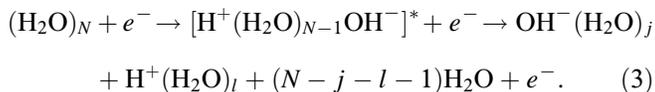
На рис. 2 видно, что (в отличие от молекулы) кластер воды захватывает электрон при $E \rightarrow 0$ с образованием долгоживущего аниона $(\text{H}_2\text{O})_k^-$. Зависимость $\sigma_1^-(E)$ на рис. 2 при $E < 2$ eV хорошо коррелирует с зависимостью сечения колебательно-вращательного возбуждения молекулы H_2O электронным ударом [71,72]. Следовательно, дипольно-поляризационный захват налетающего электрона эффективно завершается термализацией и сольватацией электрона:



На рис. 2 видно, что в области энергий $E = 5.3–13$ eV зависимость $\sigma_1^-(E)$ по мере увеличения N трансформируется в широкий купол с максимумом при $E = 9.3$ eV. Из обзора данных по фотопоглощению пара H_2O [73] следует, что зависимости $\sigma_1^-(E)$ при $E > 5$ eV хорошо коррелируют со спектром фотопоглощения. Действительно, первый максимум в спектре фотопоглощения ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) наблюдается при энергии фотонов 7.5 eV. На рис. 2 видно, что максимумы $\sigma_1^-(E)$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{200}$ находятся при $E = 7.2$ и 7.4 eV. В области энергии фотонов $8.8–9.9$ eV зарегистрирована прогрессия диффузных полос фотопоглощения ($\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$), перекрывающаяся непрерывным спектром. Далее наблюдаются серии диффузных ($\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$, $10–10.4$ eV), ($\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$, $10.2–10.6$ eV) и одиночных ($\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}$, 11.0 eV), ($\tilde{F} \leftarrow \tilde{X}$, 11.1 eV) полос фотопоглощения, а также сходящиеся к потенциалу ионизации H_2O ($U_0 = 12.61$ eV [61]) ридберговские серии полос фотопоглощения. Таким образом, наличие континуума на кривых $\sigma_1^-(E)$ при $E > 5.5$ eV связано с термализацией электрона при движении через кластер в результате резонансных взаимодействий с молекулами H_2O и реализацией процесса (2).

Наряду с процессом (2) и диссоциативным механизмом образования кластерных анионов воды реальным

является процесс полярной фрагментации кластеров воды [4]:



Известно [74], что в жидкой воде полярная диссоциация (реакция автопротолиза) начинается при $E = 0.58 \text{ eV}$. Это связано с высокой энергией гидратации ионов H^+ и OH^- . Размерные зависимости энергии гидратации этих ионов в кластерах воды получены в [4], там же получены зависимости пороговой энергии E_{PF} процесса (3) от j для кластера размером $i + j + 1 = 17$ и при изменении $i + j$ от 16 до 31 для $i = 15$. Оказалось, что для кластера из 17 молекул минимальная величина $E_{PF} = 5.1 \text{ eV}$ реализуется при $j = 11$, а для кластера из 31 молекулы при $j = 15$ получено $E_{PF} \approx 5 \text{ eV}$.

N₂O

Электрон- и фотоиндуцированные процессы с участием молекул N_2O вызывают повышенный интерес, в частности, из-за влияния на содержание озона в атмосфере Земли [75]. Прилипание электрона к молекуле и кластерам N_2O является одним из направлений таких исследований [38,76–82]. Впервые продукты диссоциативного прилипания e^- к малым кластерам N_2O при $E < 2.5 \text{ eV}$ были зарегистрированы в [76] (см. кривые b на рис. 3). Как следует из [30,83], условия формирования пучка кластеров в [76] соответствовали начальной стадии конденсации N_2O в струе. В пучковых экспериментах [84,85] с более крупными кластерами при $E < 3 \text{ eV}$ были обнаружены также анионы $(\text{N}_2\text{O})_N^-$ ($N > 1$). В работе [86] проводилось сравнение выхода анионов $(\text{N}_2\text{O})_N^-$ и $\text{O}^-(\text{N}_2\text{O})_N$ при столкновении кластера с электроном ($1 < E < 10 \text{ eV}$) и атомом K^{+*} в высоковозбужденном ридберговском состоянии. Абсолютные сечения прилипания электрона к кластерам $(\text{N}_2\text{O})_N$ впервые были измерены в [45,48–51].

Для свободных молекул N_2O наиболее резко выраженные пики сечений $\sigma_0^-(E)$ диссоциативного прилипания реализуются при двух значениях энергии $E = 2.25$ и 10.7 eV (см. рис. 3, кривые a [38], которые даны в сравнимых единицах). Из схемы электронных термов для основных состояний иона N_2O^- (\tilde{A}) и молекулы N_2O (\tilde{X}) в функции от длины связи $\text{N}_2\text{—O}$ для линейной и изгибной конфигурации [87] следует, что пересечение правых ветвей кривых \tilde{A} и \tilde{X} происходит в области энергий выше предела диссоциации N_2O^- на N_2 и O^- . При этом для перехода из состояния \tilde{X} в \tilde{A} при линейной конфигурации N_2O и N_2O^- в соответствии с принципом Франка–Кондона необходима энергия около 1 eV . Возбуждение деформационных колебаний молекулы N_2O приводит к уменьшению пороговой энергии перехода в короткоживущее состояние N_2O^{*-} . Одновременно уменьшается время движения по связи $\text{N}_2\text{—O}^-$ до момента пересечения термов \tilde{A} и \tilde{X} , т.е. сокращается

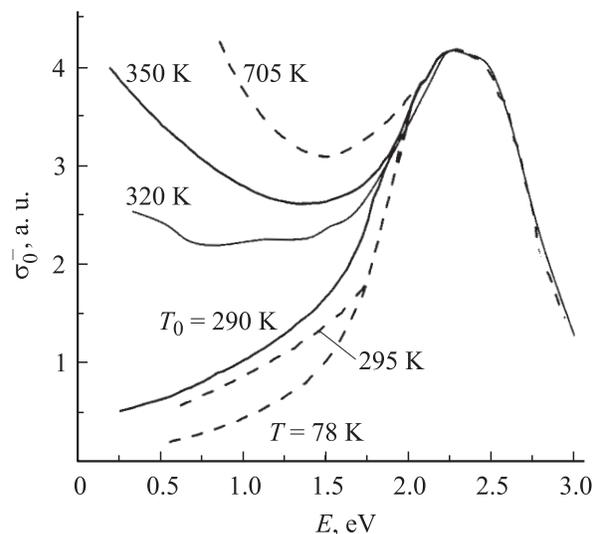


Рис. 6. Сечения прилипания электрона σ_0^- к молекулам N_2O в пучке (сплошные линии) и в объеме (пунктир) в зависимости от энергии электрона E для разных значений температуры газа в сопловом источнике T_0 и в объеме T .

время, в течение которого автоотрыв электрона от комплекса N_2O^{*-} еще возможен. Следовательно, чем выше начальное возбуждение изгибных колебаний молекулы N_2O , тем меньше должна быть пороговая энергия диссоциативного прилипания электрона и больше сечение σ_0^- при этом значении E [41]. Это действительно наблюдается в эксперименте.

На рис. 6 показаны зависимости $\sigma_0^-(E)$, полученные в данной работе при разной температуре N_2O в сопловом источнике пучка T_0 (сплошные кривые) и в [77] — при разной равновесной температуре T газа N_2O в объеме (пунктир). Значения T_0 и T указаны у кривых. Давление газа в сопловом источнике было $P_0 = 2.25 \cdot 10^4$ — кривая для 320, $6 \cdot 10^3$ — 320 и $3.25 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ — 350 К. Диаметр сопла $d_* = 1 \text{ mm}$. При указанных значениях P_0 , T_0 , d_* кластеры в струе не образуются [11,32,83]. Все кривые на рис. 6 нормированы на величину $\sigma_0^-(E)$ при $E = 2.25 \text{ eV}$. Видно хорошее согласие в поведении кривых $\sigma_0^-(E)$ в равновесных условиях [77] и в наших пучковых экспериментах. Это означает, что при заданных P_0 , T_0 , d_* колебательная релаксация N_2O в струе за звуковым соплом „заморожена“ из-за малости величины $P_0 d_*$ и, как следствие, недостаточного количества столкновений между молекулами в струе.

На рис. 6 видно, что с увеличением T_0 пороговая величина энергии $E = E_*$ появления анионов уменьшается. При $E \leq E_*$ ток анионов $j_0^-(E)$ резко падал к нулю. Кривые $j_0^-(E)$ для различных T_0 при уменьшении E оборваны при $E = E_*$. Как видно на рис. 6, при $T_0 = 350 \text{ K}$ $E_* = 0.17 \text{ eV}$. Эта величина близка к измеренной в [88], где получено $E_* = 0.14 \text{ eV}$, но существенно расходится с *ab initio* расчетами [89]. Поскольку $E_D(\text{N}_2\text{—O}) = 1.72 \text{ eV}$, а энергия сродства e^- к O $E_a^-(\text{O}) = 1.47 \text{ eV}$ [61,69],

то для молекулы N_2O в основном состоянии имеем $E_* = 0.25$ eV. Отметим, что зависимость σ_0^- от колебательного состояния молекул обнаружена для многих газов [41]. Поэтому этот эффект можно использовать в исследованиях колебательной релаксации молекулярных газов, например в сверхзвуковых струях.

При появлении кластеров в струе равновесие между колебательными и поступательными степенями свободы молекул восстанавливается [7,9,10]. Поэтому увеличение сечения $\sigma_1^-(E)$ на рис. 3 при $E \rightarrow 0$ не может быть связано с колебательным возбуждением молекул (рис. 6). Такое поведение $\sigma_1^-(E, N)$ может быть следствием двух процессов — поляризационного захвата медленного электрона, термализацией и сольватацией его в кластере, а также следствием уменьшения с ростом N пороговой энергии диссоциативного прилипания электрона за счет энергии сольватации O^- в кластере $(N_2O)_N$. Качественное различие в поведении кривых $\sigma_1^-(E, N)$ при $E \rightarrow 0$ на рис. 3 и 2 соответственно для кластеров $(N_2O)_N$ и $(H_2O)_N$ указывает на то, что s -электрон не захватывается кластерами $(N_2O)_N$. Поэтому на рис. 3 нет резко выраженного роста сечения $\sigma_1^-(E)$ при $E \rightarrow 0$ [34], а даже наоборот, при $N < 350$ сечение $\sigma_1^-(E)$ уменьшается. Увеличение $\sigma_1^-(E)$ при $E \rightarrow 0$ с ростом N , начиная с $N = 350$, можно объяснить тем, что при $N > 290$ в предположении сферической симметрии кластера его радиус (см. ниже) становится больше среднего радиуса R_p пролета p -электрона с энергией $E = 0.1$ eV ($R_p = \hbar/(m_e E)^{1/2}$, где \hbar — постоянная Планка, m_e — масса электрона) относительно центра симметрии кластера. При этом увеличение геометрического сечения кластера с ростом N в сумме с сечением поляризационного захвата электрона обеспечивает более быстрый рост величины $\sigma_1^-(E)$ при $E \rightarrow 0$.

В целом, поведение зависимости $\sigma_1^-(E)$ при $E < 3.5$ eV на рис. 3, очевидно, является следствием суперпозиции трех процессов — поляризационного захвата и сольватации электрона в кластере при $E \rightarrow 0$, диссоциативного прилипания электрона с образованием $O^-(N_2O)_N$ и сольватации электрона, потерявшего часть своей энергии E в незавершенном процессе диссоциативного прилипания, с образованием аниона $(N_2O)_N^-$.

Наблюдаемое на рис. 3 уменьшение энергии E , соответствующей максимуму первого (низкоэнергетичного) пика диссоциативного прилипания, при увеличении N (см. на рис. 3 также кривую a [38]), очевидно, является следствием сольватации иона O^- в кластере. Полагая, что величина этого смещения равна энергии сольватации $E_s(O^-)$ в $(N_2O)_N$, из данных на рис. 3 имеем $E_s(O^-) \approx 0.4, 1.0$ и 1.4 eV соответственно в кластерах размером $N = 6, 10$ и 70 . С учетом того, что часть молекул может испариться в процессе стабилизации O^- в $(N_2O)_N$, конечный размер анионов $O^-(N_2O)_N$ будет ниже.

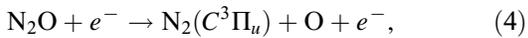
При $E > 5.5$ eV на рис. 3 наблюдается континуум $\sigma_1^-(E)$ с максимумами при $E \approx 7.7$ и 10.9 eV для $N = 10$ и при $E \approx 7.3$ и 11.0 eV для $N = 350$. Очевидно, что

этот континуум является следствием высокой плотности электронно-возбужденных состояний молекулы N_2O , возбуждение которых обеспечивает уменьшение энергии электрона до $E = 0-3$ eV, при которой электрон хорошо прилипает (рис. 3) с образованием анионов $O^-(N_2O)_N$ ($N \geq 0$) и $(N_2O)_N^-$. Существование высокой плотности электронно-возбужденных состояний с энергией более 5 eV у молекулы N_2O следует из результатов исследований спектров фотопоглощения [73] и рассеяния электрона газом N_2O [90,91]. Так, из [90] следует, что при рассеянии электронов, начальная энергия которых лежит в области 5.4–11.7 eV, остаточная энергия значительной части электронов попадает в область 0–2 eV. Эта область энергий соответствует максимально большому сечению прилипания электрона к кластерам $(N_2O)_N$ (рис. 3). Из анализа спектров фотопоглощения следует, что ниже 5.4 eV заметного фотопоглощения газом N_2O нет [92]. В области энергии фотонов 5.4–7.7 eV находится континуум фотопоглощения, соответствующий возбуждению состояния N_2O ($\tilde{B}^1\Delta$) [93,94]. Этот континуум состоит из накладывающихся друг на друга диффузных полос. Максимум этого континуума наблюдается при энергии фотона 6.8 eV [94]. Следующий континуум очень сильного фотопоглощения в [94,95] зарегистрирован в области энергий фотонов 7.6–12.4 eV. При этом фотопоглощение в области 7.6–8.9 eV соответствует колебательному возбуждению состояния N_2O ($\tilde{C}^1\Pi$) с максимумом сечения при энергии 8.44 eV, возбуждение 12-го колебательного уровня N_2O ($\tilde{C}^1\Pi$). В области энергии фотонов 8.8–10.3 eV фотопоглощение соответствует возбуждению отталкивательного состояния N_2O ($\tilde{D}^1\Sigma^+$) [94] и имеет максимум при энергии фотонов $h\nu \approx 9.6$ eV. Интенсивность фотопоглощения в максимуме этого пика примерно в 8 раз больше, чем у предыдущего пика. Отметим, что на пороговой функции возбуждения N_2O электронным ударом также зарегистрированы два пика: при $E \approx 8.2$ и 9.6 eV [91]. При этом высота второго пика приблизительно в два раза больше. Однако существование этого пика в наших экспериментах не проявилось (рис. 3). Возможно, это связано с тем, что прилипание электрона через возбуждение N_2O ($\tilde{D}^1\Sigma^+$) оказалось на кривых $\sigma_1^-(E)$ перекрыто сильным ростом $\sigma_1^-(E)$ из-за возбуждения ридберговских состояний N_2O . Плотность этих состояний резко возрастает при $E > 10.1$ eV [73,91]. В области 10.1–12.4 eV в спектрах фотопоглощения [94,96–99] и в спектрах рассеянных электронов [91,100,101] зарегистрировано много дискретных структур, связанных с ридберговскими состояниями молекулы N_2O . Наблюдаемые на рис. 3 максимумы сечения $\sigma_1^-(E)$ при 10.9 и 11 eV соответственно для $N = 10$ и 350, по-видимому, являются следствием возбуждения ридберговских состояний, приводящих к потере энергии электрона и сольватации его в кластере.

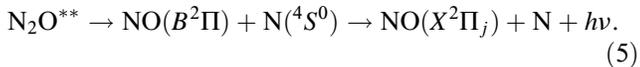
Отметим, что при возбуждении N_2O фотонами и электронами с энергией, достаточной для диссоциации, образуются фрагменты, в частности, в электронно-

возбужденных состояниях [11,96,97,102–105]. Эти фрагменты могут уносить энергию возбуждения при вылете из кластера, что способствует стабилизации кластерного аниона $(N_2O)_N^-$.

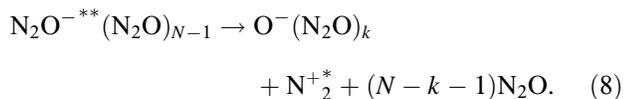
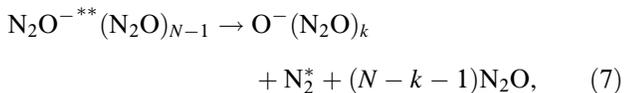
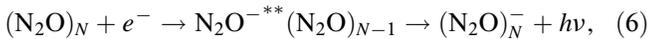
На рис. 3 видно, что при $E > U_0 = 12.89 \text{ eV}$ [61] кривые $\sigma_1^-(E)$ непрерывно переходят в область энергий E , где наблюдается полярная диссоциация N_2O (см. кривую a). При этом сечение $\sigma_1^-(E)$ имеет достаточно большую величину и слабо зависит от энергии E . Удивление вызывает то, что при $E > U_0$ зависимости $\sigma_1^-(E)$ для малых ($N = 10$) и больших ($N=350$) кластеров подобны, хотя при увеличении E до 70 eV (рис. 3) термализация электрона может инициировать испарение кластера $(N_2O)_N$ размером до 300 молекул (энергия отрыва молекулы от кластера размером $N > 50$ равна $E_{ev}(N_2O) = 0.23 \text{ eV}$ [11,32]). Один из возможных каналов образования $(N_2O)_N^-$ при $E \geq U_0$ может быть связан с реакцией [106]



которая в кластере завершается сольватацией электрона $(N_2O)_N + e^- \rightarrow (N_2O)_{N-1}^- + N_2(C^3\Pi_u) + O$ или образованием гетероаниона $O^-(N_2O)_N$: $(N_2O)_N + e^- \rightarrow O^-(N_2O)_N + N_2(C^3\Pi_u)$. Пороговая энергия реакции (4) равна 12.9 eV . Время жизни состояния $C^3\Pi_u$ — $3.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ [60]. В [107] было показано, что одним из источников появления нейтральных излучающих частиц при столкновении N_2O с электроном являются сверхвозбужденные состояния (СВС) N_2O^{**} :



Следовательно, при $E > U_0$ кластерные анионы $(N_2O)_N^-$ и $O^-(N_2O)_N$ могут создаваться и через образование N_2O^{**} в кластерах. Образование СВС при одноэлектронном возбуждении N_2O зарегистрировано в спектрах фотопоглощения [108,109,73]. Возможны также переходы в СВС при двухэлектронном возбуждении и возбуждении электронов на внутренних уровнях атомов [110]. При излучательной и диссоциативной дезактивации резонансных состояний N_2O^{**} возможен выброс достаточного количества энергии из кластера [111] для образования стабильного аниона $(N_2O)_N^-$:

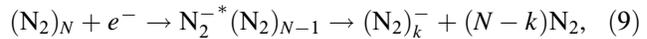


Отметим, что диссоциативно-излучательные каналы потери энергии электроном в столкновении с кластерами N_2O , CO_2 , H_2O и N_2 при $E > U_0$ наблюдались, в частности, нами [11,20,23,112–116].

N_2

Молекула N_2 играет важную роль в различных атмосферных и плазмохимических процессах. В процессе $N_2 + e^-$ образуются только короткоживущие анионы N_2^{*-} и N^{*-} , связанные с колебательным и электронным возбуждением молекулы N_2 из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ [41]. Время жизни N_2^{*-} не превышает периода колебаний атомов [117,118], а N^{*-} — $1 \mu\text{s}$ [119].

На рис. 4, где показаны зависимости $\sigma_1^-(E)$ для кластеров $(N_2)_N$ разного размера, видны два континуума — первый в области $0 \leq E \leq 4.5$, второй при $E \geq 6.3 \text{ eV}$. Эти континуумы полностью перекрывают интервалы энергии E , соответствующие возбуждению нестабильных к автоотрыву электрона состояний N_2^{*-} и N^{*-} [44,120]. Границы этих интервалов отмечены на рис. 4 вертикальными стрелками. Следовательно, стабильные кластерные анионы азота образуются в процессах



связанных с потерей энергии электрона на возбуждение внутренних степеней свободы молекул в кластере и сольватацией термализованного электрона. При этом наиболее высокий купол с максимумом при $E \approx 2 \text{ eV}$ на каждой из кривых $\sigma_1^-(E, N)$ (рис. 4), очевидно, является следствием образования короткоживущего состояния аниона N_2^{*-} ($X^2\Pi_g$), которое распадается с образованием колебательно-возбужденной молекулы N_2 . (Процесс колебательного возбуждения N_2 через короткоживущее состояние N_2^{*-} ($X^2\Pi_g$) используется для получения инверсной заселенности колебательных состояний CO_2 в CO_2 -лазерах [55].) Состояние N_2^{*-} ($X^2\Pi_g$) лежит на 1.8 eV выше основного состояния N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) [120,121]. Заметим, что максимум суммарного сечения колебательного возбуждения N_2 электронным ударом реализуется при $E \approx 2.15 \text{ eV}$ [122], а максимум сечения $\sigma_1^-(E)$ (рис. 4) находится при $E = 1.8, 1.9$ и 2.0 eV соответственно для $N = 125, 260$ и 520 . В целом очевидно, что поведение и энергетические границы куполообразной части кривой $\sigma_1^-(E, N)$ (на рис. 4) в области $0.8 \leq E \leq 4 \text{ eV}$ определяются наиболее вероятными, с точки зрения принципа Франка–Кондона, переходами молекулы N_2 в короткоживущее состояние отрицательного иона N_2^{*-} ($X^2\Pi_g$). Это следует из подобия формы купола сечения $\sigma_1^-(E)$ для разных N (рис. 4) и сечения колебательного возбуждения N_2 электронным ударом [120–124]. Если исходить из того, что вероятность потери энергии E при неупругом рассеянии электрона молекулой N_2 при $E \rightarrow 0$ в области $0.8–0.1 \text{ eV}$ непрерывно увеличивается [122,123,125–127], то сечение $\sigma_1^-(E)$ также должно увеличиваться, что и наблюдается на рис. 4. Дополнительный вклад в увеличение сечения $\sigma_1^-(E)$ при $E \rightarrow 0$, очевидно, вносит поляризационный захват налетающего электрона кластером, сечение которого также растет при $E \rightarrow 0$.

Континуум $\sigma_1^-(E)$, который начинается на рис. 4 при энергии $E \approx 6.3$ eV, определяется процессом термализации и сольватации электрона в кластере $(N_2)_N$. Начало континуума практически совпадает с пороговой энергией ($E = 6.17$ eV) возбуждения нижнего электронно-возбужденного состояния N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) [128]. Поскольку энергия отрыва молекулы N_2 от кластера $(N_2)_N$ очень мала (энергия отрыва молекулы от твердого азота $E_{ev}(N_2) = 6.5 \cdot 10^{-2}$ eV [69]), то кластерный анион $(N_2)_N^-$ сохранится лишь в том случае, если $NE_{ev} < E + E_s(e^-)$. Например, энергии $E + E_s(e^-) = 10$ eV достаточно для испарения кластера размером $N = 154$. Однако на рис. 4 видно, что при $N = 125$ кластерные анионы азота зарегистрированы даже при $E = 34$ eV. Следовательно, сброс энергии возбуждения из кластера $(N_2)_N^*$ происходит не только в результате испарения молекул в основном состоянии, но и в результате эжекции возбужденных частиц. Процесс эжекции из кластеров $(N_2)_N$ электронно-возбужденных молекул и ионов наблюдался, например, в работе [129] и нами при исследовании размерных эффектов электрон-индуцированной люминесценции кластеров $(N_2)_N$ [23], и при масс-спектрометрических измерениях состава кластерных пучков азота [13,115].

Поведение зависимости $\sigma_1^-(E)$ на рис. 4 качественно совпадает с поведением тока неупруго рассеянных электронов в газе N_2 с энергией, близкой к нулю [130]. Максимумы тока рассеянных низкоэнергетичных электронов в [130] зарегистрированы при энергии падающих электронов 7.8, 11.0, 13.0 и 14.1 eV. Эти значения очень близки к значениям E в максимумах $\sigma_1^-(E)$ для $(N_2)_{260}$ на рис. 4. Можно выделить следующие группы электронных состояний N_2^* [122,123,125,131,132], возбуждение которых может обеспечить термализацию электрона в кластере: $B^3\Pi_g$ (пороговая энергия возбуждения 7.35 eV), $W^3\Delta_u$ (7.36 eV); $B^3\Sigma_u^-$ (8.16 eV), $a^1\Sigma_u^-$ (8.40 eV), $a^1\Pi_g$ (8.55 eV), $w^1\Sigma_u$ (9.89 eV); $C^3\Pi_u$ (11.03 eV), $E^3\Sigma_g^+$ (11.88 eV), $a^1\Sigma_g^+$, $v = 0$ (12.25 eV), $b^1\Pi_u$ (12.58 eV), $D^3\Sigma_u^+$ (12.81 eV); $c^1\Pi_u$ (12.91 eV), $c^1\Sigma_u^+$ (12.94 eV), $F^3\Pi_u$ (12.98 eV), $o^1\Pi_u$ (13.10 eV), $b^1\Sigma_u^+$ (13.22 eV), $x^1\Sigma_g^-(R)$ (14.30 eV), $z^1\Delta_g(R)$ (14.3 eV), $y^1\Pi_g$ (14.4 eV).

Необходимо также отметить, что резонансные состояния N_2^{*-} фешбаховского типа по энергии лежат ниже материнского электронно-возбужденного состояния. Например, для материнского состояния N_2 ($E^3\Sigma_g^+$) энергия сродства к электрону составляет 0.4 eV [133,134]. Из обзора данных по рассеянию электронов в газе N_2 в [41] сделан вывод о том, что основное, $X^2\Sigma_g^+$, и электронно-возбужденные состояния иона N_2^+ могут быть материнскими для формирования короткоживущих состояний N_2^{*-} . Пороговая энергия возбуждения таких состояний лежит ниже материнского на 4.1 eV. Следовательно, минимальная энергия возбуждения серии короткоживущих резонансных состояний N_2^{*-} , для которых материнскими являются основное и возбужденные состояния иона N_2^+ , равна 11.48 для материнского

состояния N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$), 12.62 — для $A^2\Pi_u$, 14.65 — для $B^2\Sigma_u^+$, 17.89 — для $D^2\Pi_g$, 19.48 eV — для $C^2\Sigma_u^+$. Наиболее высоколежащие перекрывающиеся резонансные состояния отрицательного иона N_2^{*-} , соответствующие сверхвозбужденным состояниям N_2^{**} , зарегистрированы в [135] при возбуждении N_2 ударом электрона в диапазоне $E = 20-24$ eV. По-видимому, эти и другие сверхвозбужденные состояния N_2^{**} обеспечивают образование ионов $(N_2)_N^-$ при $E > U_0$ ($U_0 = 15.58$ eV [61]) в процессах, подобных (9).

На рис. 5, где показаны размерные зависимости удельных сечений $\sigma_1^-(N)$ и $\sigma_1^+(N)$ для разных значений E (указаны у кривых). Видно качественное различие в поведении кривых $\sigma_1^-(N)$ и $\sigma_1^+(N)$. При увеличении N сечение σ_1^+ уменьшается из-за потери энергии электроном при движении через кластер [42] и захвата после ионизации одного из электронов с последующей рекомбинацией электрон-ионной пары в кластере [43]. Напротив, сечение $\sigma_1^-(N)$ при увеличении N вначале резко возрастает. (Исключение составляет лишь кривая $\sigma_1^-(N)$ для кластеров $(H_2O)_N$, полученная при $E = 6.4$ eV. Причина этого будет рассмотрена ниже.) Резкий рост сечения $\sigma_1^-(N)$ с увеличением N является следствием увеличения вероятности термализации и сольватации электрона в кластере. Очевидно, что сольватация электрона в кластере возможна, начиная лишь с некоторого размера кластера $N = N_*(E)$. Величина N_* приблизительно равна сумме числа молекул, необходимых для образования устойчивого к автоотрыву электрона комплекса из молекул данного сорта N_s и количества молекул, N_m , которые должны испариться из кластера при диссипации энергии $E + E_s(e^-)$. Поэтому чем больше энергия E , тем при более высоких значениях N (рис. 5) наблюдается появление анионов. Так, при $E = 0.1$ eV анионы появляются при $N = 3$ для кластеров воды и $N = 6$ для закиси азота. Верхнее значение N_m можно оценить, полагая $N_m = [E + E_s(e^-)] / \int_{N_s}^{N_m} E_{ev}(N) dN$, где $E_{ev}(N)$ — энергия отрыва молекулы от кластера. Зависимость $E_{ev}(N)$ для кластеров $(N_2O)_N$ получена экспериментально в [11,32,83], а для $(H_2O)_N$ рассчитана с помощью метода молекулярной динамики [4,136,137]. Данные об энергии $E_s(e^-)$ можно найти в [70,138,139]. Для оценки N_m положим E_{ev} равной энергии сублимации молекулы из твердого вещества [69], что справедливо для рассматриваемых нами кластеров при $N \geq 50$ [4,11,32,83]. Тогда, например, при $E + E_s(e^-) = 3$ eV имеем соответственно для $(H_2O)_N$, $(N_2O)_N$, $(N_2)_N$ $N_m \approx 6, 12, 42$. Поскольку энергия возбуждения молекул в кластере частично может выноситься из него при эжекции возбужденных частиц или излучением, то рассмотренная процедура оценки для каждой величины E дает верхнее значение N_m .

На рис. 5 видно, что с увеличением N сечения $\sigma_1^-(N)$ достигают максимума. Причина этого понятна при сравнении экспериментальных значений $\sigma_1^-(E, N)$ с расчетными. В расчетах [140] показано, что сечение

захвата электрона диэлектрической сферой равно сумме геометрического сечения сферы и сечения поляризационного захвата электрона точечным центром, поэтому для кластеров будем считать

$$\sigma_1^-(E, N) = \beta_e(E, N)\sigma_1^t(E, N). \quad (10)$$

Здесь β_e — вероятность термализации и сольватации электрона, σ_1^t — суммарная величина сечения удельного поляризационного захвата электрона кластером σ_1^p и удельного геометрического сечения кластера σ_1^s . Зависимости $\sigma_1^s(N)$ рассчитывались в предположении сферической симметрии кластеров, т.е. полагалось $\sigma_1^s = s_0 N^{-1/3}$. Здесь площадь, приходящаяся на одну молекулу в кластере s_0 , рассчитывалась исходя из плотности вещества в твердом состоянии. Как следует из электронно-дифракционных измерений структуры кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ [141,142] и $(\text{N}_2)_N$ [143] (для $(\text{N}_2)_N$ см. также [144]), кластеры в пучке твердые. При этом температура $(\text{H}_2\text{O})_N$ лежит в диапазоне 130 ± 5 , $(\text{N}_2)_N$ — 105 ± 5 , $(\text{N}_2)_N$ — 40 ± 5 К, а плотность кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ примерно равна 0.95, $(\text{N}_2)_N$ — 1.03 г/см³. Эти значения практически совпадают со справочными данными о плотности твердых H_2O и N_2 при указанных выше значениях температуры [145]. Электронно-дифракционные исследования кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ нам неизвестны, однако в пучковых измерениях размерных зависимостей энергии связи установлено, что кластеры $(\text{N}_2\text{O})_N$ твердые [11], поэтому их плотность принята равной 0.92 г/см³ [145]. В результате было получено соответственно для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ $s_0 \approx 1.2 \cdot 10^{-15}$, $(\text{N}_2\text{O})_N$ — $2.2 \cdot 10^{-15}$ и для $(\text{N}_2)_N$ — $1.5 \cdot 10^{-15}$ см². Зависимости $\sigma_1^s(N)$ показаны на рис. 5.

Сечение $\sigma_1^p(E, N)$ рассчитано с использованием выражения для сечения захвата при рассеянии электрона на точечной мишени [146] с учетом функции распределения электронов по энергии [34], а кластеров по размерам [35]:

$$\sigma_1^p = \frac{2\pi}{N} \left(\frac{\alpha_c e^2}{2E} \right)^{1/2} + \pi \frac{\mu_c e}{NE} \quad (11)$$

и

$$\sigma_1^p(\bar{E}, \bar{N}) = \iint_{E, N} \sigma^p(E, N) f_e(E) f(N) dN dE / \bar{N}. \quad (12)$$

Здесь e — заряд электрона, α_c и μ_c — соответственно электронная поляризуемость и дипольный момент кластера. Функция $f_e(E)$ взята в виде максвелловского распределения с температурой, при которой средняя энергия электронов $E = 0.1$ эВ, т.е. равна минимальной энергии в наших экспериментах [34]. Функция $f(N)$ взята из [32]. Результаты *ab initio* расчетов кластеров воды [147] показали, что $\alpha_c = 1.068 \cdot 10^{-30}$ Н м³. Поэтому величина α_c для кластеров N_2O и N_2 была выражена через значения α_0 для молекул в газовой фазе в предположении аддитивности: $\alpha_c = \alpha_0 N$.

Оценка величины α_0 для молекул N_2O и N_2 по данным о диэлектрической проницаемости в жидкой фазе [69] и формуле Клаузиуса–Моссотти показала, что отличие от газовой фазы незначительно. Поэтому считалось $\alpha_c(\text{N}_2\text{O}) = 2.96 \cdot 10^{-30}$, $\alpha_c(\text{N}_2) = 1.74 \cdot 10^{-30}$ Н м³ [69,148]. Дипольный момент молекулы $\mu_0(\text{H}_2\text{O}) = 1.85$ D [69]. Для жидкой воды получены разные значения в области $\mu_0(\text{H}_2\text{O}) = 2.47-3.2$ D [149–152]. В расчетах для льда [153] получено $\mu_0(\text{H}_2\text{O}) = 3.09$ D. Наши расчеты величины μ_c для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ в области значений $N = 2-100$ молекул, сформированных методом молекулярной динамики с использованием модели Стиллинджера–Дэвида [136,154], показали следующее. Для малых кластеров ($N \leq 30$) величина $\mu_c(\text{H}_2\text{O})$ сильно зависит от геометрической структуры кластера, что подтверждается *ab initio* расчетами [155] для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{N \leq 8}$ и расчетами [67] для $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (для $N = 14$ в [67] получено $\mu_c = 18-24$ D). Для $(\text{H}_2\text{O})_N$, $N > 27$, при $T = 100$ К нами получено $\mu_c = 6.3 N^{1/2}$ D. Отметим, что для $(\text{H}_2\text{O})_N$ сечение σ_1^p , рассчитанное по (11), определяется дипольным слагаемым, а вклад поляризационного члена незначителен. Для кластеров N_2O считалось $\mu_c((\text{N}_2\text{O})_N) = 0.167 N^{1/2}$ D, где значение $\mu_0 = 0.167$ D взято из [156]. Заметим, что для N_2O при $E = 0.1$ эВ дипольный член в (11) в четыре раза меньше поляризационного. Дипольный момент $\mu_0(\text{N}_2) = 0$.

Результаты расчета $\sigma_1^p(N)$ и суммы $\sigma_1^t = \sigma_1^s + \sigma_1^p$ при $E = 0.1$ эВ показаны на рис. 5. Для кластеров $(\text{N}_2)_N$ из-за малости σ_1^p при $E = 1.8$ эВ зависимость $\sigma_1^p(N)$ не приведена. На рис. 5 видно, что для небольших кластеров характер зависимости $\sigma_1^-(N)$ и $\sigma_1^t(N)$ разный. Это объясняется тем, что вероятность термализации сольватации электрона $\beta_e(E, N)$ быстро падает с уменьшением размера кластера. Следовательно, даже при $E = 0.1$ эВ требуется значительное количество столкновений электрона с молекулами в кластере для термализации электрона. С увеличением N все кривые $\sigma_1^-(N)$ на рис. 5, за исключением $\sigma_1^-(N)$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ при $E = 6.4$ эВ, достигают максимума. Для $(\text{H}_2\text{O})_N$ при $E = 6.4$ эВ величина σ_1^- определяется диссоциативным механизмом прилипания электрона к молекуле H_2O (см. кривые a и $N = 1$ на рис. 2). Минимальная энергия электрона, испытывающего автоотрыв в незавершенном процессе диссоциативного прилипания, в точке пересечения потенциальных кривых H_2O^{-*} и $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X})$ равна 2 эВ. Это подтверждается результатами экспериментов [57]. В кластерах эта энергия больше, так как в кластеризованном пучке в основном образуются анионы $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ ($N \geq 0$) [59] (см. кривую b на рис. 2), что является следствием экзотермичности реакции $\text{H}^-(\text{H}_2\text{O})_N \rightarrow \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{N-1} + \text{H}_2$. Термодинамическое значение минимальной (пороговой) энергии реализации процесса $(\text{H}_2\text{O})_N + e^- \rightarrow \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{N-1} + \text{H}$ равно $E_* = [E_{ev}(\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{O})_{N-1}) + E_D(\text{H} - \text{OH})] - [E_a^-(\text{OH}) + E_D^-(\text{OH}^- - (\text{H}_2\text{O})_{N-1})]$. При $N = 10$ $E_{ev} = 0.41$ [4],

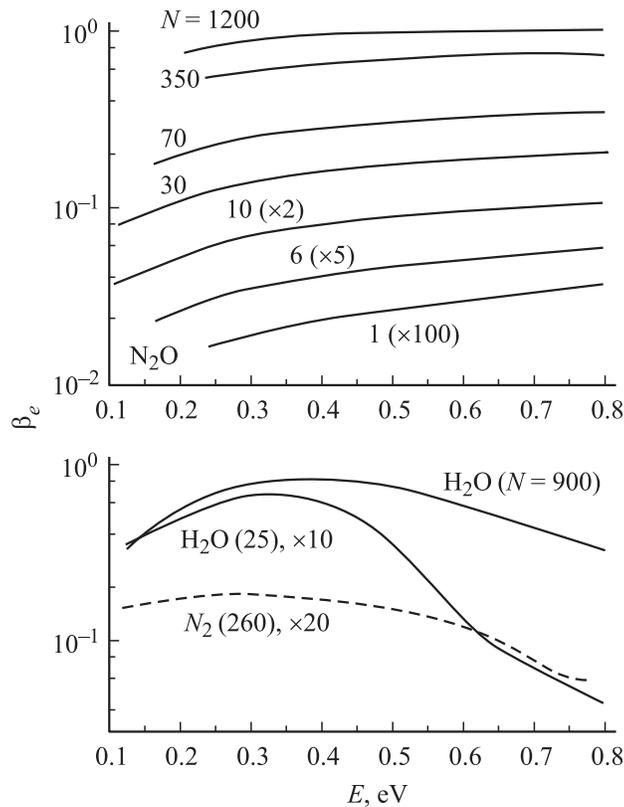


Рис. 7. Вероятность термализации и сольватации электрона в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2)_N$ в зависимости от энергии электрона E для разрых N .

$E_D = 5.11$, $E_a^- = 1.83$ [61], $E_D^- = 0.53$ [4,69], т.е. $E_* = 3.16$ eV. Соответственно кинетическая энергия электрона, испытавшего автоотрыв, будет равна 3.25 eV. Эта величина попадает в область значений E на рис. 2, где сечение $\sigma_1^-(E) = 0$ (окно прозрачности для электрона). Поэтому при $E = 6.4$ eV $\sigma_1^-(N) \propto \sigma_0^- S L N^{-1}$. Поскольку площадь поперечного сечения кластера, выраженная через его диаметр $S \propto D^2$, длина пути прямолинейного движения электрона через кластер $L \propto D$, а $D \propto N^{1/3}$, то $\sigma_1^-(N) = \sigma_0^-$, что и наблюдается на рис. 5 для $\sigma_1^-(\text{H}_2\text{O})$ при $E = 6.4$ eV.

На рис. 7 показаны зависимости вероятности $\beta_e(E)$ для медленных ($E \leq 0.8$ eV) электронов, полученные из (10) для нескольких значений N , которые указаны у кривых. Видно качественное различие в поведении кривых $\beta_e(E)$ для кластеров из разных молекул.

Куполообразная форма зависимости $\beta_e(E)$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ с максимумами при $E = 0.32$ ($N = 25$) и $E = 0.37$ eV ($N = 900$), очевидно, отражает зависимость сечения потерь энергии электрона при движении через кластер на возбуждение основных и либрационных колебаний молекул. В связи с этим отметим, что пороговая энергия возбуждения нижних колебательных уровней H_2O (100), (010) и (001) соответственно равна 0.45, 0.20 и 0.47 eV [157]. В [158] было получено более низкое значение пороговой энергии возбуждения деформационного

колебания H_2O (010). Согласно [158,159] в максимуме (при $E = 0.3$ eV) сечение колебательного возбуждения H_2O $\sigma_v(010) \approx 10^{-17}$, а $\sigma_v(100 + 001) \approx 1.4 \cdot 10^{-17}$ cm² (при $E \approx 0.7$ eV). Качественно зависимость $\beta_e(E)$ на рис. 7 коррелирует с зависимостью $\sigma_v(E)$ для молекулы H_2O в газовой фазе. Однако максимумы $\beta_e(E)$ наблюдаются на рис. 7 при меньших значениях E , чем для $\sigma_v(E)$. Очевидно, это связано с изменением энергетического спектра возбуждения внутримолекулярных колебаний H_2O и формированием в $(\text{H}_2\text{O})_N$ с ростом N спектра межмолекулярных колебаний. Как следует из молекулярно-динамических расчетов [4,136], даже в малых кластерах $(\text{H}_2\text{O})_N$ ($N \leq 10$) длина связи Н–О и угол изгиба молекулы H_2O увеличиваются, что, очевидно, трансформирует функцию возбуждения колебаний H_2O к виду, наблюдаемому на рис. 7. Если ориентироваться на спектральные свойства льда [160], то основным колебательным модам (100), (010) и (001) H_2O соответствуют следующие энергии возбуждения: 0.20, 0.28 и 0.4 eV. Спектры либрационных колебаний заполняет область $(6.2 - 8.7) \cdot 10^{-2}$ eV [74,161].

Для кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ вероятность $\beta_e(E)$ падает с уменьшением энергии E (рис. 3, 7), что соответствует зависимости сечения колебательного возбуждения N_2O от E [79,80,162]. Низшее значение энергии возбуждения колебаний молекулы N_2O , $E = 7 \cdot 10^{-2}$ eV, соответствует асимметричной моде (001). В максимуме при $E = 0.14$ eV сечение $\sigma_v(001) = 3.2 \cdot 10^{-17}$ cm². Пороговая энергия возбуждения изгибной моды (010) равна 0.16 eV. В максимуме при $E = 0.27$ eV $\sigma_v(010) = 5.1 \cdot 10^{-17}$ cm². Суммарное сечение возбуждения нижних колебательных состояний N_2O растет с увеличением E и достигает максимума $\sigma_v = 1.5 \cdot 10^{-16}$ cm² при $E = 0.42$ eV. При дальнейшем увеличении энергии E сечение незначительно уменьшается до $\sigma_v = 1.4 \cdot 10^{-16}$ при $E = 0.8$ eV, а затем резко увеличивается, достигая при $E = 2.3$ eV максимума, где $\sigma_v \approx 10^{-15}$ cm². Такое поведение $\sigma_v(E)$ хорошо коррелирует с зависимостью $\sigma_1^-(E)$ на рис. 3. Изгиб кривых $\beta_e(E)$ для кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ размером $N \leq 70$ при $E \approx 0.27$ eV объясняется тем, что сечение возбуждения изгибных колебаний N_2O (010), а вместе с ним и полное сечение $\sigma_v(E)$ резко уменьшаются при $E < 0.27$ eV. Отметим, что при $E \rightarrow 0$ в процессе прилипания электрона к $(\text{N}_2\text{O})_N$ могут формироваться не только гомогенные $(\text{N}_2\text{O})_N^-$, но и гетерогенные $\text{O}^-(\text{N}_2\text{O})_N$ анионы. Это объясняется тем, что пороговая энергия диссоциативного прилипания электрона к N_2O сравнима по величине с энергией сольватации O^- в $(\text{N}_2\text{O})_N$. Так, в [163] было обнаружено, что образование $\text{O}^-(\text{N}_2\text{O})_N$ ($N = 4 - 13$) носит резонансный характер по энергии, и первый пик тока $\text{O}^-(\text{N}_2\text{O})_N$ зарегистрирован при $E = 6.7 \cdot 10^{-2}$ eV, т.е. при энергии, соответствующей порогу возбуждения колебательной моды N_2O (001). В целом, достаточно резкое уменьшение $\beta_e(E)$ для кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ при $E \rightarrow 0$, как уже отмечалось выше при обсуждении

Скорость термализации электрона в кластере

Кластер	N	E, eV	$\beta_e(E)$	$v_T, \text{eV/m}$	$v_T^*, \text{eV/m}$ [42]	E, eV	$\beta_e(E)$	$v_T, \text{eV/m}$	$v_T^*, \text{eV/m}$ [42]
$(\text{H}_2\text{O})_N$	25	0.2	0.048	$8.4 \cdot 10^6$	—	0.4	0.062	$2.2 \cdot 10^7$	—
	900	0.2	0.57	$3.0 \cdot 10^7$		0.4	0.81	$8.6 \cdot 10^7$	
$(\text{N}_2\text{O})_N$	1	0.2	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^4$	—	0.4	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.74 \cdot 10^5$	—
	6	0.2	0.0051	$1.06 \cdot 10^6$		0.4	0.0081	$3.4 \cdot 10^6$	
	10	0.2	0.026	$4.6 \cdot 10^6$		0.4	0.040	$1.40 \cdot 10^7$	
	30	0.2	0.11	$1.34 \cdot 10^7$		0.4	0.16	$3.9 \cdot 10^7$	
	70	0.2	0.20	$1.83 \cdot 10^7$		0.4	0.28	$5.1 \cdot 10^7$	
	350	0.2	0.5	$2.7 \cdot 10^7$		0.4	0.67	$7.2 \cdot 10^7$	
	1200	0.2	0.76	$2.7 \cdot 10^7$		0.4	0.96	$6.8 \cdot 10^7$	
$(\text{N}_2)_N$	260	0.2	0.0084	$6.0 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^5$	0.4	0.0086	$1.23 \cdot 10^6$	$4.9 \cdot 10^5$

зависимостей $\sigma_1^-(E)$ на рис. 3, может свидетельствовать о том, что s -электрон не участвует в процессе образования анионов $(\text{N}_2\text{O})_N^-$ и $\text{O}^-(\text{N}_2\text{O})_N$.

На рис. 7 видно, что вероятность $\beta_e(E)$ для кластера $(\text{N}_2)_{260}$ растет при уменьшении энергии E вплоть до 0.27 eV, а затем медленно уменьшается. Такой характер зависимости $\beta_e(E)$ нельзя объяснить образованием анионов $(\text{N}_2)^-$ через потери энергии E только на колебательное возбуждение N_2 в кластере. По-видимому, функция потери энергии электрона при движении через кластер $(\text{N}_2)_N$ определяется также вращательным возбуждением молекул N_2 , чему способствует слабость межмолекулярного взаимодействия. Действительно, в [164] (см. также [122]) получено, что при изменении энергии E от 0.8 до 0.29 eV — порога возбуждения первого колебательного уровня молекулы N_2 — сечение $\sigma_v(E)$ монотонно уменьшается (при $E = 0.8 \text{ eV}$ $\sigma_v(v = 1) = 6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). Сечение вращательного возбуждения N_2 в газе $\sigma_j(E)$ при уменьшении энергии E в области 0.8–0.1 eV монотонно возрастает [122,165]. Так, при переходе из основного состояния ($j = 0$) в возбужденное ($j = 8$) сечение увеличивается в этой области энергии E приблизительно с $3.2 \cdot 10^{-18}$ до $1.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [165]. Энергия вращательного возбуждения небольшая, $E_j \approx 2.5 \cdot 10^{-4} j(j + 1) \text{ eV}$, тем не менее, как видно на рис. 7, быстрое увеличение сечения $\sigma_j(E)$ с ростом j обеспечивает термализацию электрона. При этом максимум β_e (рис. 7) реализуется при $E < 0.29 \text{ eV}$.

Зависимости $\beta_e(E)$ для разных N на рис. 7 позволяют оценить скорость потери энергии (термализации) электрона $v_T(N)$ при движении через кластер. Положим

$$v_T = \beta_e E / L(N), \quad (13)$$

где длину пути электрона в кластере выразим через диаметр кластера $L(N) = 2/3 D(N)$. Зависимость $D(N)$ рассчитывалась для тех же условий, что и сечение $\sigma_1^-(N)$ (см. выше). Заметим, что расчет $v_T(N)$ по формуле (13) становится некорректным, начиная с N , при которых $\beta_e(N) \rightarrow \text{const}$ (рис. 7), а $D \propto N^{1/3}$ увеличивается.

Результаты расчета v_T по формуле (13) для $E = 0.2$ и 0.4 eV и разных величин N приведены в таблице. Для

сравнения в таблице приведены также значения скорости потери энергии электрона v_T^* в твердом N_2 , рассчитанные в работе [42] на основе экспериментальных данных о сечениях неупругого рассеяния электрона в газовой фазе [164]. Как и следовало ожидать, в расчетах на основе сечений рассеяния в газовой фазе, т. е. без учета потерь энергии E на возбуждение межмолекулярных связей в кластере, получено $v_T^* < v_T$.

Из таблицы видно, что скорость v_T , которая рассчитана в предположении прямолинейного движения электрона через кластер, увеличивается с ростом N . Очевидно, это является следствием непрямолинейности движения электрона из-за многократного рассеяния на молекулах.

Заключение

В работе представлены результаты измерения абсолютных сечений прилипания электрона к кластерам из молекул H_2O , N_2O и N_2 , выполненных методом пересекающихся в вакууме пучков кластеров и электронов. Сечения измерены в условиях однократного столкновения электрона с кластером при варьировании размера кластеров и энергии электронов. Кластеры формировались при конденсации газа в сверхзвуковой струе за звуковым соплом.

Для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ и $(\text{N}_2)_N$ обнаружено резкое увеличение сечения прилипания электрона при $E \rightarrow 0$. Для кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ из анализа зависимостей сечения $\sigma^-(E, N)$ при $E \rightarrow 0$ следует, что s -электрон не захватывается N_2O . Для всех кластеров обнаружено наличие широких континуумов и окна прозрачности на функции прилипания электрона, которые хорошо коррелируют с функциями возбуждения молекул ударом электрона. Это позволило сделать вывод о доминирующем вкладе в сечение $\sigma^-(E, N)$ процессов термализации и сольватации электрона в кластере. Особенно ярко этот механизм проявился в образовании анионов $(\text{N}_2)_N^-$, поскольку долгоживущих анионов N_2^- и N^- не существует.

Сечения прилипания электрона $\sigma^- = \sigma_1^- N$ даже к небольшим кластерам оказались сравнимы по величине с сечениями ионизации молекул. Так, сечение $\sigma^-((\text{H}_2\text{O})_{200}) \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$ в области значений $E = 7-9.5 \text{ eV}$ и при $E \approx 1 \text{ eV}$, а максимальное сечение ионизации H_2O $\sigma_0^+ = 2.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($E = 100 \text{ eV}$) [39]. Сечение $\sigma^-((\text{N}_2\text{O})_{200}) \geq 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ при $E \leq 2 \text{ eV}$, а максимальное сечение $\sigma_0^+ = 3.77 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($E = 117 \text{ eV}$) [38]. Максимальное сечение $\sigma_0^+(\text{N}_2) = 2.0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($E = 110 \text{ eV}$) [38], а $\sigma^-((\text{N}_2)_{200}) \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ($E = 1.8 \text{ eV}$). Сравнимость величин сечений ионизации и прилипания обеспечивает возможность получения в сверхзвуковых струях плотной кластерной плазмы, которая может стать новым объектом физико-химических исследований. Отметим, что полученные в данной работе, а также ранее в [35] размерные и энергетические зависимости сечения прилипания низкоэнергетичных электронов к наночастицам (кластерам) конденсированных молекул могут использоваться при описании процессов, инициированных высокоэнергетичными электронами (или излучением), в конденсированном веществе. Например, в [166] было получено, что почти 90% вторичных электронов, образующихся в воде под действием электронов с энергией 20 имеют энергию менее 20 eV. Именно эти низкоэнергетичные электроны определяют последующие физико-химические процессы. Поэтому, в частности, активно исследуется взаимодействие низкоэнергетичных электронов с наноразмерными пленками конденсированных молекул H_2O [167], N_2O [168], N_2 [169], CO_2 [170].

Высокое сечение прилипания низкоэнергетичных электронов к кластерам $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{N}_2\text{O})_N$, а также $(\text{CO}_2)_N$ [35] позволяет использовать кластеры в технологических целях. Например, с помощью кластеров можно создавать газофазные изолирующие среды в высоковольтных устройствах вместо экологически проблемных фторсодержащих газов [171,172]. С помощью пучков кластерных анионов, разогнанных до больших энергий электрическим полем, можно осуществлять мягкую очистку поверхностей от адсорбированных органических веществ. При столкновении, например, $(\text{H}_2\text{O})_N^-$ или $(\text{CO}_2)_N^-$ с поверхностью в точке контакта наблюдается сжатие вещества до сверхкритических параметров [3]. Это состояние сохраняется достаточно долго для того, чтобы „растворить“ [173], а затем десорбировать при-месные органические молекулы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32055).

Список литературы

[1] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Predtechenskii M.R.* // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 139. N 1. P. 124–128.
 [2] *Zadorozhny A.M., Vostrikov A.A., Witt G.* et al. // Geophys. Res. Lett. 1997. Vol. 24. N 8. P. 841–844.

[3] *Vostrikov A.A., Kazakova I.V., Drozdov S.V.* et al. // Atomic and Molecular Beams — the State of the Art 2000 / Ed. by R. Campargue. Springer-Verlag, 2001. P. 909–916.
 [4] *Vostrikov A.A., Drozdov S.V., Rudnev V.S., Kurkina L.I.* // Comp. Mater. Sci. 2005. Vol. 35. N 3. P. 254–260.
 [5] *Лосев С.А.* Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 336 с.
 [6] *Карнюшин В.Н., Солоухин Р.И.* Макроскопические и молекулярные процессы в газовых лазерах. М.: Атомиздат, 1981. 200 с.
 [7] *Бетеров И.М., Бржазовский Ю.В., Востриков А.А.* и др. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 7. С. 2443–2452.
 [8] *Vostrikov A.A., Mironov S.G.* // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 101. N 6. P. 583–587.
 [9] *Востриков А.А., Миронов С.Г., Семьячкин Б.Е.* // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 1. С. 81–87.
 [10] *Востриков А.А., Миронов С.Г.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 417–420.
 [11] *Востриков А.А.* // ЖТФ. 1984. Т. 53. Вып. 2. С. 327–335.
 [12] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Гилева В.П.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 52–56.
 [13] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Самойлов И.В.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 12. С. 120–123.
 [14] *Schumacher M., Teuber S., Koller L.* et al. // Europ. Phys. J.D. 1999. Vol. 9. N 1–4. P. 411–414.
 [15] *Kasperovich V., Tikhonov G., Wong K., Kresin V.* // Phys. Rev. A. 2000. Vol. 62. N 6. Art. N 063201.
 [16] *Kasperovich V., Tikhonov G., Kresin V.V.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 337. N 1–3. P. 55–60.
 [17] *Reinhard P.G., Surraud E.* // Laser Physics. 2001. Vol. 11. N 4. P. 566–570.
 [18] *Курякина Л.И.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 170–174.
 [19] *Tisch J.W.G., Hay N., Mendham K.J.* et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. Vol. 205. P. 310–323.
 [20] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Gilyova V.P.* // Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1991. Vol. 20. P. 205–208.
 [21] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Гилева В.П.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 1. С. 58–66.
 [22] *Amusia M.Y., Korol' A.V.* // Phys. Lett. A. 1994. Vol. 186. N 3. P. 230–234.
 [23] *Востриков А.А., Гилева В.П.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 15. С. 40–45.
 [24] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Агарков А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 12. С. 915–919.
 [25] *Connerade J.P., Solov'ev A.V.* // J. Phys. B. At. Mol. Opt. 1996. Vol. 29. N 15. P. 3529–3547.
 [26] *Курякина Л.И.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 3. С. 538–543.
 [27] *Kurkina L.I.* // Comp. Mater. Sci. 2005. Vol. 35. N 3. P. 342–346.
 [28] *Востриков А.А., Куснер Ю.С., Ребров А.К., Семьячкин Б.Я.* // Журнал ПМТФ. 1975. № 2. С. 34–41.
 [29] *Vostrikov A.A., Mironov S.G., Semyachkin B.E.* // Fluid Mech.-Sov. Res. 1982. Vol. 11. N 4. P. 98–120.
 [30] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1393–1395.
 [31] *Востриков А.А., Григорьев В.В., Дубов Д.Ю.* и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 19. С. 25–28.
 [32] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 2. С. 222–232.
 [33] *Пирс Д.Р.* Теория и расчет электронных пучков. М.: Сов. радио, 1956. 215 с.

- [34] *Востриков А.А., Азарков А.А., Дубов Д.Ю.* // Теплофиз. выс. темп. 2001. Т. 39. No 1. С. 26–34.
- [35] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 5. С. 8–15.
- [36] *Востриков А.А., Куснер Ю.С., Ребров А.К.* и др. // ПТЭ. 1975. № 1. С. 177–179.
- [37] *Rapp D., Englander-Golden P., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 5. P. 1464–1479.
- [38] *Rapp D., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 5. P. 1480–1489.
- [39] *Schutten J., de Heer F.J., Moustafa H.R.* et al. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 10. P. 3924–3928.
- [40] *Бучельникова Н.С.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 5. С. 1119–1130.
- [41] *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 419 с.
- [42] *Bottigioni F., Coutant J., Fois M.* // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6. N 5. P. 1830–1843.
- [43] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 760–770.
- [44] *Buckman S.J., Clark C.W.* // Rev. Mod. Phys. 1994. Vol. 66. N 2. P. 539–655.
- [45] *Востриков А.А., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 887–896.
- [46] *Востриков А.А., Предтеченский М.Р.* // IX Всесоюз. конф. по физике электронных и атомных столкновений / Под ред. И.И. Фабриканта. Рига: Изд-во Института физики АН СССР, 1984. Ч. II. С. 56.
- [47] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р.* Взаимодействие электронов с кластерами. Препринт ИТ СО АН СССР. Новосибирск, 1986. № 150–86. 54 с.
- [48] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1398–1401.
- [49] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Predtechenskii M.R.* // 1st Int. Symp. on Phys. Chem. Small Clusters (NATO advanced workshop), Richmond, USA, 1986. P. 85.
- [50] *Rebrov A.K., Dubov D.Yu., Predtechenskii M.R., Vostrikov A.A.* // Proc. of 11th Int. Symp. on Molecular Beams, Edinburg, UK, 1987. P. 231–233.
- [51] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Predtechenskii M.R.* // Electronic and Atomic Collisions. 15th ICPEAC, Brighton'87. Belfast, UK, 1987. P. 793.
- [52] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Samoilov I.V.* // Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals / Ed. by B.K. Rao. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992. Vol. 2. P. 1153–1158.
- [53] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Samoilov I.V.* // Proc. of Symp. on Atomic and Surface Physics. Trento, Italy, 1992. P. 3.19–3.23.
- [54] *Востриков А.А., Самойлов И.В.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 7. С. 58–62.
- [55] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // J. Aerosol Sci. 1993. Vol. 24. Suppl. 1. P. 175–176.
- [56] *MacTaylor R.S., Castleman A.W., jr.* // J. Atm. Chem. 2000. Vol. 36. P. 23–63.
- [57] *Schulz G.J.* // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. N 6. P. 1661–1665.
- [58] *Compton R.N., Christophorou L.G.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. N 1. P. 110–116.
- [59] *Klots C.E., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. N 4. P. 1644–1646.
- [60] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- [61] *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.
- [62] *Haberland H., Langosch H., Schindler H.-C., Worsnop D.R.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 8. P. 3742–3744.
- [63] *Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G.* et al. // Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1991. Vol. 20. N 1. P. 9–12.
- [64] *Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G., Bowen K.H.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 321. N 3–4. P. 333–337.
- [65] *Arnold S.T., Morris R.A., Viggiano A.A.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. N 21. P. 9242–9248.
- [66] *Bouteiller Y., Desfrancois C., Schermann J.P.* et al. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. N 19. P. 7967–1972.
- [67] *Sobolewski A.L., Domcke W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. N 6. P. 1130–1136.
- [68] *Khan A.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 4. P. 1684–1687.
- [69] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th edn. / Ed. by D.R. Lide. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1995.
- [70] *Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J.* // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 145. N 5. P. 382–386.
- [71] *Sueoka O., Mori S., Katayama Y.* // J. Phys. B. At. Mol. Phys. 1987. Vol. 20. N 13. P. 3237–3246.
- [72] *Yuan J., Zhang Z.* // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 45. N 7. P. 4565–4571.
- [73] *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
- [74] *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
- [75] *Crutzen P.* // J. Geophys. Res. 1971. Vol. 76. N 30. P. 7311–7321.
- [76] *Klots C.E., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. N 4. P. 1636–1643.
- [77] *Chuntry P.J.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N 8. P. 3369–3379.
- [78] *Bass A.D., Lezius M., Ayotte P.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1997. Vol. 30. N 15. P. 3527–3541.
- [79] *Zecca A., Karwasz G.P., Brusa R.S., Wróblewski T.* // Int. J. Mass Spectrom. 2003. Vol. 223–224. P. 205–215.
- [80] *Kitajima M., Sakamoto Y., Gully R.J.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 2000. Vol. 33. N 9. P. 1687–1702.
- [81] *Hanel G., Fiegele T., Stamatovic A., Märk T.D.* // Int. J. Mass Spectrom. 2001. Vol. 205. N 1–3. P. 65–75.
- [82] *Brüning F., Matejcek S., Illenberger E.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 292. N 1–2. P. 177–182.
- [83] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* Реальные свойства кластеров и модель конденсации. Препринт ИТ СО АН СССР. N 112-84. Новосибирск, 1984. 54 с.
- [84] *Knapp M., Kreisle D., Echt O.* et al. // Surf. Sci. 1985. Vol. 156. Pt. 1. P. 313–320.
- [85] *Knapp M., Echt O., Kreisle D.* et al. // The Physics and Chemistry of Small Clusters / Ed. by P. Jena, B.K. Rao, and S.N. Khana. New York: Plenum, 1987. P. 693–698.
- [86] *Yamamoto S., Mitsuke K., Misaizu F.* et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. N 21. P. 8250–8254.
- [87] *Chantry P.J.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N 8. P. 3369–3379.
- [88] *Allan M., Skalický T.* // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. N 16. P. 3397–3409.
- [89] *Kryachko E.S., Vinckier C., Nguyen M.T.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. N 18. P. 7911–7917.

- [90] *Hall R.I., Chutjian A., Trajmar S.* // J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 1973. Vol. 6. N 12. P. L365–L368.
- [91] *Čubrić D., Cvejanović D., Jureta J.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Phys. 1986. Vol. 19. N 24. P. 4225–4239.
- [92] *Hopper D.G.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. N 9. P. 4290–4316.
- [93] *Wilson M.K., Polo S.R.* // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. N 11. P. 1716–1719.
- [94] *Nee J.B., Yang J.C., Lee P.C.* et al. // Chinese J. Phys. 1999. Vol. 37. N 2. P. 172–180.
- [95] *Zelikoff M., Watanabe K., Inn E.C.Y.* // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. N 10. P. 1643–1647.
- [96] *Lee L.C., Sato M.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. N 10. P. 4718–4726.
- [97] *Last I., Aguilar A., Sayos R.* et al. // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. N 7. P. 1206–1215.
- [98] *Cossart-Magos C., Jungen M., Launay F.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. N 17. P. 7368–7378.
- [99] *Tanaka Y., Jursa A.S., LeBlanc F.J.* // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. N 4. P. 1205–1214.
- [100] *Chan W.F., Cooper G., Brion C.E.* // Chem. Phys. 1994. Vol. 180. N 1. P. 77–88.
- [101] *Huebner R.H., Celotta R.J., Mielczarek S.R., Kuyatt C.E.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. N 10. P. 4490–4494.
- [102] *Black G., Sharpless R.L., Slanger T.G., Lorents D.C.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N 11. P. 4266–4273.
- [103] *Nee J.B., Yang J.C., Lee P.C.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1998. Vol. 31. N 23. P. 5175–5181.
- [104] *Utamoto H., Kashiwazaki M., Yahata T.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. Vol. 94. N 13. P. 1793–1795.
- [105] *Виноградов И.П., Фурсов В.В.* // Хим. выс. энерг. 1980. Т. 14. № 1. С. 19–26.
- [106] *Fukui K., Fujita I., Kuwata K.* // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1975. Vol. 23. N 2. P. 105–117.
- [107] *Van Sprang H.A., Möhlmann G.R., De Heer F.J.* // Chem. Phys. 1978. Vol. 33. N 1. P. 65–72.
- [108] *Tanaka Y., Jursa A.S., LeBlanc F.J.* // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. N 4. P. 1199–1205.
- [109] *Astoin N.* // J. Rech. Cent. Nat. Rech. Sci. 1975. N 38. P. 1–5.
- [110] *Каплан И.Г., Мумерев А.М.* // Хим. выс. энерг. 1985. Т. 19. № 3. С. 208–217.
- [111] *Malone C., Kedziński W., McConkey J.W.* // J. Phys. B. At. Mol. Phys. 2000. Vol. 33. N 12. P. 4863–4871.
- [112] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Gilyova V.P.* // 12th Int Symp. on Molecular Beams (Abstracts). Italy, 1989. P. 301–304.
- [113] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // Proc. of Symp. on Atomic and Surface Physics (SASP). Obertraun, Austria, 1990. P. 437–442.
- [114] *Vostrikov A.A., Gilyova V.P., Dubov D.Yu.* // Rarefied Gas Dynamics / Ed. by A.E. Beylich. Weinheim: VCH, 1991. P. 1197–1204.
- [115] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Gilyova V.P., Samoilov I.V.* // Symp. on Atomic, Cluster and Surface Physics (SASP'94). Hintermoos, Austria, 1994. P. 359–363.
- [116] *Vostrikov A.A., Gilyova V.P.* // Proc. 17th Int. Symp. Molecular Beams. France, 1997. P. 243–246.
- [117] *Schulz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. N 3. P. 378–422.
- [118] *Schulz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. N 3. P. 423–486.
- [119] *Heber O., Gertner I., Ben-Itzhak I., Rosner B.* // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38. N 9. P. 4504–4508.
- [120] *Lofthus A., Krupenie P.H.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. Vol. 6. N 1. P. 113–307.
- [121] *Mihajlov A.A., Stojanović V.D., Petrović Z.L.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1999. Vol. 32. N 20. P. 2620–2629.
- [122] *Itikawa Y., Hayashi M., Ichimura A.* et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. Vol. 15. N 3. P. 985–1010.
- [123] *Kennerly R.E.* // Phys. Rev. A. 1980. Vol. 21. N 6. P. 1876–1883.
- [124] *Temkin A.* // Comments Atom Molec. Phys. 1976. Vol. 5. N 1. P. 55–65.
- [125] *Trajmar S., Register D.F., Chutjian A.* // Phys. Rep. 1983. Vol. 97. N 5. P. 219–356.
- [126] *Jost K., Bisling P.G.F., Eschen F.* et al. // Proc. of the XII ICPEAC / Ed. by J. Eichler et al. Berlin, 1983. P. 91–94.
- [127] *Sohn W., Kochem K.-H., Scheuerlem K.-M.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Phys. 1986. Vol. 19. N 23. P. 4017–4024.
- [128] *Winter H.F.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 3. P. 926–932.
- [129] *Erman P., Karawajczyk A., Rachlew-Kallne E.* et al. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1993. Vol. 26. N 23. P. 4483–4490.
- [130] *LeClair L.R., Trajmar S.* // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. N 22. P. 5543–5566.
- [131] *Gartwright D.C., Trajmar S., Chutjian A., Williams W.* // Phys. Rev. A. 1977. Vol. 16. N 3. P. 1041–1051.
- [132] *Brunger M.J., Buckman S.J.* // Phys. Rep. 2002. Vol. 357. N 3–5. P. 215–458.
- [133] *Sanche L., Schultz G.J.* // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6. N 1. P. 69–86.
- [134] *Comer J., Read F.H.* // J. Phys. B. At. Mol. Phys. 1971. Vol. 4. N 8. 1055–1062.
- [135] *Pavlovic Z., Boness M.J.W., Herzenberg A., Schulz G.J.* // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6. N 2. P. 676–685.
- [136] *Дроздов С.В., Востриков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 9. С. 81–86.
- [137] *Mejtas J.A., Lago S.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. N 17. P. 7306–7316.
- [138] *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
- [139] *Yakovlev B.S., Lukin L.V.* // Adv. Chem. Phys. 1985. Vol. 60. P. 99–162.
- [140] *Klots C.E.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 2. P. 1035–1039.
- [141] *Stein G.D., Armstrong J.A.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 5. P. 1999–2003.
- [142] *Torchet G., Schwartz P., Farges J.* et al. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. N 12. P. 6196–6209.
- [143] *Farges J., De Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 211–215.
- [144] *Beck R.D., Hinemann M.F., Nibler J.W.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. N 12. P. 7068–7078.
- [145] *Landolt H., Börnstein R.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik and Technik. 6 Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1950–1957.
- [146] *Смирнов Б.М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 150 с.
- [147] *Ghanty T.K., Ghosh S.K.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 19. P. 8547–8550.
- [148] *Alms G.R., Burnham A.K., Flygare W.H.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. N 8. P. 3321–3326.
- [149] *Tu Y., Laaksonen A.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 329. N 3–4. P. 283–288.

- [150] *Watanabe K., Klein M.L.* // Chem. Phys. 1989. Vol. 131. N 2–3. P. 157–167.
- [151] *Delle Site L., Alavi A., Lynden-Bell R.M.* // Mol. Phys. 1999. Vol. 96. N 11. P. 1683–1693.
- [152] *Silvestrelli P.L., Parrinello M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. N 16. P. 3308–3311.
- [153] *Batista E.R., Xantheas S.S., Jónsson H.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N 11. P. 4546–4551.
- [154] *Vostrikov A.A., Zadorozhny A.M., Dubov D.Yu.* et al. // Z. Phys. D. 1997. Vol. 40. P. 542–545.
- [155] *Gregory J.K., Clary D., Liu K.* et al. // Science. 1997. Vol. 275. P. 814–817.
- [156] *Jalink H., Parker D.H., Stolte S.* // J. Molec. Spectrosc. 1987. Vol. 121. N 1. P. 236–237.
- [157] *Краснов К.С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 446 с.
- [158] *Lassette E.N.* // Can. J. Chem. 1969. Vol. 47. N 10. P. 1733–1774.
- [159] *Olivero J.J., Stagat R.W., Creen A.E.S.* // J. Geophys. Res. 1972. Vol. 77. N 22. P. 4797–4811.
- [160] *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 184 с.
- [161] *Physics and Chemistry of Ice* / Ed. by E. Walley, S.J. Joner, L.W. Gold. Ottawa: Royal Society of Canada, 1973. P. 73.
- [162] *Azria R., Wong S.F., Schulz G.J.* // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 11. N 4. P. 1309–1313.
- [163] *Leber E., Barsotti S., Bömmels J.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol 325. N 4. P. 345–353.
- [164] *Engelhardt A.G., Phelps A.V., Risk C.G.* // Phys. Rev. 1964. Vol. 135. N 6A. P. A1566–A1574.
- [165] *Onda K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. Vol. 54. N 12. P. 4544–4554.
- [166] *Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P.* et al. // Radiat. Phys. Chem. 1998. Vol. 51. N 3. P. 229–243.
- [167] *Michaud M., Wen A., Sanche L.* // Radiation Res. 2003. Vol. 159. N 1. P. 3–22.
- [168] *Bass A.D., Lezius M., Ayotte P.* et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. Vol. 30. N 15. P. 3527–3541.
- [169] *Keszei E., Goulet T., Jay-Gerin J.-P.* // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 37. N 6. P. 2183–2188.
- [170] *Huels M.A., Bass A.D., Ayotte P., Sanche L.* // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 245. N 3–4. P. 387–392.
- [171] *Трошин Ю.В.* // Прикладная физика. 2001. Т. 5. № 5. С. 88–96.
- [172] *Gaseous Dielectrics X.* / Ed. by L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, P. Vassiliou. Proc. Symp., Athens, Greece. New York: Springer-Verlag, 2004. 519 p.
- [173] *Востриков А.А., Псаров С.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 24–30.