

Размерный эффект в десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов при бомбардировке их электронами

Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: verkhovtseva@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2003 г., после переработки 30 июля 2003 г.

Методом эмиссионной спектроскопии вакуумного ультрафиолета впервые обнаружены новые каналы десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров аргона, криптона и ксенона при бомбардировке их электронами. Максимальный выход частиц зарегистрирован в интервале средних размеров 50–100 атомов/кластер. Выявлены закономерности и особенности десорбции возбужденных частиц, позволившие установить новый механизм десорбции, названный механизмом «безызлучательной эксимерной диссоциации». Показано, что основными стадиями этого механизма являются: образование молекулярных центров типа высоковозбужденных двухатомных эксимерных молекул в кластерах в процессе автолокализации высокоэнергетичных p -экситонов ($n = 1$); безызлучательная диссоциация этих молекул на возбужденные атомы и атомы в основном состоянии с большими кинетическими энергиями. Установлено, что появление новых каналов десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров при бомбардировке их электронами связано с особенностями физических свойств кластеров в интервале средних размеров 50–100 атомов/кластер, в частности, с особенностями энергетического спектра, частотного спектра колебаний атомов и релаксации энергии экситонов.

Методом емісійної спектроскопії вакуумного ультрафіолету вперше знайдено нові канали десорбції збуджених атомів та молекул з кластерів аргону, криптону та ксенону при бомбардуванні їх електронами. Максимальний вихід частинок зареєстровано у інтервалі середніх розмірів 50–100 атомів/кластер. Виявлено закономірності та особливості десорбції збуджених частинок, які дозволили встановити новий механізм десорбції, який названо механізмом «безвипромінювальної эксимерної дисоціації». Показано, що основними стадіями цього механізму є: утворення молекулярних центрів типу високозбуджених двоатомних эксимерних молекул в кластерах у процесі автолокалізації високоенергетичних p -екситонів ($n = 1$); безвипромінювальна дисоціація цих молекул на збуджені атоми та атоми в основному стані з великими кінетичними енергіями. Встановлено, що з'явлення нових каналів десорбції збуджених атомів та молекул з кластерів при бомбардуванні їх електронами пов'язано з особливостями фізичних властивостей кластерів в інтервалі середніх розмірів 50–100 атомів/кластер, зокрема, з особливостями енергетичного спектру, частотного спектру коливань атомів та релаксації енергії екситонів.

PACS: 36.40.–с, 36.40.Vz, 36.40.Qv

Введение

Процессы десорбции нейтральных, возбужденных и заряженных частиц из отвердевших инертных элементов широко изучались многими авторами [1–7]. Однако имеющиеся в настоящее время

экспериментальные данные по десорбции возбужденных частиц из кластеров инертных элементов носят неполный, отрывочный характер и трактуются в рамках хорошо известных твердотельных механизмов десорбции [8,9]. Тем не менее размерные зависимости интенсивности эмиссий спектров катод-

долюминесценции кластеров аргона и криптона в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), полученные нами впервые в [10], свидетельствуют о существовании ранее неизвестных эффективных каналов десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров. Следует отметить, что в работе [10] использованы расчетные значения средних размеров кластеров, которые были проконтролированы экспериментальными значениями лишь в ограниченной области размеров, полученными методом дифракции электронов. Однако в ГЦК структуре инертных элементов, исследованной в более поздних работах [11,12], были обнаружены дефекты упаковки (ДУ) деформационного типа и показана их определяющая роль в механизме формирования и роста кристаллической фазы. Обнаружение ДУ потребовало, в свою очередь, пересмотра экспериментальных значений среднего размера кластеров в широком диапазоне размеров, поскольку ДУ влияют на ширину дифракционных максимумов, входящую в выражение Селякова – Шеррера для определения характеристического среднего размера кластеров [13]. Пересмотр средних размеров, а следовательно, и типов электронных возбуждений, возникающих в кластерах при бомбардировке электронами, создал предпосылки для выявления механизма десорбции и стимулировал проведение новых детальных исследований десорбции возбужденных частиц из кластеров инертных элементов.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и особенностей десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов при бомбардировке их электронами и выявление механизма десорбции возбужденных частиц. Исследования проведены методом ВУФ эмиссионной спектроскопии. Изучены особенности ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в области атомных резонансных переходов и закономерности в размерных зависимостях интенсивности эмиссий ВУФ спектров излучения десорбированных возбужденных частиц.

Комплекс экспериментальных установок и методики измерений

Свободные кластеры аргона, криптона и ксенона формировались в процессе гомогенной конденсации газа в сверхзвуковых струях инертных газов, вытекающих из конического сопла в вакуумную камеру. Средний размер кластеров в месте возбуждения струи электронами варьировали давлением P_0 и температурой газа T_0 на входе в сопло. Для исследования ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров, а также десорбированных из кластеров возбужденных частиц необходимо было решить две

методические задачи. Одна из них связана с выбором геометрии эксперимента, обеспечивающей локальность измерений, т.е. отбор излучения из области струи, в которой средний размер кластеров изменяется незначительно. Для этого была проведена тщательная диагностика параметров струи вдоль и поперек ее оси. Параметры струи определяли теоретически путем проведения двумерных расчетов струйного течения аргона с гомогенной конденсацией по программе, описанной в работе [14].

Параметры системы газ – конденсат рассчитывали в интервале давлений $P_0 = 0,02-0,5$ МПа и температур $T_0 = 150-550$ К. Из анализа данных следует, что на расстояниях от выходного сечения сопла $l \geq 30$ мм, где исследуемая светящаяся область струи представляет собой цилиндр длиной всего лишь 6 мм и диаметром 3 мм, параметры системы газ – конденсат изменяются незначительно в пределах $\pm 15\%$, а средний размер кластеров – $\pm 5\%$. Поэтому основные исследования кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в сверхзвуковых струях проводили на расстоянии $l = 30$ мм, что обеспечивало локальность измерений.

Другой методической задачей было получение градуировочных кривых, связывающих средний размер кластеров \bar{N} (атомов/кластер) в месте возбуждения струи электронами с давлением P_0 и температурой газа T_0 на входе в сопло, при которых измеряли ВУФ спектры. Градуировочные кривые $\bar{N}(P_0, T_0)$ были получены методом дифракции электронов на электронографической установке.

Таким образом, комплекс экспериментальных установок, на которых проводили измерения, состоял из:

- 1) спектроскопической установки для исследования ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров инертных элементов в сверхзвуковой струе в широком диапазоне средних размеров ($10-4 \cdot 10^4$) атомов/кластер и длин волн (50–250) нм;
- 2) электронографической установки для определения структуры, температуры и среднего размера кластеров в сверхзвуковой струе.

Схема комплекса экспериментальных установок приведена на рис. 1. Спектроскопическая установка (рис. 1,а) состоит из малогабаритного газоструйного ВУФ источника [15] и вакуумного монохроматора СП-68. Принцип действия установки заключается в следующем. Исследуемый газ из баллона высокого давления через регулирующий вентиль попадает в теплообменник 5. Приобретя заданную температуру теплообменника, газ сверхзвуковым коническим соплом 4 формируется в струю 6, вытекающую в вакуумную камеру 1. Для откачки газа струи используется криогенный насос 7, охлаждаемый жидким водородом. При этом давление газа в

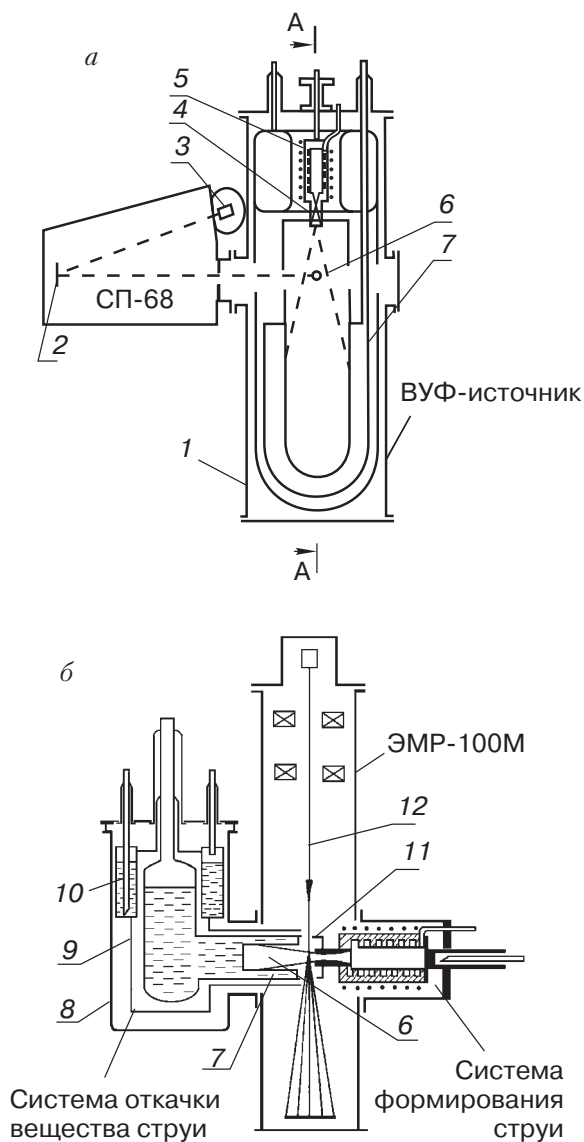


Рис. 1. Схема комплекса экспериментальных установок: спектроскопической (а); электронографической (б). 1 – вакуумная камера, 2 – дифракционная решетка, 3 – детектор излучения, 4 – сопло, 5 – теплообменник, 6 – сверхзвуковая струя, 7 – криогенный насос, 8 – камера, 9 – медный экран, 10 – дьюар, 11 – экран, 12 – электронный пучок.

камере не превышает 10^{-3} Па. Электронный пучок с энергией 1 кэВ* и током 20 мА пересекает струю на расстоянии 30 мм от среза сопла перпендикулярно ее оси. Возникающее ВУФ излучение попадает на входную щель вакуумного монохроматора СП-68, разлагается в спектр дифракционной решеткой 2,

имеющей 600 штр/мм. За выходной щелью монохроматора СП-68 излучение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79 3 с нанесенным на его торец слоем салицилата натрия, а в ряде экспериментов вторичным электронным умножителем типа ВЭУ-6. Сигнал с выхода детекторов регистрировался по схеме счета импульсов с записью.

В экспериментах использовали сверхзвуковое коническое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом конуса $8,6^\circ$ и отношением площадей выходного сечения к критическому 36,7. Как отмечалось, распределение кластеров по размерам в струе варьируется давлением P_0 и температурой T_0 газа на входе в сопло. Поэтому ВУФ спектры излучения сверхзвуковых струй аргона, криптона и ксенона измеряли в интервале давлений $P_0 = 0,02-0,3$ МПа и температур $T_0 = 116-700$ К. Корреляцию между ВУФ спектрами, зарегистрированными при разных P_0 и T_0 , и средними размерами кластеров \bar{N} в месте возбуждения струи электронным пучком, устанавливали посредством градуировочных кривых $\bar{N}(P_0, T_0)$, полученных методом дифракции электронов на электронографической установке.

Экспериментальная установка (см. рис. 1, б), на которой проводили электронографические исследования, состоит из электронографа ЭМР-100М, систем формирования сверхзвуковой струи газа и откачки вещества струи. Обе системы смонтированы на противоположных окнах камеры электронографа. Следует отметить, что система формирования струи и параметры сопла электронографической установки были идентичны тем, что использовали в спектроскопической установке. Давление газа в камере электронографа до пуска струи составляло $5 \cdot 10^{-4}$ Па, со струей (при расходе газа $50 \text{ см}^3/\text{с}$ при нормальных условиях) – 10^{-3} Па. Откачку газа струи производили криогенным насосом 7, охлаждаемым жидким водородом (см. рис. 1, б). Насос смонтирован в камере 8 и защищен от теплового излучения стенок камеры медным экраном 9, который припаян к дьюару с жидким азотом 10. Для откачки частиц, рассеянных на углы $\theta > \theta_{\text{theor}}$ при выходе газа из сопла, используется медный экран 11, припаянный к водородному насосу. В экране имеются два отверстия: через верхнее – электронный пучок 12 с энергией 60 кэВ проходит в зону струи на расстоянии 30 мм от среза сопла; через нижнее – дифрагированные электроны попадают в устройство для регистрации. Дифракционные картины регистрировали электрометрическим

* При энергии электронов 1 кэВ десорбция атомов из кластеров инертных элементов по ударному механизму не реализуется.

и фотографическим способами. В первом случае с помощью противоположа устраняется значительная часть некогерентно рассеянных электронов, что существенно повышает точность определения формы дифракционных пиков. Фотографическую регистрацию применяли для прецизионного определения положения дифракционных максимумов.

Дифракционные картины от кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N , сформированных в соответствующих сверхзвуковых струях, регистрировались в интервале давлений $P_0 = 0,2-0,6$ МПа и температур $T_0 = 150-200$ К для кластеров Ag_N и Kr_N и в интервале давлений $P_0 = 0,08-0,16$ МПа при $T_0 = 200$ К для кластеров Xe_N . На рис. 2 в качестве примера приведена типичная дифрактограмма для исследуемых кластеров аргона. Аналогичные дифрактограммы получены от кластеров, сформированных в струях криптона и ксенона при указанных выше давлениях P_0 и температурах газа T_0 . Проведенная в работах [11,12] расшифровка подобных дифрактограмм, зарегистрированных в струях от кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N , показывает, что кластеры имеют кри-

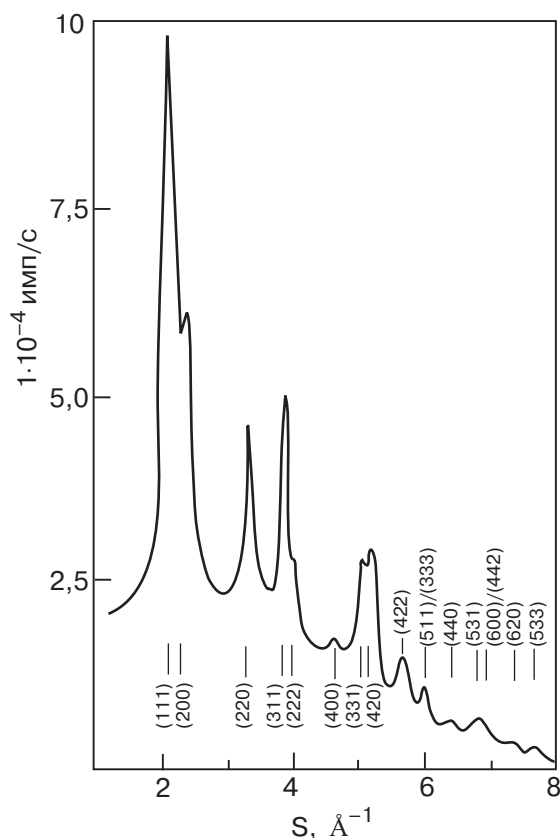


Рис. 2. Дифрактограмма от кластеров струи аргона ($P_0 = 0,6$ МПа, $T_0 = 150$ К); $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$, где ϑ — брэгговский угол.

сталлическую ГЦК структуру с дефектами упаковки деформационного типа.

Для нахождения параметра решетки кристаллических кластеров обычно применяли фотографическую регистрацию дифракционных картин. Расчет параметра решетки a проводили по наиболее ярким дифракционным кольцам по нижеприведенной формуле для веществ с кубической решеткой [13]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние для максимума hkl , которое определяли по широко применяемой в электронографии формуле:

$$d_{hkl} = 2L\lambda / D_{hkl}, \quad (2)$$

где $L\lambda$ — постоянная прибора (L — расстояние от образца до устройства, регистрирующего дифракционную картину; λ — длина электронной волны), найденная из электронограммы эталона $TiCl$, корректность применения которого рассмотрена в работе [16]; D_{hkl} — диаметр дифракционного кольца на электронограмме; hkl — индексы отражающих плоскостей. Относительная погрешность в определении параметра решетки составляла 0,2%, а абсолютная погрешность не превышала $\pm 0,010 \text{ \AA}$.

Температуру кристаллических кластеров определяли по значениям параметра решетки кластеров и данным о температурной зависимости параметра решетки исследуемого вещества. Для этого использовались данные о температурной зависимости параметра решетки островковых пленок отвердевших инертных газов с размером от 4 до 6 нм [17], характерным для исследуемых кластеров.

В соответствии с теорией рассеяния рентгеновских лучей [13], характеристический линейный средний размер кристаллических кластеров $t \sim \bar{N}^{1/3}$ * вычисляли по формуле

$$1/t = 1/t^* - 1/t_s, \quad (3)$$

где $1/t_s$ — уширение, обусловленное дефектами упаковки; t^* — эффективный характеристический линейный размер, определяемый по полному уширению дифракционного максимума с помощью соотношения Селякова — Шеррера, согласно которому

$$t^* = \frac{kL\lambda}{(B_{hkl}^2 - b_0^2)^{1/2} \cos \vartheta}, \quad (4)$$

где k — константа, зависящая от формы кристаллитов и по величине близкая к единице (в случае

* В случае сферических кластеров характеристический линейный средний размер кластеров t связан со средним числом атомов в кластере \bar{N} следующим соотношением: $t = \bar{a} \sqrt[3]{3\bar{N}/2\pi}$.

сферы $k = 1,07$ [18]); B_{hkl} — полуширина дифракционного максимума изучаемого объекта; b_0 — инструментальная ширина электронного пучка, определенная по полуширине дифракционных максимумов эталона TlCl; ϑ — брэгговский угол дифракции. Поскольку в электронографических исследованиях $\vartheta = 2-3^\circ$, можно принять $\cos\vartheta = 1$. Корректность применения соотношения Селякова—Шеррера для кристаллических кластеров с ГЦК структурой и средним размером $\bar{N} > 10^3$ атомов/кластер основывается на расчетах, выполненных в работе [19]. Согласно теории [13],

$$1/t_s = \{(15\alpha + \beta)/d_{111}\} j \cos \varphi, \quad (5)$$

где α и β — плотность ДУ соответственно «деформационного» и «двойникового» типов; d_{111} — расстояние между плотноупакованными плоскостями; $j \cos \varphi$ — кристаллографическая константа для данного семейства плоскостей, которая в случае отражения (111) равна $1/4$. Согласно [11,12], плотность ДУ «двойникового» типа в кристаллических кластерах инертных элементов в области исследованных средних размеров мала, поэтому величиной β в (5) можно пренебречь. Величину α вычисляли по смещению центров тяжести дифракционных максимумов (111) и (220) (см. рис. 2) относительно их положения в бездефектном микрокристалле. Для нахождения последнего использовали эталон — дифракционное кольцо (311) исследуемого объекта, положение максимума интенсивности которого не зависит от присутствия ДУ. Значения α рассчитывали по формуле Патерсона [20], которая в случае дифракции быстрых электронов из-за малости брэгговских углов преобразуется к виду [21]

$$\Delta D_{SF} / D = G j \alpha^* / 2, \quad (6)$$

где $\Delta D_{SF} / D$ — относительное изменение диаметра дифракционного кольца под влиянием ДУ; G — постоянная величина для данного семейства плоскостей (hkl), усредненная по всем группам плоскостей $[hkl]$, имеющих одинаковое смещение; j — доля семейства плоскостей $[hkl]$, на которые влияют ДУ; α^* — параметр, связанный с плотностью ДУ соотношением

$$\alpha^* = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctg \sqrt{3}(1 - 2\alpha) \right]. \quad (7)$$

В работе проведены три серии экспериментов. В первой серии исследовали зависимости среднего размера кластеров в струе от давления P_0 и температуры газа T_0 на входе в сопло. Для этого измеряли дифракционные картины от кластеров Ag_N , Kr_N и

Xe_N в отмеченных выше интервалах давлений P_0 и температур T_0 газа. Измерения проводили не менее пяти раз для каждого режима истечения струи. В результате расшифровки дифракционных картин были определены структура, средний размер и температура кластеров, а также установлены зависимости среднего размера кластеров от давления P_0 и температуры T_0 газа на входе в сопло. Относительная погрешность в определении характеристического среднего размера кластеров t не превышала 10%.

Во второй серии экспериментов исследовали особенности ВУФ спектров катодоллюминесценции кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N в диапазоне длин волн 100–200 нм. Для этого проводили измерения тонкой структуры спектров кластеров в области атомных резонансных переходов $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в первом и втором порядках дифракции. Кроме того, производили перекалибровку значений средних размеров кластеров в других ВУФ спектрах излучения, полученных нами ранее в работах [10,22].

В третьей серии экспериментов исследовали закономерности в размерных зависимостях интенсивности эмиссий ВУФ спектров кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N . Для этого измеряли зависимости интенсивности I отдельных эмиссий ВУФ спектров сверхзвуковой струи ксенона, а также эмиссий в области атомных резонансных переходов в спектрах струй аргона и криптона от температуры T_0 газа на входе в сопло при постоянном давлении P_0 из интервала значений $P_0 = 0,02-0,3$ МПа. Помимо этого, производили перекалибровку значений средних размеров кластеров в размерных зависимостях интенсивности других эмиссий ВУФ спектров кластеров Ag_N и Kr_N , полученных нами ранее в работе [10]. Точность измерения положения особенностей в зависимостях $I/\rho_0(T_0)$ (ρ_0 — концентрация атомов на входе в сопло) на шкале температур T_0 изменялась от 2 до 4 К для разных эмиссий ВУФ спектров кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N .

ВУФ излучение возбужденных атомов и молекул, десорбированных из кластеров, отделялось от ВУФ излучения частиц газовой фазы струи при помощи закона «соответствующих струй» [23], т.е. максимум в зависимостях интенсивности $I/\rho_0(T_0)$ (при $P_0 = \text{const}$) эмиссий десорбированных возбужденных атомов и молекул, полученных для разных давлений P_0 , достигался на кривой $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$, которая соответствует одинаковому распределению кластеров по размерам.

Результаты исследований и их обсуждение

Зависимости среднего размера кластеров от давления P_0 и температуры T_0 газа на входе в сопло

Как следует из электронографических исследований, при режимах истечения газа, регулируемых давлением P_0 и температурой газа T_0 в приведенных выше интервалах значений, в сверхзвуковых струях аргона, криптона и ксенона образуются кристаллические кластеры Ar_N , Kr_N и Xe_N ГЦК структуры с дефектами упаковки. При этом средние размеры кластеров в струе изменяются в следующих пределах $\Delta\bar{N}$, атомов/кластер: $\Delta\bar{N}_{Ar} = (2,4 \cdot 10^3 - 5,8 \cdot 10^4)$, $\Delta\bar{N}_{Kr} = (7 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^5)$ и $\Delta\bar{N}_{Xe} = (4,2 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4)$.

В результате статистической обработки данных было установлено среднее значение параметра решетки для Ar_N $\bar{a} = (5,326 \pm 0,010)$ Å, Kr_N $\bar{a} = (5,683 \pm 0,010)$ Å и Xe_N $\bar{a} = (6,155 \pm 0,010)$ Å. Температура кластеров, определенная по величине параметра решетки и ее температурной зависимости для островковых пленок отвердевших инертных газов [17], оказалась равной (35 ± 4) К, (55 ± 3) К и (57 ± 3) К соответственно для кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N . Следует отметить, что найденные значения температуры для кластеров инертных элементов не изменяются в пределах ошибки измерений в вышеуказанных диапазонах исследованных средних размеров.

Полученные данные по характеристическим линейным средним размерам t использовали для построения градуировочных кривых $t(P_0)$ при $T_0 = const$ и $t(T_0)$ при $P_0 = const$. На рис. 3, а, б в качестве примера приведены экспериментальные зависимости характеристического линейного среднего размера кластеров аргона от давления P_0 при постоянной температуре газа $T_0 = 200$ К и от температуры T_0 при постоянном давлении газа $P_0 = 0,3$ МПа. Аналогичные зависимости получены для кластеров Ar_N и Kr_N при других значениях температуры T_0 и давления P_0 газа из диапазонов исследованных значений. Кроме того, аналогичная зависимость $t(P_0)$ при $T_0 = 200$ К получена для кластеров Xe_N . При построении кривых $t(P_0)$ и $t(T_0)$ использовали значения характеристического линейного среднего размера, определенного по соотношению Селякова – Шеррера (4), т.е. без учета ДУ, и с учетом ДУ по формуле (3). Из анализа данных на рис. 3 следует, что приведенные кривые хорошо аппроксимируются выражениями $t \propto P_0^{0,6}$ и $t \propto T_0^{-1,5}$. Если учесть, что число атомов в кластере $\bar{N} \propto t^3$, то значение \bar{N} изменяется с давлением P_0 и температурой газа T_0 как $\bar{N} \propto P_0^{1,8}$ и $\bar{N} \propto T_0^{-4,5}$. В работе установлено также, что кластеры одного и того же сред-

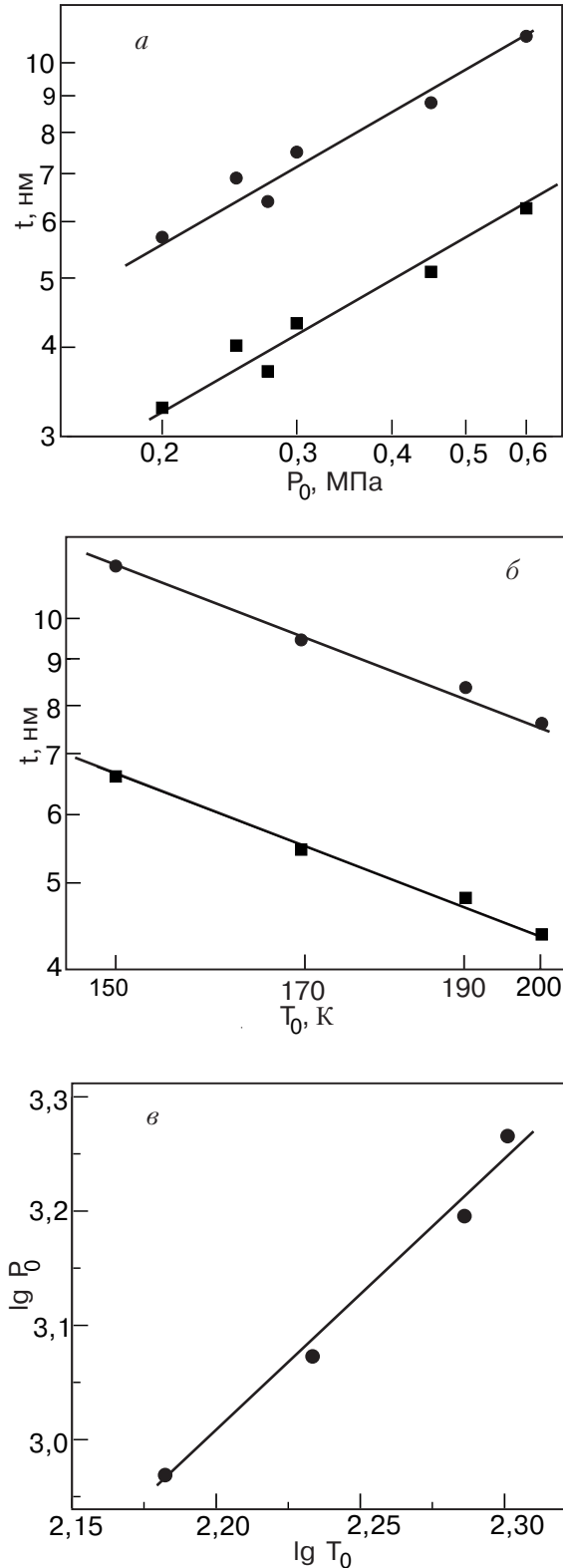


Рис. 3. Зависимости характеристического линейного среднего размера кластеров аргона t от давления P_0 при температуре газа $T_0 = 200$ К (а); от температуры T_0 при давлении $P_0 = 0,3$ МПа (б); зависимость давления P_0 от температуры газа T_0 для кластеров аргона одинакового среднего размера $\bar{N} = 3800$ атомов/кластер (в); без учета ДУ (■), с учетом ДУ (●).

него размера формируются в струе при значениях P_0 и T_0 , связанных зависимостью $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$ (см. рис. 3,б). Найденные степенные зависимости достаточно хорошо согласуются с данными электронографических и масс-спектрометрических измерений других авторов [24,25] и подтверждают справедливость теории «соответствующих струй» [23].

Из анализа данных рис. 3,а,б следует также, что учет дефектов упаковки заметно влияет на величину характеристического линейного среднего размера. Поэтому в настоящих спектроскопических исследованиях использовали градуировочные кривые $\bar{N}(P_0, T_0)$, полученные методом дифракции электронов с учетом дефектов упаковки. При построении этих кривых экспериментальные зависимости $t(P_0)$, полученные при разных T_0 для кристаллических кластеров больших размеров, экстраполировались в область меньших значений t и P_0 . Такая экстраполяция обоснована тем, что зависимости $t \propto P_0^{0,6}$ и $t \propto T_0^{-1,5}$, полученные в настоящих экспериментах для кристаллических кластеров больших размеров, на самом деле выполняются в широком диапазоне размеров, включая кластеры малых размеров [23–25]. Благодаря наличию градуировочных кривых $\bar{N}(P_0, T_0)$ в широком диапазоне средних размеров ($\bar{N} = 10-1,8 \cdot 10^5$ атомов/кластер) была произведена перекалибровка значений средних размеров кластеров в ВУФ спектрах излучения и в размерных зависимостях интенсивности эмиссий кластеров Ag_N и Kr_N , полученных нами ранее в работах [10,22].

Закономерности и особенности ВУФ спектров излучения возбужденных атомов и молекул, десорбированных из кластеров инертных элементов

Прежде чем переходить к анализу ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров Ag_N , Kr_N и Xe_N , рассмотрим сначала типы электронных возбуждений в этих кластерах. Согласно [26], существует три типа электронных возбуждений в кластерах инертных элементов. Первый — это молекулярные ридберговские состояния, у которых радиус возбуждения больше радиуса кластера, т.е. электрон находится за пределами кластера. Ридберговские состояния существуют в довольно широкой области размеров кластеров и проявляются в спектрах возбуждения ВУФ флуоресценции в виде широкого континуума вблизи предела ионизации. Ко второму типу возбуждений относятся поверхностные и объемные экситоны, у которых радиус возбуждения меньше радиуса кластера. Энергетическое положение экситонных полос слабо изменяется с размером кластеров и незначительно отличается от положения соответствующих полос поглощения кристалла.

К третьему типу возбуждений относятся так называемые «кластерные экситоны», существующие в диапазоне размеров кластеров с икосаэдрической структурой (50 атомов/кластер $< \bar{N} < 500$ атомов/кластер). Радиус этих экситонов соизмерим с радиусом кластера, а дырка размещена в определенной икосаэдрической оболочке. Следует отметить, что выход ВУФ флуоресценции поверхностных и объемных экситонов кластеров составляет несколько десятков процентов, тогда как «кластерных экситонов» менее 1% [27]. Поэтому основной вклад в радиационный канал распада возбуждений в кластерах Ag_N , Kr_N и Xe_N вносят поверхностные и объемные экситоны.

На рис. 4,а–6,а представлены общие виды ВУФ спектров излучения струй аргона, криптона и ксенона в области длин волн 100–210 нм, зарегистрированные при атомном составе струй и при наличии в них кластеров в диапазоне средних размеров от 30 до $4 \cdot 10^4$ атомов/кластер. В верхней части рисунков (с левой стороны) отмечены длины волн максимумов полос поверхностных (s) и объемных (t, l) экситонов с главным квантовым числом $n = 1, 1'$ из спектров возбуждения ВУФ флуоресценции кластеров аргона ($\bar{N} = 10^6$ атомов/кластер) [27], криптона ($\bar{N} = 10^4$ атомов/кластер) [26] и ксенона ($\bar{N} = 370$ атомов/кластер) [28]. На рис. 4,б–6,б; 4,в и 5,в представлены детали спектров в области резонансных линий атомов R (R — атом инертного элемента) в первом и во втором порядках дифракции при наличии в струе кластеров.

Как следует из рис. 4,а–6,а ВУФ спектры струй аргона, криптона и ксенона атомного состава состоят из двух резонансных линий L_1 и L_2 , излучаемых возбужденными атомами $\text{R}^*(^1P_1)$ и $\text{R}^*(^3P_1)$. С появлением в струях кластеров и ростом их размера характер спектров изменяется: наряду с резонансными линиями атомов L_1 и L_2 присутствуют полосатые спектры и мощные континуумы. При этом интенсивность линий L_1 и L_2 значительно увеличивается по сравнению с их интенсивностью при атомном составе струи. Как будет показано ниже, наблюдаемый рост интенсивности линий L_1 и L_2 связан с эффективной десорбцией возбужденных атомов $\text{R}^*(^1P_1)$ и $\text{R}^*(^3P_1)$ из кластеров при бомбардировке их электронами.

Характерной особенностью ВУФ спектров, приведенных на рис. 4,а–6,а, является сильная зависимость распределения интенсивности от среднего размера кластеров. Другая особенность — отсутствие в спектрах резонансных полос излучения свободных поверхностных и объемных экситонов, энергетическое положение максимумов которых, как отмечалось, слабо изменяется с размером кла-

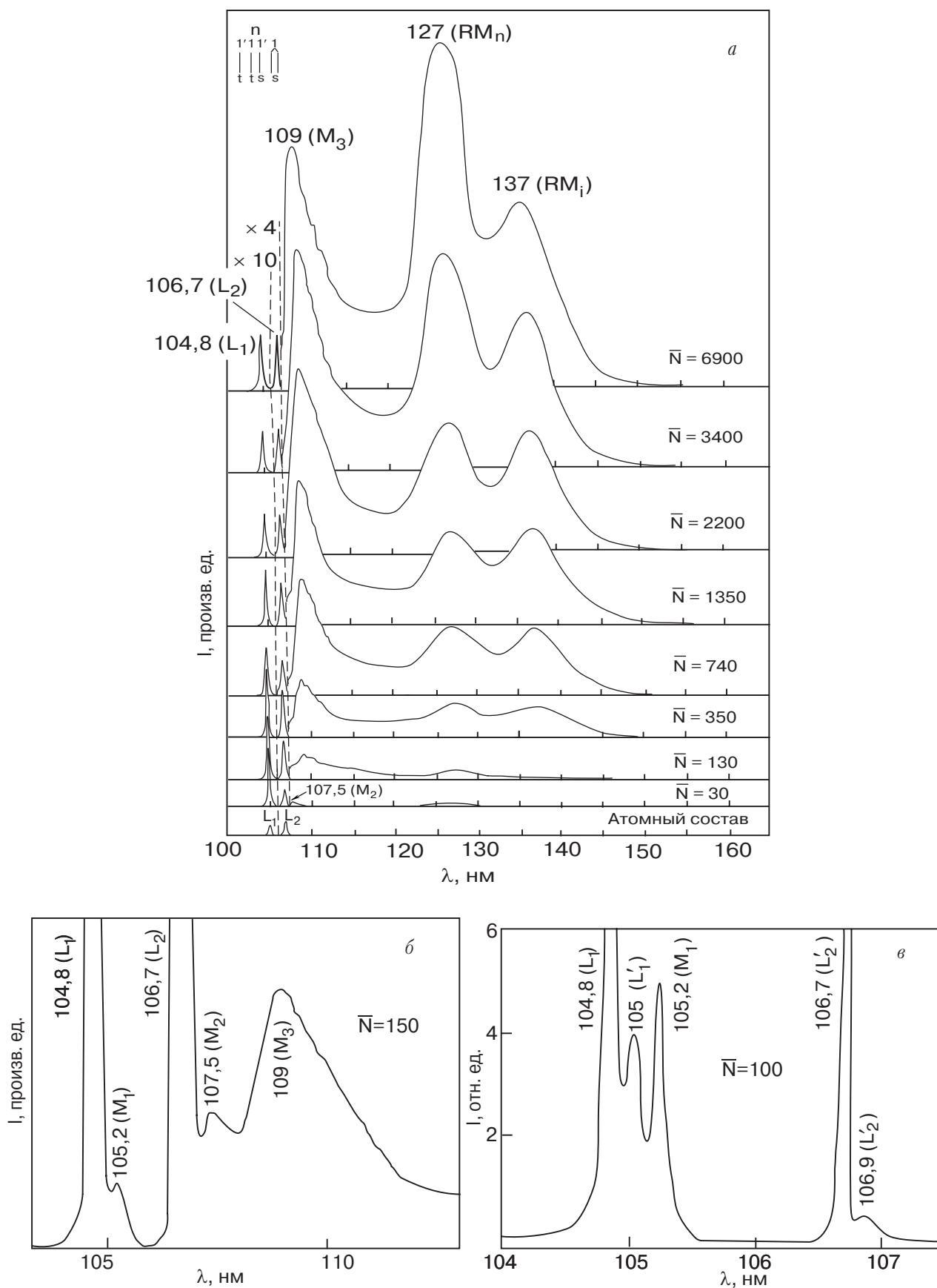


Рис. 4. Общий вид ВУФ спектров излучения сверхзвуковой струи аргона при атомном составе струи и наличии в ней кластеров различных средних размеров \bar{N} (атомов/кластер) (а); спектр в области резонансных линий L_1 и L_2 в первом порядке дифракции (б); спектр в области резонансных линий L_1 и L_2 во втором порядке дифракции (в).

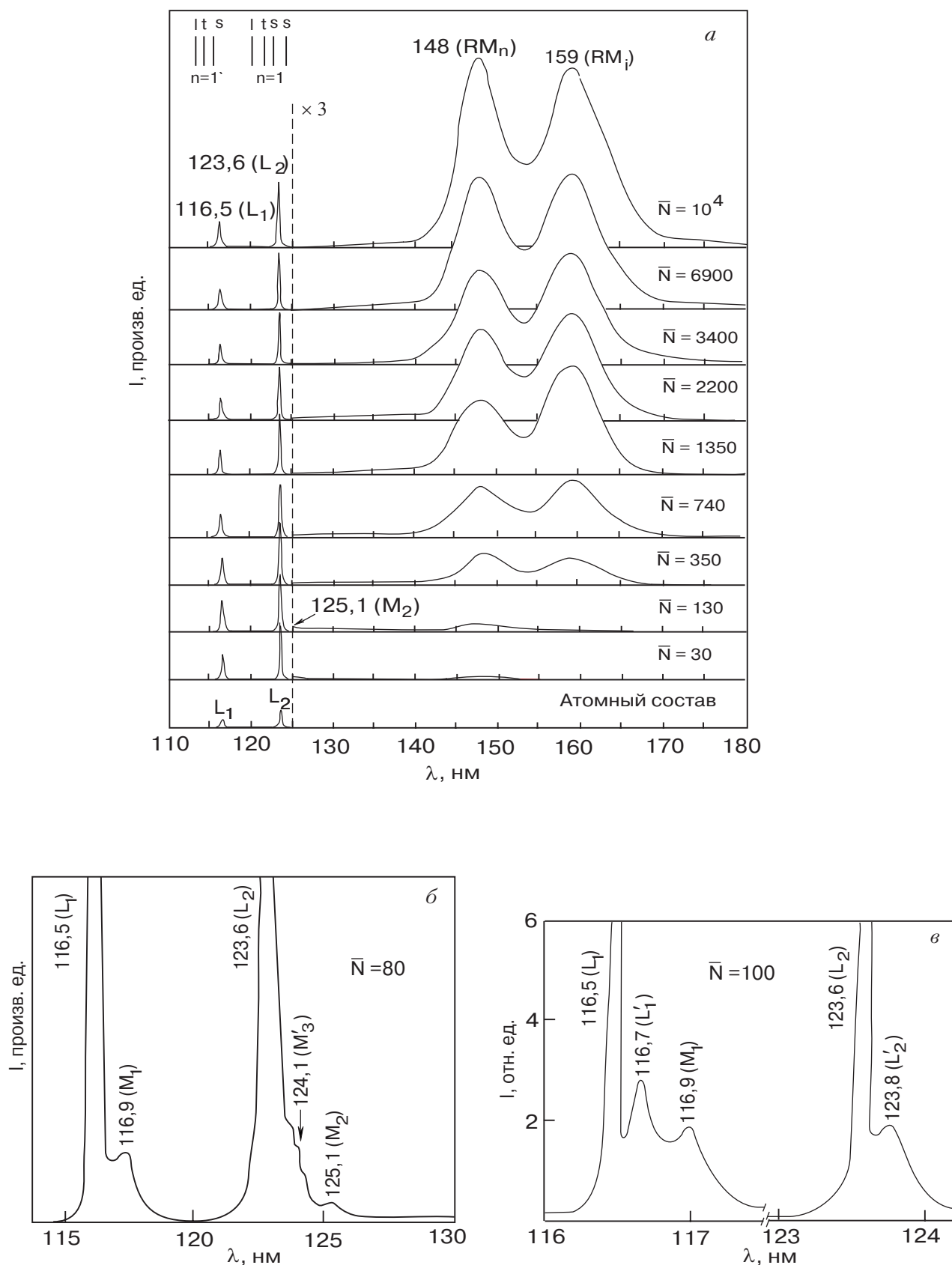


Рис. 5. Общий вид ВУФ спектров излучения сверхзвуковой струи криптона при атомном составе струи и наличии в ней кластеров различных средних размеров \bar{N} (атомов/кластер) (а); спектр в области резонансных линий L_1 и L_2 в первом порядке дифракции (б); спектр в области резонансных линий L_1 и L_2 во втором порядке дифракции (в).

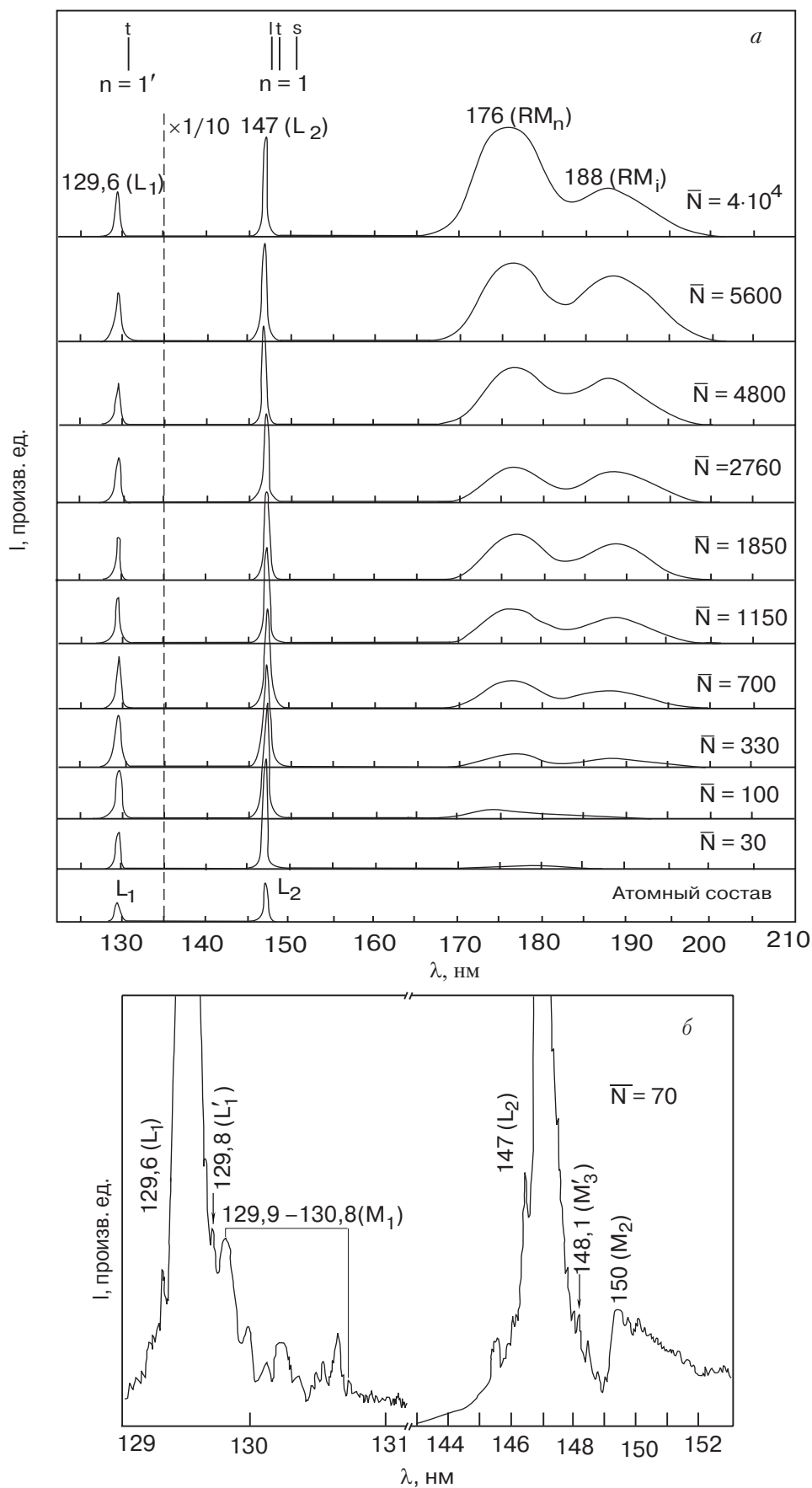


Рис. 6. Общий вид ВУФ спектров излучения сверхзвуковой струи ксенона при атомном составе струи и наличии в ней кластеров различных средних размеров \bar{N} (атомов/кластер) (а); спектр в области резонансных линий L_1 и L_2 во втором порядке дифракции (б).

стеров. Вместо полос излучения свободных экситонов наблюдаются эмиссии, которые по своим характерным особенностям могут быть разделены на две группы. К первой группе эмиссий (см. рис. 4–7 и таблицу) относятся мощные континуумы RM_n и RM_i локализованных экситонов типа эксимерных молекул R_2^* , образованных соответственно в нейтральных и ионных кластерах инертных элементов в колебательно-релаксированных состояниях $^{1,3}\Sigma_u^+$ [8–10,22,35,36]. Кроме того, локализованные экситоны образуются в кластерах аргона и в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}$, излучающие континуум M_3 с максимумом 109 нм [37]. Как видно на рис. 8, размерные зависимости интенсивности $I/\rho_0(\bar{N})$ континуумов RM_n , RM_i и M_3 характеризуются резким ростом интенсивности излучения с увеличением среднего размера кластеров. Ко второй группе эмиссий (см. рис. 4–7 и таблицу) относятся резонансные линии L_1 и L_2 возбужденных атомов $R^*(^1,^3P_1)$ и примыкающие к ним узкие полосы L'_1 и L'_2 ; молекулярные полосы M_1 эксимерных молекул в колебательно-релаксированном состоянии $C^1\Sigma_u^+$, а также эмиссии M_2 , M'_3 эксимерных молекул в колебательно-возбужденных со-

стояниях $^{1,3}\Sigma_u^{+v}$ и эмиссия M_3 эксимерных молекул в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}$.

Из анализа данных на рис. 8 и 9 следует, что все размерные зависимости интенсивности $I/\rho_0(\bar{N})$ эмиссий II группы, в отличие от эмиссий I группы, характеризуются ростом интенсивности излучения с уменьшением среднего размера кластеров до хорошо выраженного максимума T_2 в диапазоне средних размеров 50–100 атомов/кластер. При этом положение максимумов T_2 на кривых $I/\rho_0(T_0)$ эмиссий II группы для разных давлений P_0 описываются зависимостью $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$ (см. рис. 10 на примере эмиссий кластеров аргона), которая соответствует одинаковому распределению кластеров по размерам и подтверждается теорией «соответствующих струй» [23]. «Выход» максимумов T_2 на закон подобия $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$ указывает на то, что возбужденные атомы и молекулы, излучающие эмиссии II группы, генетически связаны с кластерами, т.е. «рождены» в них. С другой стороны, из спектров, представленных на рис. 4–6, следует, что эмиссии II группы наблюдаются на длинах волн переходов свободных возбужденных атомов и молекул. Из этих

Таблица

Обозначения эмиссий ВУФ спектров катодоллюминесценции кластеров инертных элементов

№	Обозначение	Наименование	Возбужденное состояние	Энергия связи, эВ		
				Ar_2^*	Kr_2^*	Xe_2^*
1	L_1	Резонансная линия возбужденного атома R^* , десорбированного из кластера	1P_1			
2	L_2	Резонансная линия возбужденного атома R^* , десорбированного из кластера	3P_1			
3	L'_1	Узкая полоса, излучаемая атомом в состоянии 1P_1 , слабо-связанным с поверхностью кластера				
4	L'_2	Узкая полоса, излучаемая атомом в состоянии 3P_1 , слабо-связанным с поверхностью кластера				
5	M_1	Полоса колебательно-релаксированной эксимерной молекулы R_2^* , десорбированной из кластера	$C^1\Sigma_u^+$	0,056 [29]	0,058 [30]	0,19 [31]
6	M_2	Полоса колебательно-возбужденной эксимерной молекулы R_2^* , десорбированной из кластера	$A^3\Sigma_u^{+v}$			
7	M'_3	Полоса колебательно-возбужденной эксимерной молекулы R_2^* , десорбированной из кластера	$B^1\Sigma_u^{+v}$			
8	M_3	Континуум частично колебательно-релаксированной эксимерной молекулы Ar_2^* , локализованной в нейтральном кластере аргона	$B^1\Sigma_u^{+v'}$	$\approx 0,15$		
9	RM_n	Континуум колебательно-релаксированной эксимерной молекулы R_2^* , локализованной в нейтральном кластере	$A^3\Sigma_u^+(v=0)$	0,78 [32]	0,69 [34]	0,52 [31]
			$B^1\Sigma_u^+(v=0)$	0,74 [33]	0,69 [34]	0,55 [31]
10	RM_i	Континуум колебательно-релаксированной эксимерной молекулы R_2^* , локализованной в ионном кластере	$A^3\Sigma_u^+(v=0)$ $B^1\Sigma_u^+(v=0)$			

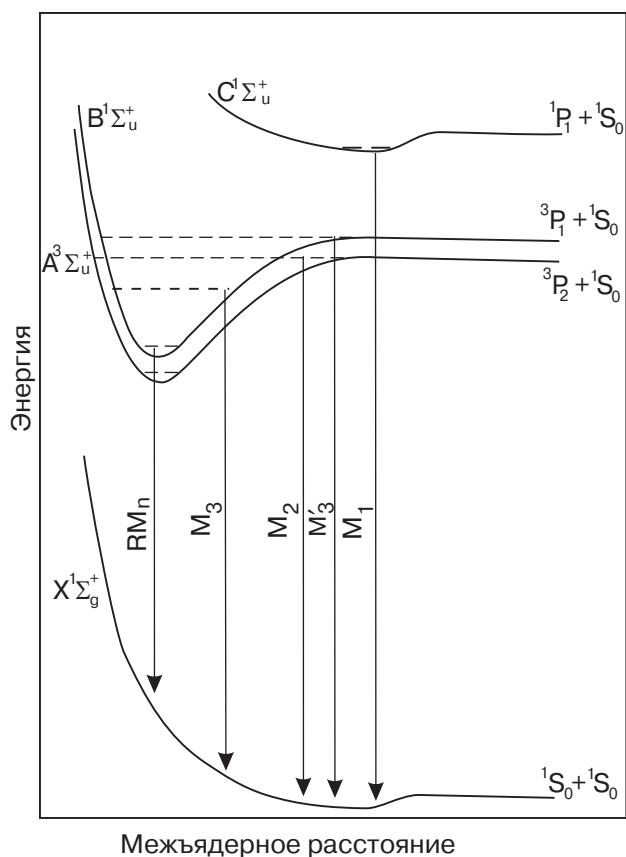


Рис. 7. Схематическое изображение потенциальных кривых основного и нижайших возбужденных состояний молекулы R_2 и электронных переходы, формирующие ВУФ спектры.

результатов следует вывод, что возбужденные атомы и молекулы, излучающие эмиссии II группы, «рождаются» в кластерах и десорбируют из них.

Таким образом, на основании проведенного анализа полученных экспериментальных результатов можно заключить, что эмиссии II группы излучаются возбужденными атомами и молекулами, десорбированными из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N при бомбардировке их электронами. В связи с этим определенный интерес представляют узкие полосы L'_1 и L'_2 , сдвинутые в область больших длин волн относительно резонансных линий (см. рис. 4,а; 5,а; 6,б). Следует отметить, что полосы L'_1 и L'_2 имеют тот же характер зависимости интенсивности от размера кластеров, что и эмиссии десорбированных из кластеров возбужденных частиц (см. рис. 9 на примере полосы аргона L'_1). Кроме того, положение максимума T_2 на кривых $I/\rho_0(T_0)$ полос L'_1 и L'_2 для разных давлений P_0 описывается зависимостью $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$, соответствующей одинаковому распределению кластеров по размерам (см. рис. 10 на примере полосы аргона L'_1). На основании анализа полученных экспериментальных результатов на-

блюдаемые полосы L'_1 и L'_2 могут быть отнесены к излучению возбужденных атомов, которые при десорбции из кластеров успевают провзаимодействовать с поверхностными атомами кластеров и локализоваться вблизи их поверхности. Данная точка зрения по поводу происхождения полос L'_1 и L'_2 подтверждается и расчетами энергии связи возбужденного атома Kr^* , локализованного вблизи поверхности твердого аргона. Согласно результатам этих расчетов, полоса люминесценции атома Kr^* имеет незначительный сдвиг в область больших длин волн относительно резонансной линии свободного атома криптона [38].

И, наконец, следует остановиться еще на одном интересном результате, который относится к континууму аргона M_3 с максимумом интенсивности 109 нм. Как видно на рис. 8,а, характер размерной зависимости интенсивности континуума M_3 и ее особенности в общих чертах сходны с соответствующей зависимостью континуума RM_n кластеров аргона в широкой области размеров. Однако в отличие от континуума RM_n в зависимости $I/\rho_0(\bar{N})$ континуума M_3 имеется максимум T_2 в области средних размеров $\bar{N} \cong 100$ атомов/кластер, характерный для десорбированных из кластеров возбужденных частиц (см. рис. 8,а и 10). На основании этого можно заключить, что некоторый вклад в интенсивность континуума M_3 в области размеров $\bar{N} \cong 100$ атомов/кластер вносит радиационный распад эксимерных молекул в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}$, десорбированных из кластеров аргона.

Одинаковые особенности в размерных зависимостях интенсивности всех эмиссий десорбированных из кластеров возбужденных частиц свидетельствуют об одинаковом механизме образования их излучателей. В связи с этим необходимо отметить следующее. При бомбардировке кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N электронами ВУФ спектр излучения десорбированных из кластеров возбужденных частиц обладает важными отличительными закономерностями и особенностями по сравнению с соответствующими ВУФ спектрами возбужденных частиц, десорбированных из отвердевших инертных элементов, а также из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N при возбуждении их фотонами. К таким закономерностям относятся:

1) резкий рост интенсивности излучения всех эмиссий спектра с уменьшением среднего размера кластеров, начиная с области размеров $\Delta\bar{N} \cong \cong 150-200$ атомов/кластер;

2) достижение максимальной интенсивности T_2 для каждой эмиссии спектра в столкновениях электронов с кластерами одного и того же определенно-

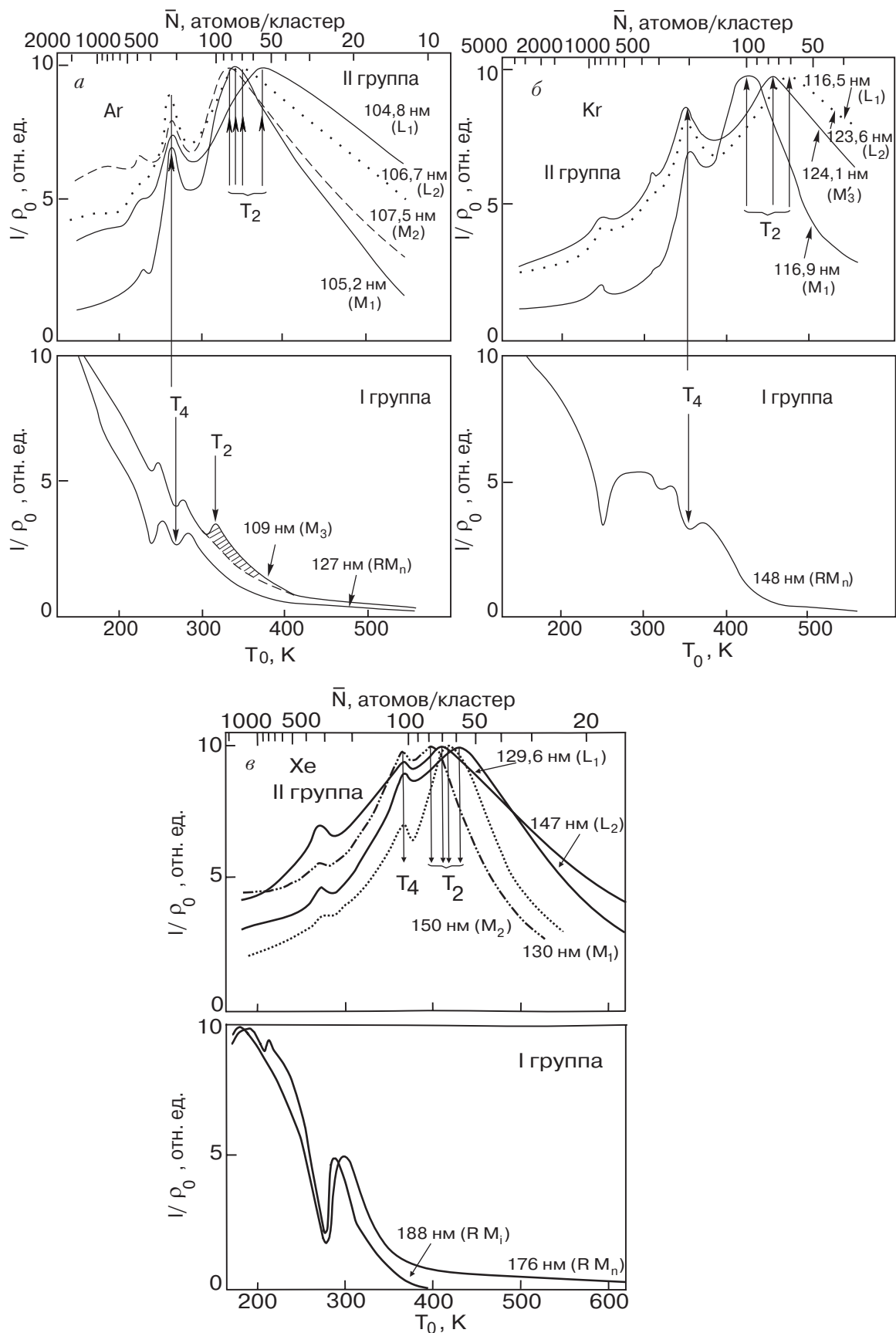


Рис. 8. Зависимости интенсивности $I/\rho_0(T_0)$ при $P_0 = 0,1$ МПа (нижняя шкала) и $I/\rho_0(\bar{N})$ (верхняя шкала) для эмиссий ВУФ спектра кластеров аргона (а), криптона (б) и ксенона (в); (- -) — экстраполяция зависимости интенсивности $I/\rho_0(T_0)$ континуума 109 нм (M_3); заштрихованная часть — вклад в интенсивность континуума M_3 излучения десорбированных эксимерных молекул. Особенность T_4 отражает завершающую стадию процесса конденсации газа в струе [37].

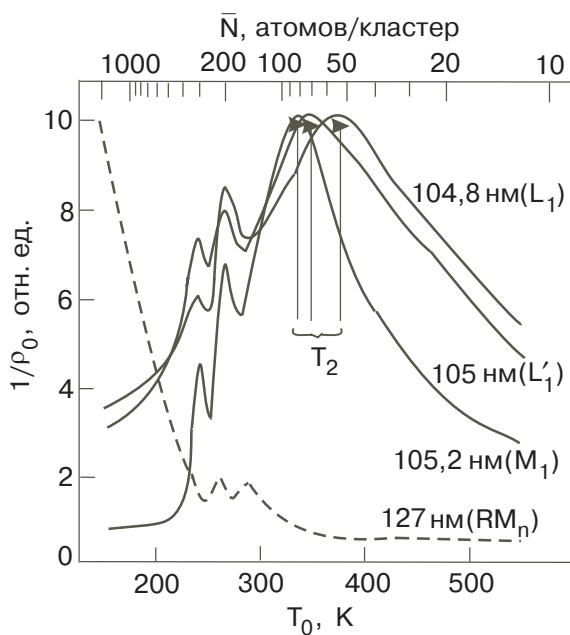


Рис. 9. Зависимости интенсивности $I/\rho_0(T_0)$ при $P_0 = 0,1$ МПа (нижняя шкала) и $I/\rho_0(\bar{N})$ (верхняя шкала) для некоторых эмиссий ВУФ спектра кластеров аргона.

го среднего размера из диапазона размеров 50–100 атомов/кластер.

Особенностью ВУФ спектров десорбированных из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N частиц является наличие в них нетривиальных эмиссий:

- 1) резонансных линий L_1 и L_2 возбужденных атомов $R^* ({}^1, {}^3P_1)$;
- 2) узких полос L'_1 и L'_2 возбужденных атомов $R^* ({}^1, {}^3P_1)$, локализованных вблизи поверхности кластеров;
- 3) молекулярной полосы M_1 эксимерных молекул с малой энергией связи в состоянии $C {}^1\Sigma_u^+ ({}^1P_1 + {}^1S_0)$.

Все перечисленные в 1–3 эмиссии не наблюдаются в ВУФ спектрах фотолюминесценции кластеров аргона и криптона, исследованных в большом диапазоне размеров 2 атомов/кластер $< \bar{N} < 10^4$ атомов/кластер преимущественно при энергиях возбуждения поверхностных и объемных экситонов ($n = 1, 1'$), а также при энергии возбуждения 28,17 эВ (выше предела ионизации) кластеров Ar_{30} [8,9,36]. Только в ВУФ спектрах фотолюминесценции кластеров Xe_{10} наблюдается одна резонансная линия десорбированных атомов $Xe^* ({}^3P_1)$ [26].

В случае кристаллов аргона, криптона и ксенона, возбужденных фотонами, электронами и ионами [1,3,8,39], в ВУФ спектрах люминесценции просматривается аналогичная ситуация. В этих спектрах все перечисленные выше эмиссии отсутствуют за исключением линий десорбированных возбужденных

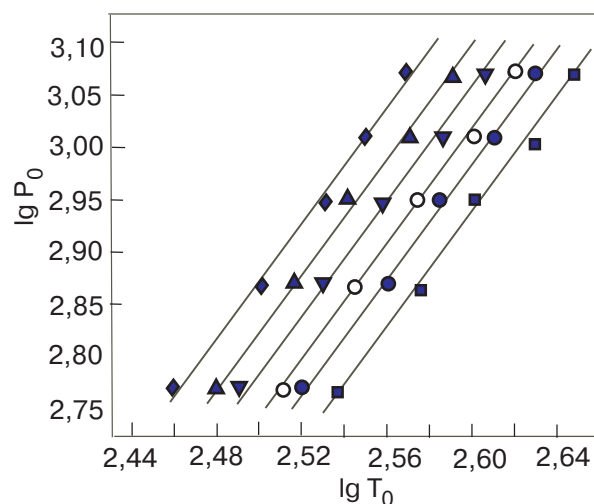


Рис. 10. Положение максимума T_2 для эмиссий II группы и континуума с максимумом 109 нм (M_3) кластеров аргона на плоскости T_0, P_0 : 104,8 нм (L_1) (■); 106,7 нм (L_2) (●); 105 нм (L'_1) (○); 105,2 нм (M_1) (▼); 107,5 нм (M_2) (▲); 109 нм (M_3) (◆). Прямые описываются законом $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$.

атомов $Ar^* ({}^1P_1, {}^3P_1)$. Хорошо известно, что десорбция атомов происходит с поверхности твердого аргона и интерпретируется в рамках механизма диссоциативной рекомбинации электрона с samozахваченной вблизи поверхности дыркой Ar_2^+ [3,7] и в рамках механизма «эжекции из полости» [1], суть которого состоит в следующем. Если твердый аргон возбуждается в экситонное состояние, то в процессе автолокализации экситонов происходит деформация решетки с образованием полости вокруг возбуждения. Образование полости является следствием отрицательного сродства к электрону твердого аргона [40,41]. Если полость образуется вблизи поверхности, то отталкивательные силы взаимодействия локализованного возбужденного атома с окружающими его атомами приводят к эжекции возбужденного атома с поверхности кристалла. В этой модели десорбция возбужденных частиц с поверхности твердого криптона и ксенона не наблюдается из-за положительного сродства к электрону этих кристаллов [40,41].

В отличие от твердого аргона, десорбция атомов $Ar^* ({}^1P_1, {}^3P_1)$ из кластеров Ar_N , возбужденных в полосах объемных и поверхностных экситонов ($n = 1, 1'$), сильно подавлена из-за более высокой температуры кластеров ($T \sim 35$ К) по сравнению с температурой твердого аргона [8]. С другой стороны, десорбция возбужденных атомов $Ar^* ({}^1P_1, {}^3P_1)$ из ионизированных кластеров аргона в процессе диссоциативной рекомбинации samozахваченной дырки

Ar_2^+ с вторичным электроном сильно затруднена в кластерах из-за большой вероятности выхода вторичных электронов за их пределы.

Новый механизм десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов при бомбардировке их электронами

Рассмотренные выше экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о существовании нового механизма десорбции возбужденных частиц из кластеров аргона, криптона и ксенона, возбужденных электронами, который реализуется в кластерах в определенном интервале средних размеров и не реализуется в твердых инертных элементах. Как будет показано ниже, этот механизм десорбции затрагивает электронные состояния, которые по правилам отбора не должны возбуждаться фотонами, однако могут возбуждаться электронами. К таким состояниям относятся высоковозбужденные экситонные состояния, коррелирующие с атомными состояниями $np^5(n+1)p$ ($n = 3, 4$ и 5 соответственно для Ar, Kr и Xe). В связи с этим необходимо отметить, что радиус возбуждения $4p$ -электрона аргона, изменяющийся от 3,81 до 3,44 Å при переходе от атома аргона к твердому аргону [42], значительно меньше радиуса кластеров 7,7–9,7 Å в диапазоне размеров $\bar{N} \cong 50$ –100 атомов/кластер, соответствующем максимальной интенсивности излучения исследуемых десорбированных частиц. Те же условия выполняются для кластеров криптона и ксенона.

Суть нового механизма десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N проявляющегося в определенном диапазоне размеров, заключается в следующем. При возбуждении кластеров электронами с энергией 1 кэВ в области размеров со второй и третьей застраивающимися икосаэдрическими оболочками (13 атомов/кластер $< \bar{N} < 147$ атомов/кластер) в кластерах наряду с молекулярными ридберговскими состояниями, «кластерными экситонами», поверхностными ($n = 1, 1'$ и $2, 2'$) и объемными ($n = 1, 1'$) s -экситонами* [26,27,43], могут возникать более высокоэнергетичные p -экситоны ($n = 1, 1'$).** Эти экситоны находятся в области энергий, близкой к атомным состояниям $\text{Ar}(3p^5 4p)$, $\text{Kr}(4p^5 5p)$ и $\text{Xe}(5p^5 6p)$, что подтверждается наблюдениями широкой полосы в области энергий примерно 13–13,8 эВ для Ar_N и 11,1–12,3 эВ для Kr_N в спектрах потерь энергии электронов кластеров аргона

и криптона с $\bar{N} \cong 100$ атомов/кластер [45]. С другой стороны, в кластерах Ar_N , Kr_N и Xe_N в рассматриваемом диапазоне размеров обычный канал релаксации энергии свободных экситонов в нижайшие экситонные зоны, характерный для твердых тел и кластеров больших размеров, сильно подавлен. Это связано с тем, что энергетический промежуток между ближайшими уровнями свободных экситонов в зоне Δ , полученный при размерном квантовании энергии внутри экситонной зоны, превышает дебаевскую энергию фонона $\hbar\omega_D$ в рассматриваемой области размеров [46]. В результате этого однофононный процесс релаксации, типичный для кластеров больших размеров и твердых тел, заменяется более медленным многофононным процессом, и обычный путь релаксации свободных экситонов блокируется. В связи с этим возникает новая возможность — автолокализация экситонов с более высокоэнергетичной p -зоны ($n = 1$) с образованием центров типа высоковозбужденных эксимерных молекул R_2^{**} . Таким образом, в результате автолокализации экситонов в кластерах Ar_N , Kr_N и Xe_N в рассматриваемом диапазоне размеров ($\Delta\bar{N} < 150$ –200 атомов/кластер), помимо молекулярных центров типа эксимерных молекул R_2^* в нижайших электронных состояниях, могут образовываться молекулярные центры типа эксимерных молекул R_2^{**} в высоковозбужденных состояниях с пределом диссоциации $\text{R}^{**}(np^5(n+1)p) + \text{R}(^1S_0)$ ($n = 3, 4, 5$ соответственно для Ar, Kr и Xe). Последующие переходы R_2^{**} к отталкивательным термам более низких состояний R_2^* с пределами диссоциации $^1P_1 + ^1S_0$, $^3P_0 + ^1S_0$, $^3P_1 + ^1S_0$, $^3P_2 + ^1S_0$ приводят к появлению атомов в возбужденных 1P_1 , $^3P_{0,1,2}$ и основном 1S_0 состояниях с большими кинетическими энергиями, достаточными для десорбции их из кластеров. Кроме возбужденных атомов $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$, из кластеров могут эжектировать и эксимерные молекулы в возбужденном слабосвязанном колебательно-релаксированном состоянии $C^1\Sigma_u^+(^1P_1 + ^1S_0)$, а также в колебательно-возбужденных состояниях $A^3\Sigma_u^{+v}(^3P_2 + ^1S_0)$, $B^1\Sigma_u^{+v}(^3P_1 + ^1S_0)$ и в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}(^3P_1 + ^1S_0)$.

Эксимерные молекулы в этих состояниях излучают соответственно молекулярные эмиссии M_1 , M_2 , M'_3 и частично эмиссию M_3 (см. рис. 4–6). Эти молекулы возникают в результате столкновений возбужденных атомов, образованных при диссоциации

* Экситоны, коррелирующие с атомными ридберговскими состояниями $np^5(n+1)s$ и $np^5(n+1)p$ (где $n = 3, 4$ и 5 для Ar, Kr и Xe), обозначены соответственно как s -экситоны и p -экситоны.

** О существовании p -экситонов в кристаллах инертных элементов сообщалось в работе [44].

R_2^{**} и находящихся в одном из состояний 1P_1 , 3P_1 , 3P_2 , с атомами кластера в основном состоянии. О важной роли высоковозбужденных молекулярных состояний с пределом диссоциации $R^{**}(np^5(n+1)p) + R(^1S_0)$ в механизме десорбции метастабильных атомов из кластеров Ar_{100} , возбужденных электронами, сообщалось в работе [47].

Изложенный механизм десорбции возбужденных частиц из кластеров инертных элементов, называемый в дальнейшем механизмом «безызлучательной эксимерной диссоциации», подтверждается следующим:

1) результатами анализа схемы кривых потенциальной энергии возбужденных состояний на примере молекулы Ar_2 (см. рис. 11);

2) детектированием времяпролетной техникой метастабильных атомов $Ar^*(^3P_{0,2})$ при бомбардировке кластеров Ar_{100} моноэнергетичным электронным пучком с малыми энергиями электронов [47].

На рис. 11 представлена схема из работы [48] кривых потенциальной энергии некоторых возбужденных состояний молекулы Ar_2 с пределами диссоциации $Ar^*(3p^5 4s) + Ar(3p^6 ^1S_0)$ и $Ar^{**}(3p^5 4p) + Ar(3p^6 ^1S_0)$. Как отмечалось, в кластерах аргона (также как в кластерах криптона и ксенона) в процессе автолокализации высокоэнергетичного p -экситона образуется локализованная молекула Ar_2^{**} с большой энергией связи примерно 1–1,26 эВ [49] в одном из высоковозбужденных состояний с пределом диссоциации $Ar^{**}(3p^5 4p) + Ar(3p^6 ^1S_0)$, находящимся в области энергий (12,91–13,48) эВ.

Наиболее вероятным процессом релаксации высоковозбужденных молекулярных состояний аргона является процесс безызлучательной диссоциации. Действительно, при рассмотрении рис. 11 обращает внимание большое число пересечений между потенциальными кривыми стабильных молекулярных ридберговских состояний ($A\pi_u 4p$, $A\pi_g 4p$, $A\sigma_g 4p$, $A\sigma_u 4p$) с пределом диссоциации $Ar^{**}(3p^5 4p) + Ar(3p^6 ^1S_0)$ и отталкивательными потенциальными кривыми более низких молекулярных состояний ($A\sigma_u 4s$, $B\sigma_g 4s$, $B\sigma_u 4s$) с пределом диссоциации $Ar^*(3p^5 4s) + Ar(3p^6 ^1S_0)$. Каждое пересечение для состояний одной и той же симметрии обозначено точкой. При достижении этих точек в процессе релаксации эксимерной молекулы Ar_2^{**} по колебательным уровням могут произойти переходы с потенциальной кривой высоковозбужденного связанного состояния на потенциальную кривую низковозбужденного отталкивательного состояния. При таком переходе высоковозбужденная эксимерная молекула Ar_2^{**} диссоциирует на атомы $Ar^*(3p^5 4s)$ и $Ar(3p^6 ^1S_0)$, расходящиеся с большой кинетической энергией. Если принять во внимание энергии пере-

ходов в точках пересечения потенциальных кривых на рис. 11, а также то, что отталкивательные термы Ar_2^{**} с пределами диссоциации $^1P_1 + ^1S_0$, $^3P_0 + ^1S_0$, $^3P_1 + ^1S_0$, $^3P_2 + ^1S_0$ стремятся к асимптотическим пределам соответственно при энергиях 11,83, 11,71, 11,62 и 11,55 эВ, то оценочные кинетические энергии, распределенные между двумя атомами при диссоциации Ar_2^{**} , изменяются примерно от 0,2 до 0,74 эВ. Если учесть, что максимальная энергия связи атома в кластерах Ar_N равна $\sim 0,05$ эВ [50], т.е. значительно меньше оценочных значений кинетической энергии частиц, образованных при диссоциации Ar_2^{**} , то создаются реальные условия для десорбции возбужденных атомов $Ar^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$ и атомов в основном состоянии $Ar(^1S_0)$ из кластеров.

Рассмотренный канал десорбции был частично прослежен для кластеров аргона с помощью времяпролетной техники в работе [47]. Авторами этой работы получены функции возбуждения метастабильных атомов $Ar^*(^3P_{0,2})$, эжектируемых из кластеров Ar_{100} , и их функции распределения по кинетическим энергиям. Кластеры бомбардировались электронным пучком с энергией от 5 до 100 эВ и моноэнергетичностью пучка около 1 эВ. Следует обратить внимание, что эксперименты проводили на кластерных пучках аргона со средним размером $\bar{N} = 100$ атомов/кластер, приходящимся как раз на диапазон размеров максимальной интенсивности излучения десорбированных возбужденных частиц в наших спектроскопических экспериментах. При энергии бомбардируемых электронов ($13,6 \pm 0,5$ эВ), соответствующей энергии возбуждения высокоэнергетичных p -экситонов, был обнаружен высокий выход метастабильных атомов аргона с кинетическими энергиями от 0,2 до 1 эВ, сравнимыми с их приведенными выше оценочными значениями. Эти результаты являются прямым подтверждением существования десорбции возбужденных метастабильных атомов $Ar^*(^3P_{0,2})$ по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации» при бомбардировке кластеров Ar_{100} электронами.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно заключить следующее. Десорбция возбужденных атомов и молекул из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N с максимальным выходом частиц в диапазоне размеров $\Delta\bar{N} = 50-100$ атомов/кластер обусловлена механизмом «безызлучательной эксимерной диссоциации». Основными видами десорбции возбужденных частиц по этому механизму, обнаруженными в настоящей работе методом эмиссионной ВУФ спектроскопии, являются:

1) десорбция возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$. При этом часть атомов вылетает в газовую «матрицу» струи и излучает резонансные линии L_1 и L_2

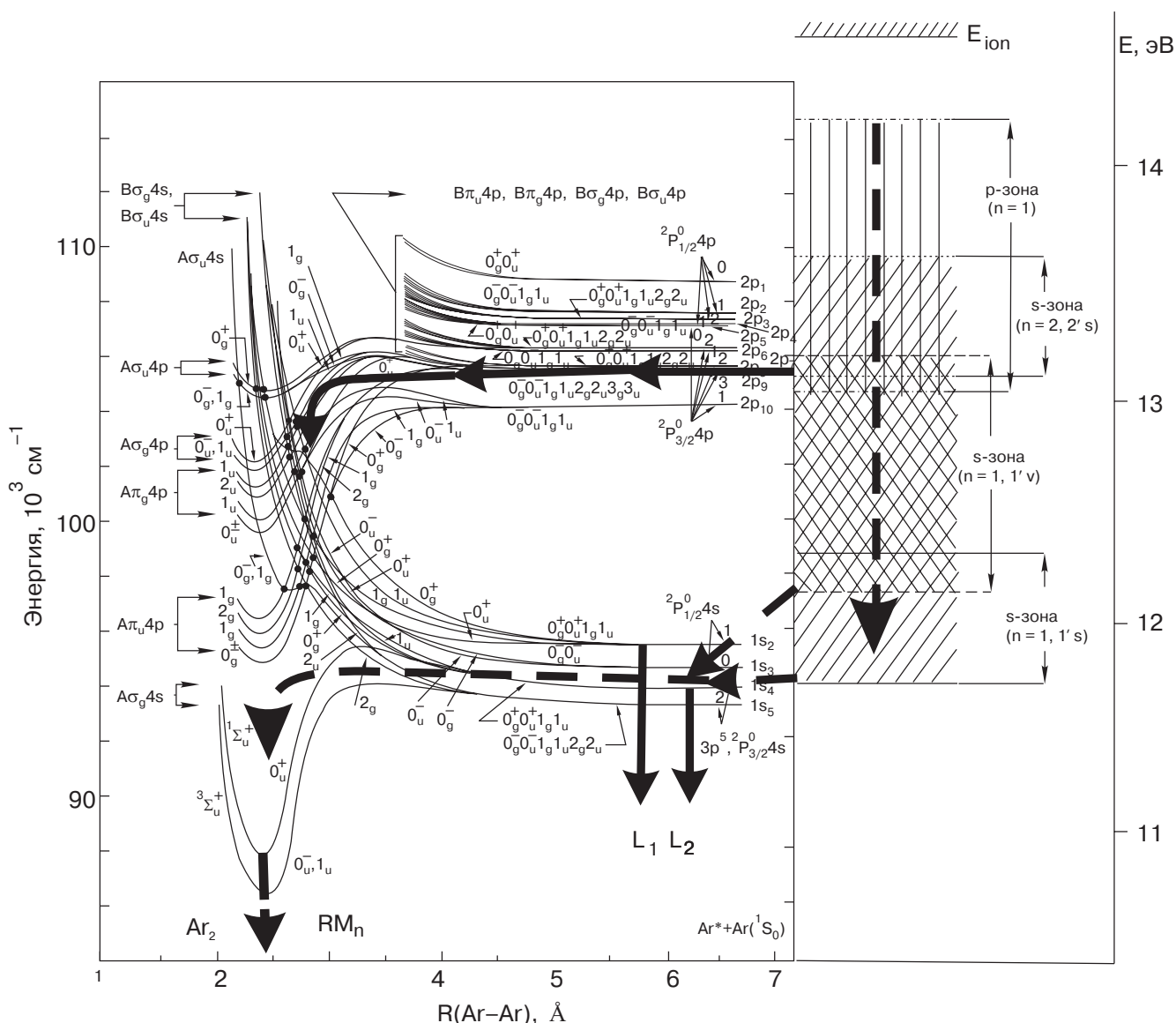


Рис. 11. Энергетическая схема десорбции по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации». Слева: потенциальные кривые некоторых возбужденных состояний молекулы аргона с пределами диссоциации $Ar^*(3p^5 4s) + Ar(3p^6 1S_0)$ и $Ar^{**}(3p^5 4p) + Ar(3p^6 1S_0)$ [48]. Справа: схематическое изображение энергетических областей зон поверхностных (s) и объемных (v) s- и p-экситонов кластеров Ar_{100} [27,42]. Релаксационный путь экситонов: в малом кластере (\rightarrow), в большом кластере (или кристалле) (\dashrightarrow). На схеме не приведены зоны объемных экситонов с $n = 2, 3, 4$ для больших кластеров и кристаллов.

(см. рис. 4–6). Другая часть атомов десорбируется из кластеров и локализуется вблизи их поверхности, излучая полосы L_1 и L_2 с длинноволновым сдвигом на 0,2 нм относительно резонансных линий (см. рис. 4,в; 5,в; 6,б);

2) десорбция эксимерных молекул в слабосвязанном состоянии $C^1\Sigma_u^+(1P_1 + 1S_0)$, а также в колебательно-возбужденных состояниях $A^3\Sigma_u^{+v}(3P_2 + 1S_0)$, $B^1\Sigma_u^{+v}(3P_1 + 1S_0)$ и в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}(3P_1 + 1S_0)$. Как отмечалось, эксимерные молекулы в этих состояниях образуются в процессе столкновений возбужденных «горячих» атомов $R^*(1P_1, 3P_{1,2})$ с ато-

мами кластеров в основном состоянии. Эксимерные молекулы, десорбированные из кластеров в вышеуказанных состояниях, излучают эмиссии M_1, M_2, M'_3 и частично M_3 , наблюдаемые в эксперименте (см. рис. 4–8).

Из анализа размерных зависимостей интенсивности эмиссий ВУФ спектра десорбированных частиц, приведенных на рис. 8 и 9, следует, что максимальный выход возбужденных атомов и молекул из кластеров существует в определенной области размеров $\bar{N} = 50\text{--}100$ атомов/кластер. При этом проявляется важная закономерность в десорбции возбужденных частиц. Она заключается в том, что максимальный

выход каждого вида возбужденных атомов и молекул имеет место из кластеров одного и того же определенного (для данного вида частиц) среднего размера из диапазона размеров $\bar{N} = 50-100$ атомов/кластер.

Обнаруженная закономерность десорбции возбужденных частиц определяется двумя размерными эффектами. Прежде всего, особенностями размерного квантования энергии внутри экситонных зон в области $\bar{N} < 150-200$ атомов/кластер, приводящими к многофононному процессу релаксации энергии экситонов в кластерах [46]. Вследствие этого процесса автолокализация экситонов в кластерах может происходить из высокоэнергетичной p -зоны ($n = 1$) с образованием в них центров типа высоковозбужденных эксимеров R_2^{**} .

Кроме того, последующая релаксация R_2^{**} по колебательным уровням до точек пересечения потенциальных кривых стабильных состояний с отталкивательными термами более низких молекулярных состояний тоже зависит от размера кластеров, в частности, от числа атомов, взаимодействующих с эксимером, энергии взаимодействия и частотного спектра колебаний атомов в кластере [51]. Теоретические исследования показывают [52], что релаксация эксимеров Ar_2^* по колебательным уровням потенциальных кривых нижайших электронных состояний $^{1,3}\Sigma_u^+$ с энергией связи $\sim 0,75$ эВ (см. рис.11) завершается в кластерах с $\bar{N} = 55$ атомов/кластер с перераспределением колебательной энергии внутри кластеров без их фрагментации. Если учесть, что энергия связи высоковозбужденных эксимеров Ar_2^{**} в 1,3–1,6 раза больше, чем Ar_2^* в состояниях $^{1,3}\Sigma_u^+$ [49], то релаксация Ar_2^{**} по колебательным уровням должна завершиться в кластерах несколько больших размеров, но не превышающих рассматриваемый диапазон размеров.

Таким образом, первый размерный эффект, связанный с размерным квантованием энергии экситонов, определяет начальную стадию процесса десорбции — образование высоковозбужденных эксимеров R_2^{**} с пределом диссоциации $R_2^{**}(np^5(n+1)p) + R(^1S_0)$, внедренных в кластеры Ar_N , Kr_N и Xe_N . Второй размерный эффект, связанный с размерной зависимостью скорости релаксации колебательной энергии R_2^{**} , приводит к конечной стадии процесса десорбции — безызлучательной диссоциации эксимеров R_2^{**} на атомы $R^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$ и $R(^1S_0)$ с большими кинетическими энергиями, достаточными для их десорбции из кластеров.

Следовательно, образование локализованных высоковозбужденных эксимерных молекул R_2^{**} в процессе автолокализации p -экситонов и их последующая диссоциация являются основными ста-

диями нового механизма десорбции возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$, эксимерных молекул $R_2^*(C^1\Sigma_u^+)$ и колебательно-возбужденных молекул $R_2^*(^{1,3}\Sigma_u^{+v})$ из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в диапазоне размеров $\Delta \bar{N} \cong 50-100$ атомов/кластер, возбужденных электронами. С помощью механизма «безызлучательной эксимерной диссоциации» объясняется не только сам факт существования десорбции, но и ее основные закономерности.

Однако при рассмотрении размерных зависимостей интенсивности эмиссий ВУФ спектров десорбированных частиц, приведенных на рис. 8 и 9, наряду с общими для всех эмиссий закономерностями, наблюдаются индивидуальные особенности для каждой эмиссии. Эти особенности свидетельствуют о возможных дополнительных каналах десорбции возбужденных частиц. Одними из них могут быть каналы десорбции, связанные с ридберговскими состояниями кластеров, у которых радиус возбуждения больше радиуса кластера. При возбуждении ридберговских состояний дырки R^+ , находящиеся в кластерах, автолокализируются, в результате чего в кластерах появляются стабильные двухатомные молекулы в высоковозбужденных ридберговских состояниях. В этом случае ожидается, что излучательные переходы между высоковозбужденными молекулярными ридберговскими состояниями сильно подавлены эффективными безызлучательными процессами релаксации. Поэтому возможные каналы десорбции могут быть как раз связаны с безызлучательным распадом стабильных высоковозбужденных молекулярных ридберговских состояний вследствие пересечения их потенциальных кривых с отталкивательными термами более низких молекулярных состояний. К таким каналам может быть отнесена десорбция атомов в высоковозбужденных состояниях с последующими их радиационными переходами: сначала в нижайшие возбужденные атомные состояния (в том числе в 1P_1 и 3P_1), а затем в основное состояние 1S_0 с излучением резонансных линий L_1 и L_2 . Данную точку зрения подтверждает тот факт, что размерные зависимости $I/\rho_0(\bar{N})$ резонансных линий L_1 и L_2 десорбированных возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$, приведенные на рис. 8, идут выше соответствующих зависимостей молекулярных эмиссий в области меньших и больших размеров кластеров от максимума T_2 . Хотя рассмотренные каналы десорбции могут существовать в довольно широкой области размеров, они не являются определяющими для кластеров в диапазоне размеров $\Delta \bar{N} \cong 50-100$ атомов/кластер, так как на их основе нельзя объяснить наблюдаемый размерный эффект десорбции и его основные закономерности.

Другие каналы десорбции возбужденных частиц могут быть связаны с выше рассмотренным механизмом «эжекции из полости», типичным для твердых инертных элементов [1,38,40]. Как известно, десорбция колебательно-возбужденных молекул Ar_2^* в состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}$ по механизму «эжекции из полости» наблюдалась при фотовозбуждении кластеров аргона в широком диапазоне размеров в полосах поверхностных и объемных экситонов [8]. Однако в отличие от кластеров Ar_N десорбция колебательно-возбужденных молекул Kr_2^* и Xe_2^* в состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}$ наблюдается в очень узких диапазонах размеров: кластеров криптона $\Delta\bar{N} < 50$ атомов/кластер [9] и ксенона $\Delta\bar{N} \leq 10$ атомов/кластер [26] при их фотовозбуждении. Это связано с тем, что, согласно проведенным расчетам [53], кластеры Kr_N и Xe_N имеют отрицательную работу выхода только в очень ограниченной области размеров: $\Delta\bar{N} < 100$ атомов/кластер и $\Delta\bar{N} < 12$ атомов/кластер соответственно. Из вышеизложенного следует, что колебательно-возбужденные молекулы R_2^* , десорбируемые из кластеров по механизму «эжекции из полости», могут давать вклад в ВУФ спектр катодолюминесценции кластеров Ar_N в широкой области размеров, а кластеров Kr_N и Xe_N только в ограниченных диапазонах размеров $\Delta\bar{N} < 50$ атомов/кластер и $\Delta\bar{N} < 10$ атомов/кластер соответственно.

Как показано нами, молекулы Ar_2^* в состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}$, излучающие континуум с максимумом 107,5 нм (M_2) (см. рис. 4,б), десорбируют из кластеров Ar_N в интервале размеров $\Delta\bar{N} \cong 50\text{--}100$ атомов/кластер главным образом по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации». Именно этот механизм определяет основные закономерности в размерной зависимости $I/\rho_0(\bar{N})$ континуума M_2 в отмеченном диапазоне размеров. Однако на основании вышеприведенного анализа других механизмов десорбции существует возможность значительного вклада в области больших размеров Ar_N десорбции молекул Ar_2^* в состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}$ по механизму «эжекции из полости». Это связано с тем, что в кластерах в области больших размеров $\Delta\bar{N} > 150\text{--}200$ атомов/кластер начинает превалировать типичный для твердых тел однофононный процесс релаксации энергии экситонов, приводящий к «сбросу» энергии в нижайшие экситонные зоны (см. рис. 11). В результате этого по мере увеличения размера кластеров вероятность автолокализации экситонов из p -зоны с образованием локализованных высоковозбужденных молекул R_2^{**} уменьшается, а следовательно, уменьшается десорбция возбужденных частиц из кластеров по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации». С другой стороны, по мере увеличения размера кластеров вероятность автолокализа-

ции s -экситонов, сопровождаемая десорбцией молекул Ar_2^* ($A^3\Sigma_u^{+v}$) по механизму «эжекции из полости», увеличивается из-за «сброса» энергии из высокоэнергетичных в нижайшие экситонные зоны. О возможном существовании десорбции молекул Ar_2^* в колебательно-возбужденном состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}$ из кластеров больших размеров свидетельствует несколько отличающийся ход размерных зависимостей $I/\rho_0(\bar{N})$ континуума с максимумом 107,5 нм (M_2) и неразрешенной системы полос перехода $C^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ с максимумом 105,2 нм (M_1) в области больших размеров \bar{N} . Действительно, как видно на рис. 8,а, интенсивность эмиссии M_1 кластеров аргона резко уменьшается с увеличением \bar{N} . В отличие от этого интенсивность континуума с максимумом 107,5 нм (M_2) незначительно спадает с ростом \bar{N} , оставаясь по величине больше интенсивности эмиссии M_1 . В связи с этим следует подчеркнуть, что эмиссия M_1 , связанная с десорбцией возбужденных молекул R_2^* в состоянии $C^1\Sigma_u^+ ({}^1P_1 + {}^1S_0)$, является характерной особенностью механизма «безызлучательной эксимерной диссоциации», имеющему место в определенной области размеров $\Delta\bar{N} \cong 50\text{--}100$ атомов/кластер при бомбардировке кластеров инертных элементов электронами. Именно по этой причине полоса M_1 отсутствует в ВУФ спектрах фотолюминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N [8,9,26], а также в ВУФ спектрах люминесценции твердых инертных элементов при возбуждении их фотонами, электронами и ионами [1–7,38–40].

В заключение остановимся на вопросе о происхождении континуума с максимумом 109 нм (M_3) (см. рис. 4,а,б). Как отмечалось, континуум с максимумом 109 нм излучается молекулярными центрами Ar_2^* , образованными в кластерах Ar_N в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}$ в процессе автолокализации s -экситонов [37]. Образование таких центров связано с наличием высокого барьера отталкивания на потенциальной кривой молекулярного состояния аргона $B^1\Sigma_u^+ ({}^3P_1 + {}^1S_0)$ [29], затрудняющего релаксацию эксимера Ar_2^* ($B^1\Sigma_u^+$) по колебательным уровням к равновесному состоянию в конденсированном аргоне [54,55]. Однако в размерной зависимости интенсивности $I/\rho_0(\bar{N})$ этого континуума (см. рис. 8,а) помимо особенностей, типичных для молекулярных центров люминесценции, присутствует максимум T_2 в области размеров $\bar{N} \cong 100$ атомов/кластер, характерный для возбужденных частиц, десорбируемых из кластеров по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации». Поэтому наличие максимума T_2 в размерной зависимости $I/\rho_0(\bar{N})$ континуума 109 нм (M_3) мы связываем с излучением десорбируемых эксимерных молекул в том же состоянии, но образованных

в столкновениях «горячих» атомов $\text{Ar}^*(^3P_1)$ с атомами кластеров в основном состоянии. Кроме того, не исключена возможность некоторого вклада в излучение континуума M_3 на длине волны $\lambda = 109$ нм излучения десорбированных эксимерных молекул в состоянии $A^3\Sigma_u^{+v}(^3P_2 + ^1S_0)$. Это связано с тем, что континуум M_3 с максимумом 109 нм (переход $B^1\Sigma_u^{+v'} \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) перекрывается с континуумом M_2 с максимумом 107,5 нм (переход $A^3\Sigma_u^{+v} \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) в области непрерывного спектра 107,4–113 нм (см. рис. 4,б).

Заключение

Исследования особенностей структуры ВУФ спектров катодолуминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в районе резонансных переходов $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, а также изучение закономерностей в размерных зависимостях интенсивности эмиссий ВУФ спектров позволили экспериментально обнаружить новые каналы десорбции возбужденных частиц из кластеров с максимальным их выходом в определенной области размеров $\Delta\bar{N} \cong 50\text{--}100$ атомов/кластер и установить их механизм десорбции. Новые каналы десорбции были обнаружены благодаря возникшей в процессе исследований уникальной методической возможности: отделять ВУФ излучение возбужденных атомов и молекул, десорбированных из кластеров при бомбардировке их электронами, от ВУФ излучения возбужденных частиц газовой фазы в струе при помощи закона «соответствующих струй». Как было установлено, этот закон выполняется только для эмиссий исследованных десорбированных частиц, т.е. максимум в зависимостях интенсивности эмиссий десорбированных частиц от температуры T_0 газа на входе в сопло для разных давлений P_0 достигается на кривой $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$, которая соответствует одинаковому распределению кластеров по размерам.

В результате проведенных исследований методом ВУФ эмиссионной спектроскопии обнаружены каналы десорбции следующих частиц: возбужденных атомов $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_1)$; эксимерных молекул R_2^* в слабосвязанном состоянии $C^1\Sigma_u^+(^1P_1 + ^1S_0)$, а также в колебательно-возбужденных состояниях $A^3\Sigma_u^{+v}(^3P_2 + ^1S_0)$, $B^1\Sigma_u^{+v}(^3P_1 + ^1S_0)$ и в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v'}(^3P_1 + ^1S_0)$. Показано, что часть возбужденных атомов $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_1)$ вылетает в газовую «матрицу» струи и излучает резонансные линии в свободном состоянии. Другая часть атомов $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_1)$ десорбирует из кластеров и локализуется вблизи их поверхности, излучая полосы с длинноволновым сдвигом на 0,2 нм относительно резонансных линий. Установлено, что максимальный выход возбужденных ато-

мов и молекул из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N приходится на область средних размеров $\Delta\bar{N} \cong 50\text{--}100$ атомов/кластер, причем максимальный выход каждого вида возбужденных атомов и молекул имеет место из кластеров одного и того же определенного (для данного вида частиц) среднего размера из диапазона размеров 50–100 атомов/кластер.

Обнаруженные закономерности процесса десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N при бомбардировке их электронами позволили выявить новый механизм десорбции, названный механизмом «безызлучательной эксимерной диссоциации». Согласно этому механизму, возбужденные атомы $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_1)$ десорбируют из кластеров в результате безызлучательной диссоциации локализованных высоковозбужденных эксимерных R_2^{**} молекул с пределом диссоциации $\text{R}^{**}(np^5(n+1)p) + \text{R}(^1S_0)$. Эти молекулы образуются в кластерах в процессе автолокализации экситонов из высокоэнергетичной p -зоны. Эксимерные молекулы R_2^* , десорбированные из кластеров, возникают при столкновении «горячих» возбужденных атомов $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_{1,2})$ с атомами кластера в основном состоянии.

Из проведенных исследований следует, что образование высоковозбужденных молекул R_2^{**} в процессе автолокализации экситонов из высокоэнергетичной p -зоны является следствием размерного квантования энергии внутри экситонных зон, приводящего к блокировке однофононного процесса релаксации энергии экситонов в кластерах Ar_N , Kr_N и Xe_N в области средних размеров $\Delta\bar{N} < 150\text{--}200$ атомов/кластер.

С другой стороны, безызлучательная диссоциация высоковозбужденных эксимерных молекул R_2^{**} на атомы $\text{R}^*(^1P_1, ^3P_{1,2})$ и $\text{R}(^1S_0)$ с большими кинетическими энергиями определяется другим размерным эффектом, а именно: размерной зависимостью скорости релаксации молекул R_2^{**} по колебательным уровням до точек пересечения потенциальных кривых высоковозбужденных стабильных состояний с низковозбужденными отталкивательными состояниями одинаковой симметрии.

Таким образом, появление новых каналов десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N при бомбардировке их электронами с максимальным выходом частиц в интервале размеров $\Delta\bar{N} \cong 50\text{--}100$ атомов/кластер связано с особенностями физических свойств кластеров в этом диапазоне размеров, в частности, с особенностями энергетического спектра, частотного спектра колебаний атомов в кластере, релаксации энергии экситонов.

1. F. Colletti, J.M. Debever, and G. Zimmerer, *J. Phys. Lett.* **45**, L-467 (1984).
2. T. Arakawa, T. Adachi, T. Hirayama, and M. Sakurai, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 342 (2003).
3. C.T. Reimann, W.L. Brown, D.E. Grosjean, M.J. Nowakowski, and W.T. Buller, *Phys. Rev.* **B45**, 43 (1992).
4. R.E. Johnson, J. Schou, *Mat. Phys. Medd. Dan. Selsk.* **43**, 403 (1993).
5. G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B91**, 601 (1994).
6. E.V. Savchenko, *J. Electr. Spectr. and Related Phenom.* **79**, 47 (1996).
7. O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, and G. Zimmerer, *Surf. Sci.* **390**, 277 (1997).
8. M. Joppien, F. Groteluschen, T. Kloiber, M. Lengen, T. Möller, J. Wörmer, G. Zimmerer, J. Keto, M. Kykta, and M.C. Castex, *J. Lumin.* **48-49**, 601 (1991).
9. R. Karnbach, M.C. Castex, J. Keto, M. Joppien, J. Wörmer, G. Zimmerer, and T. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 248 (1993).
10. E.T. Verkhovtseva, E.A. Bondarenko, and Yu.S. Doronin, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 181 (1987).
11. S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, and V.V. Eremenko, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 3009 (1996).
12. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
13. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей*, МГУ, Москва (1972).
14. P.A. Skovorodko, *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum Press, New York and London (1985), v. 2, p. 1053.
15. Э.Т.Верховцева, В.И. Яременко, П.С. Погребняк, А.Е. Овечкин, *ПТЭ*, №4, 210 (1976).
16. С.И. Коваленко, П.Е. Торяник, *Кристаллография* **35**, 1303 (1990).
17. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *Труды Физико-технического института низких температур АН УССР, Физика конденсированного состояния*, вып.11, 33 (1971).
18. Д. Худсон, *Статистика для физиков*, Мир, Москва (1971).
19. J.W. Lee and G.D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987).
20. M.S. Patterson, *J. Appl. Phys.* **23**, 805 (1952).
21. Ю.Ф. Комник, *ФТТ* **6**, 873 (1964).
22. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *Хим. физ.* **10**, 956 (1991).
23. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
24. J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **84**, 3491 (1986).
25. R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer, and T. Möller, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2838 (1993).
26. T. Möller, *Z. Phys.* **D20**, 1 (1991).
27. J. Wörmer and T. Möller, *Z. Phys.* **D20**, 39 (1991).
28. J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt, and T. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 321 (1989).
29. Y. Tanaka and K. Yoshino, *J. Chem. Phys.* **53**, 2012 (1970).
30. P.E. LaRocque, R.H. Lipson, P.R. Herman, and B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **84**, 6627 (1986).
31. P.H. Lipson, P.E. LaRocque, and B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **82**, 4470 (1985).
32. K.T. Gillen, R.P. Saxon, D.C. Lorents, G.E. Ice, and R.E. Olson, *J. Chem. Phys.* **64**, 1925 (1976).
33. R.C. Michaelson and A.L. Smith, *J. Chem. Phys.* **61**, 2566 (1974).
34. O. Vallee, Minh N. Tran, and J. Chapelle, *J. Chem. Phys.* **73**, 2784 (1980).
35. E.A. Bondarenko, E.T. Verkhovtseva, Yu.S. Doronin, and A.M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 637 (1991).
36. R. Müller, M. Joppien, and T. Möller, *Z. Phys.* **D26**, 370 (1993).
37. Э.Т. Верховцева, *Достижения спектроскопии*, Научн. сов. спектроскоп. АН СССР, Москва (1987), т.1, с. 87.
38. G. Zimmerer, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 630 (1998).
39. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1992).
40. M. Runne and G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res.* **B101**, 156 (1995).
41. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1993).
42. A.M. Ratner, *Phys. Rep.* **296**, 197 (1996).
43. M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer, and T. Möller, *Phys. Rev.* **B47**, 12984 (1993).
44. А.Г. Белов, В.Н. Свищев, И.Я. Фуголь, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **9**, 206 (1983).
45. A. Burose, C. Becker, and A. Ding, *Z. Phys.* **D20**, 35 (1991).
46. E.T. Verkhovtseva, E.A. Bondarenko, A.M. Ratner, in: *Book of Abstracts the Fourth Int. Conf. on Cryocrystals and Quantum Crystals*, Freising, Germany (2002), p. B-26.
47. P.J.M. Van der Burgt and J.W. McConkey, *J. Chem. Phys.* **102**, 8414 (1995).
48. R.S.F. Shang and D.W. Setler, *J. Chem. Phys.* **69**, 3885 (1978).
49. D.C. Shannon and J.D. Eden, *J. Chem. Phys.* **89**, 6644 (1988).
50. I. Last and T.F. George, *J. Chem. Phys.* **98**, 6406 (1993).
51. M.R. Hoare and P. Pal, *J. Cryst. Growth* **176**, 77 (1972).
52. J. Jortner, *Z. Phys.* **D24**, 247 (1993).
53. P. Stampfli and K.H. Bennemann, *Phys. Rev.* **A38**, 4431 (1988).
54. Э.Т. Верховцева, В.И. Яременко, Я.М. Фогель, *Оптика и спектроскопия* **44**, 3889 (1978).
55. И.Я. Фуголь, Е.В. Савченко, А.Г. Белов, Ю.Б. Полторацкий, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 378 (1974).

The size effect in desorption of excited atoms and molecules out of inert element clusters by electron bombardment

E.T. Verkhovtseva, E.A. Bondarenko, and Yu.S. Doronin

New desorption channels of excited atoms and molecules out of argon, krypton and xenon clusters first were revealed for the first time by the emission vacuum ultraviolet spectroscopy method under electron bombardment. A maximum yield of particles was registered within an average size range 50–100 atom/cluster. Regularities and features of the desorption of excited particles are found out, permitting a new desorption mechanism named a «nonradiative excimer disso-

ciation» mechanism to be established. It is shown that the main stages of this mechanism are as follows: (i) the formation of molecule centers of the high-excitation two-atom excimer molecules type in inert element clusters due to the self-trapping of high-energy p -excitons ($n = 1$); (ii) the nonradiative dissociation into excited atoms and ground-state ones with high kinetic energies. It is found, that the appearance of the new desorption channels of excited atoms and molecules out of inert element clusters at electron bombardment is connected with the features of the physical properties of clusters within the average size range 50–100 atom/cluster, in particular, with the features of the energy spectrum, the vibrational frequency spectrum of atoms and the relaxation of exciton energy.