

## “EXOTIC” OBJECTS OF ATOMIC PHYSICS

A. V. ELETSKII

*Objects of atomic physics, which attract the most attention of modern researchers, are described. Objects of this kind can be attributed multi-charged ions, Rydberg atoms, excimer molecules, clusters and also fullerenes and carbon nanotubes. Many examples showing the placing of these objects in the modern physical picture of the world and in applied physical research and development are considered.*

**Описаны объекты атомной физики, представляющие в настоящее время наибольший интерес для исследователей: многозарядные ионы, ридберговские атомы, эксимерные молекулы, кластеры, а также фуллерены и углеродные нанотрубки. Рассмотрены примеры, иллюстрирующие место этих объектов в современной физической картине мира и прикладных физических исследований и разработках.**

© Елецкий А.В., 1999

## “ЭКЗОТИЧЕСКИЕ” ОБЪЕКТЫ АТОМНОЙ ФИЗИКИ

А. В. ЕЛЕЦКИЙ

Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный Московской обл.

### ВВЕДЕНИЕ

Атомная физика как наука сформировалась в первой половине XX столетия. Объектами атомной физики служат атомные частицы, к которым традиционно причисляют атомы, ионы и молекулы. К основным достижениям атомной физики следует отнести создание системы представлений, позволяющих с единых позиций описать поведение атомных частиц в различных ситуациях. Эта система дает возможность исходя из свойств отдельного атома объяснить макроскопические характеристики вещества в газообразном, жидким и твердом состояниях. В частности, атомная физика дает ключ к пониманию закономерностей, обобщенных в структуре Периодической системы Менделеева и определяющих основные химические свойства элементов.

Атомная физика как научная дисциплина нашла отражение во многих десятках учебников и монографий, опубликованных в различных странах. При просмотре даже самых современных учебников атомной физики у читателя может сложиться впечатление, что основным содержанием этой научной дисциплины по-прежнему, как и в 20-е годы, является изучение свойств атомов, ионов и молекул. Между тем атомная физика и в наши дни не снижает темпов развития, что, в частности, проявляется в непрерывном расширении круга исследуемых ею объектов. К числу новых объектов атомной физики, появившихся уже после того, как она сформировалась в качестве самостоятельной научной дисциплины, можно отнести многозарядный, отрицательный и комплексный ион, эксимерную молекулу, ридберговский атом и кластерную частицу. Все эти и некоторые другие объекты вызывают значительный исследовательский интерес и играют заметную роль в физической картине мира, однако до сих пор большинство из этих объектов не заняли заслуженное место на страницах учебников по атомной физике и считаются как бы экзотикой. Так, например, отрицательный ион водорода, процесс образования которого в солнечной атмосфере является основным источником солнечного излучения, практически не упоминается ни в самых авторитетных университетских курсах общей физики, ни даже в современном “Физическом энциклопедическом словаре”. Не найдете сведений в общедоступных пособиях и о комплексных ионах, которые преобладают в ионосфере Земли и влияют на погоду, условия распространения

радиоволн и т.п. Вряд ли такое положение вещей следует считать справедливым. В данной статье, чтобы частично исправить эту несправедливость, вкратце рассматриваются те объекты атомной физики, которые хорошо знакомы специалистам, однако практически неизвестны широкому кругу образованных людей, интересующихся путями развития физической науки и характером влияния такого развития на технический прогресс.

## ЭКСИМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

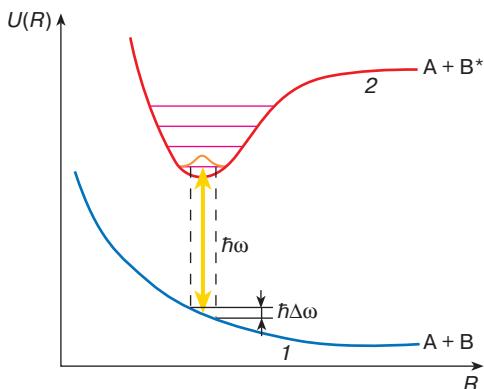
Это молекулы, существующие только в возбужденном состоянии. Как известно, атомы благородных газов не образуют химических соединений<sup>1</sup>. Это свойство объясняют тем, что атомы данного типа не имеют электрона на незаполненных оболочках, который мог бы составить пару электрону, принадлежащему другому атому, с противоположно направленным спином. Наличие подобной пары является одним из условий образования ковалентной химической связи, объясняющей существование стабильного химического соединения.

В случае, если атом благородного газа находится в возбужденном состоянии, данное препятствие снимается, поскольку при этом имеется электрон, занимающий одну из незаполненных оболочек атома. Этот электрон может, вообще говоря, составить пару своему собрату, имеющему противоположное направление спина и принадлежащему другому атому. В результате между атомами возникает взаимодействие, соответствующее притяжению, что открывает возможность образования молекулы, одним из атомов которой является атом благородного газа. Именно такая молекула и носит название эксимерной. На рис. 1 представлены типичные зависимости энергии потенциального взаимодействия атомов в эксимерной молекуле от межъядерного расстояния для случаев, когда оба атома находятся в основном состоянии или один из атомов находится в возбужденном состоянии. Как видно, в первом случае атомы испытывают отталкивание во всей области межъядерных расстояний<sup>2</sup>, а во втором случае имеет место существенное притяжение.

Эксимерная молекула, потенциальная энергия которой превышает энергию основного состояния, не может существовать бесконечно долго. Она распадается за времена порядка нескольких наносекунд, излучая световой квант. Возвращаясь к зависимостям, представленным на рис. 1, можем сказать, что при этом молекула переходит с кривой 2, характеризуемой минимумом, на отталкивательную кри-

<sup>1</sup> Исключение составляют фториды благородных газов  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  и некоторые их производные, синтезированные в последние десятилетия.

<sup>2</sup> Мы пренебрегаем ван-дер-ваальсовским притяжением на далеких расстояниях, которое испытывают все атомы, поскольку энергия этого притяжения ничтожна по сравнению с характерной энергией химической связи.



**Рис. 1.** Характерные зависимости потенциальной энергии взаимодействия атомов инертного газа, составляющих эксимерную молекулу, от межъядерного расстояния в случае, когда оба атома являются невозбужденными (1) и когда один из атомов возбужден (2). Стрелками показаны эксимерные излучательные переходы в отталкивательное основное состояние

вую 1. Под действием отталкивания атомы быстро разлетаются в противоположных направлениях. Естественно, частота светового кванта  $\omega$  выражается через разность энергий при данном равновесном расстоянии  $R_e$ :

$$E_2(R_e) - E_1(R_e) = \hbar\omega_e. \quad (1)$$

В случае, если одним из атомов, входящих в состав эксимерной молекулы, является атом благородного газа, энергия кванта, испускаемого при распаде такой молекулы, соответствует ультрафиолетовой области спектра.

Несмотря на непродолжительное время жизни, эксимерная молекула имеет все признаки химического соединения. Она обладает колебательными и вращательными степенями свободы, которые характеризуются соответствующими системами энергетических состояний. Она способна вступать в химические реакции. Однако главная особенность эксимерных молекул состоит в том, что они представляют собой готовую активную среду, которая может быть использована в качестве основы для создания мощного лазера. Лазеры такого типа, получившие название **эксимерных**, составляют группу наиболее интенсивных газовых лазеров ультрафиолетового диапазона [1].

**Эксимерные лазеры.** Основная отличительная особенность лазеров, активной средой которых являются эксимерные молекулы, заключается в описанном выше механизме опустошения нижнего лазерного уровня, основанном на разлете отталкивающихся атомов. Благодаря действию данного механизма в активной среде практически отсутствует поглощение лазерного излучения, связанное с наличием частиц на нижнем лазерном уровне. Такая

особенность существенно облегчает получение лазерной генерации и делает лазеры рассматриваемого типа весьма удобными с технической точки зрения. Вторая важная отличительная особенность эксимерных лазеров связана с относительно высоким значением ширины спектральной линии лазерного усиления. Это обусловлено относительно резким спадом зависимости потенциальной энергии взаимодействия атомов основного состояния от межядерного расстояния (кривая 1 рис. 1). Указанная особенность, которая отсутствует у других газовых лазеров, позволяет регулировать частоту лазерного излучения в диапазоне порядка одного процента. С этой целью используют сочетание малоомощного за дающего генератора, работающего на основе пере страиваемого по частоте жидкостного лазера на красителях, с более мощным усилителем, активная среда которого содержит эксимерные молекулы. Это существенно расширяет возможности много численных лазерных применений. В табл. 1 пред ставлены параметры некоторых эксимерных молекул, используемых в качестве активной среды эксимерных лазеров. Наиболее высокими удельными характеристиками отличаются лазеры, работающие на моногалогенидах инертных газов ArF, XeCl, XeF и др. Лазеры этого типа широко используются в экспериментах по осуществлению термоядерных реакций, в химической и полупроводниковой тех нологии и пр.

**Таблица 1.** Параметры некоторых эксимерных молекул [1]

Молекула	Длина волны в центре линии перехода, нм	Ширина полосы усиления, нм
Ar <sub>2</sub>	126,1	8
Kr <sub>2</sub>	146,7	13,8
Xe <sub>2</sub>	172	20
ArF	193,3	1,5
KrCl	222	5
KrF	248,4	4
XeBr	281,8	1
XeCl	308	2,5
XeF	352,1	1,5
XeO	540	25
KrO	557,7	1,5
ArO	558	4

## МНОГОЗАРЯДНЫЙ ИОН

Интерес к многозарядным ионам обусловлен особенностями расположения электронных энергетических уровней этих объектов. Одно из основных соотношений атомной физики (формула Ридберга) устанавливает связь между энергией электрона  $E_n$  в

атоме водорода или водородоподобном ионе<sup>1</sup> и значением главного квантового числа  $n$ :

$$E_n = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2 n^2} \equiv -\frac{Z^2 Ry}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2)$$

где  $Ry = me^4/2\hbar^2 \approx 13,6$  эВ – постоянная Ридберга,  $Z$  – заряд ядра, а  $m$  и  $e$  – заряд и масса электрона соответственно. В случае атома водорода  $Z = 1$ , что в соответствии с выражением (2) приводит к характерному значению разности энергий между различными электронными уровнями атома порядка нескольких электронвольт. Для других атомов столь простого соотношения, устанавливающего величину энергии электронных состояний, не существует, однако характерное значение энергии электронов оказывается того же порядка, что и в случае атома водорода.

Как следует из соотношения (2), с ростом заряда ядра резко возрастает величина потенциальной энергии электрона при том же значении главного квантового числа  $n$ . Подобная закономерность качественно сохраняется при переходе от водородоподобных ионов с  $Z > 1$  к многозарядным ионам с числом электронов  $1 < N < Z$ . При этом характерное значение разности энергий для многозарядного иона описывается зависимостью  $\Delta E_{n,n-1} \propto (Z - N)^2$ . Отсюда следует, что с ростом заряда многозарядного иона происходит значительное смещение спектра излучения, сопровождающего переходы электронов между соседними уровнями. Так, при переходе от атома водорода ( $Z = 1$ ) к водородоподобному иону неона ( $Z = 10$ ) длины волн всех излучательных переходов уменьшаются в 100 раз, то есть вместо видимого излучения получается излучение рентгеновского диапазона.

Исследования многозарядных ионов были начаты еще в 20-е годы нынешнего века, однако подлинный всплеск интереса к этой тематике отмечен в последние десятилетия и не утихает поныне. Дело в том, что только теперь в руках исследователей оказалось оборудование, необходимое для получения в лабораторных условиях многозарядных ионов в достаточном для исследования количестве. Это в первую очередь мощные лазеры, позволяющие, концентрируя на небольшой поверхности значительную энергию, нагревать вещество до температур, при которых преобладают многозарядные ионы. Наряду с лазерной плазмой многозарядные ионы эффективно образуются в вакуумной искре, в плазме, создаваемой с целью осуществления управляемых термоядерных реакций, а также в ускорителях заряженных частиц. В этом случае ускоренный ион, сохранивший некоторое количество электронов, тормозит их при многократном прохождении сквозь тонкую фольгу. Именно в ускорителе были получены

<sup>1</sup> Водородоподобный ион представляет собой систему из атомного ядра с зарядом  $Z > 1$  и электрона.

водородоподобные и гелиеподобные ионы  $U^{91+}$  и  $U^{90+}$ , обладающие максимальной кратностью ионизации. Измерения лэмбовского сдвига уровней для этих ионов послужило одним из оснований для дальнейшего развития теории взаимодействия электронов с электромагнитным полем.

Практический интерес к изучению многозарядных ионов продиктован логикой развития лазерной физики и техники, требующей создания все более коротковолновых лазеров. Решить эту задачу возможно только в результате использования в качестве активной среды лазера многозарядных ионов все более высокого заряда. В связи с этим в настоящее время широко развернуты исследования, направленные на создание плазмы, содержащей многозарядные ионы в значительном количестве, и изучение возможности получения инверсной заселенности на коротковолновых переходах этих объектов.

## РИДБЕРГОВСКИЙ АТОМ

Одним из центральных объектов атомной физики традиционно является возбужденный атом. Собственно атомная физика берет начало с исследований спектров излучения возбужденных атомов, что в конечном счете привело к созданию квантовой механики. Состояние электрона в возбужденном атоме характеризуется квантовыми числами, которые определяют значение потенциальной энергии электрона, его магнитный и спиновый моменты и их относительную ориентацию. В случае водородоподобного атома потенциальная энергия электрона  $E_n$  и значение его главного квантового числа  $n$  связаны между собой выражением (2). Для многоэлектронных атомов указанное соотношение, вообще говоря, неприменимо, однако при этом сохраняется определяемая им тенденция к уменьшению энергии связи электрона с ростом главного квантового числа  $n$ , так что данное выражение может быть использовано для качественных оценок.

Развитие спектроскопии сопровождается продвижением в направлении исследования все более высоковозбужденных атомов, которые характеризуются большим значением главного квантового числа  $n \gg 1$ . Отдавая дань автору ключевого соотношения (2), такие атомы иногда называют ридберговскими. Исследование свойств ридберговских атомов вылилось в самостоятельное направление атомной физики в последние десятилетия, когда благодаря развитию техники перестраиваемых по частоте лазеров появилась возможность создания атомов практически с любым значением главного квантового числа  $n$ .

Как следует из выражения (2), разность энергий между двумя соседними уровнями электрона в водородоподобном ридберговском атоме выражается через главное квантовое число  $n \gg 1$  соотношением

$$\Delta E_{n, n-1} = \frac{2Z^2 Ry}{n^3}. \quad (3)$$

Очевидно, эта величина резко убывает с ростом  $n$  и при достаточно больших значениях  $n$  может быть весьма малой. По этой причине излучательные переходы между соседними ридберговскими состояниями атома соответствуют не оптическому, а далекому инфракрасному или даже микроволновому участку спектра.

С ростом главного квантового числа  $n$  растет характерный радиус электронной орбиты

$$r_n \sim \frac{a_0 n^2}{Z}, \quad (4)$$

где  $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  см – радиус электронной орбиты для невозбужденного атома водорода (радиус Бора). Как видно, размер ридберговских атомов значительно превышает размер невозбужденных атомов. Поэтому гипотетическое вещество, состоящее из ридберговских атомов и находящееся в конденсированном состоянии, должно быть в  $n^6$  раз легче привычных жидкостей. Так, в случае  $n \approx 100$  удельный вес такого вещества соответствует разреженному газу при давлении  $10^{-5}$  мм рт.ст. Возможность создания такого вещества основана на том обстоятельстве, что характерное время распада ридберговского атома в результате спонтанного излучения  $\tau_n \sim n^5$ , что может оказаться достаточным для накопления необходимого количества атомов с достаточно большим номером  $n$ .

Ридберговские атомы создают в лаборатории с помощью перестраиваемых по частоте лазеров на красителях. Обычно используется несколько лазеров одновременно с тем, чтобы, подбирая частоты лазеров под разности энергетических уровней различных переходов, последовательно возбудить атом в нужное высоковозбужденное состояние. Такая многоступенчатая схема возможна, если характерное значение ширины линии уровней  $\Delta\omega$ , участвующих в переходе, не превышает разности частот соседних состояний  $\omega_{n, n-1} = \Delta E_{n, n-1} / \hbar$ . В противном случае соседние уровни энергии ридберговского атома размыиваются, образуя сплошной спектр энергий электрона. При доплеровском механизме уширения спектральных линий  $\Delta\omega \sim \langle v \rangle / \lambda$ , где  $\langle v \rangle \sim (kT/M)^{1/2}$  – средняя тепловая скорость атома,  $M$  – его масса,  $\lambda$  – длина волны лазерного перехода,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Это условие дает ограничение на максимальное значение главного квантового числа  $n$ , которое может быть получено в лабораторных условиях:

$$n_{\max} \propto \left( \frac{Ry \lambda M^{1/2}}{\hbar T^{1/2}} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Полагая  $\lambda \sim 1$  мкм, что соответствует переходам оптической области спектра, получаем на основании (5) оценку  $n_{\max} \approx 10^3$ , причем этот результат слабо

зависит от величины температуры и массы атома. В лучших экспериментах значения  $n$  достигают 1000, что соответствует результату выполненной оценки. Однако обычно эксперименты проводятся не с газом, а с атомным пучком, поэтому входящая в оценку (5) температура определяет не величину кинетической энергии атомов, а ее разброс.

Как уже указывалось, слабосвязанный электрон в ридберговском атоме находится далеко от атомного ядра по сравнению с другими электронами, принадлежащими атому. Его среднее расстояние до атомного ядра примерно в  $n^2$  раз превышает характерный радиус орбиты электрона в невозбужденном атоме. Поведение электрона, находящегося на таком расстоянии от атомного остатка, слабо зависит от деталей его электронной структуры. По существу единственным параметром, определяющим это поведение, является электрический заряд остатка, в то время как такие его характеристики, как орбитальный и спиновый моменты, практически не влияют на свойства слабосвязанного электрона. Тем самым оказывается, что во всех ридберговских атомах, характеризуемых определенным значением главного квантового числа  $n$ , слабосвязанный электрон находится в одном и том же состоянии, которое может рассматриваться как водородоподобное. Для описания свойств этого состояния можно пользоваться выражениями (2)–(4), строго говоря справедливыми для водородоподобного атома.

Поскольку расстояние между соседними уровнями энергии в ридберговском атome очень мало по сравнению с соответствующими значениями для слабовозбужденного атome, состояние слабосвязанного электрона в ридберговском атome сильно подвержено воздействию внешних полей. Постоянное электрическое и магнитное поля Земли, а также наличие полей в лаборатории вызывают смещение уровней энергии ридберговского атome. Даже тепловое электромагнитное излучение, испускаемое стенками камеры, в которой создаются ридберговские атомы, может повлиять на состояние электрона и вызвать переходы между соседними состояниями атome. Так, в соответствии с выражением (3) при комнатной температуре  $T = 300$  К тепловое излучение камеры может вызвать переходы между соседними состояниями с  $n > 10$ . Такие переходы затрудняют исследование ридберговских атомов, состояние которых оказывается нефиксированным. Для предотвращения подобных переходов экспериментальная камера, в которой создаются ридберговские атомы, охлаждается до температуры жидкого гелия. Это позволяет фиксировать состояние ридберговских атомов с  $n < 50$ .

**Детектор субмиллиметрового излучения.** Чувствительность состояния электрона в ридберговском атome к воздействию внешних электромагнитных полей нашла применение при создании сверхчувствительного детектора субмиллиметрового излуче-

ния, созданного на основе ридберговских атомов натрия [2]. Чувствительность этого прибора в 5 раз превышает соответствующее значение, достигаемое с помощью традиционно используемых диодов Шотки. Он позволяет фиксировать рекордно низкие потоки теплового электромагнитного излучения, что необходимо, в частности, при исследовании реликтового космического излучения. В рассматриваемом детекторе субмиллиметрового излучения, схема которого представлена на рис. 2, ридберговские атомы натрия образуются в результате облучения пучка атомов Na двумя перестраиваемыми лазерами. Один из них, имеющий длину волны излучения 589 нм, вызывает переходы  $3^3S_{1/2} \rightarrow 3^3P_{1/2}$ . Другой лазер – с длиной волны около 415 нм воздействует на эти возбужденные атомы, создавая из них ридберговские атомы в состоянии  $22D$ . Далее атомный пучок, содержащий ридберговские атомы, проходит область, где он взаимодействует с исследуемым тепловым излучением. При этом часть ридберговских атомов в результате воздействия теплового излучения испытывает переходы  $22D \rightarrow 23P$ . Образование ридберговских атомов в состоянии  $23P$  фиксируется с помощью электрического поля, которое подбирается таким, что за время пролета атомов через область действия поля атомы в состоянии  $23P$  практически полностью ионизуются, в то время как атомы  $22D$ , имеющие большее значение энергии связи, не испытывают ионизации. Образующиеся в результате этого ионы натрия легко регистрируются с помощью ионного приемника. Таким образом, высокая чувствительность атомов к внешним полям используется для измерения труднорегистрируемых потоков теплового электромагнитного излучения.

**Мазер на единичном атome.** Этот мазер, созданный в 1985 году в Германии [3], до сих пор является непревзойденным образцом филигранной техники современного физического эксперимента. Пучок ридберговских атомов в состоянии  $63p_{3/2}$  с интен-

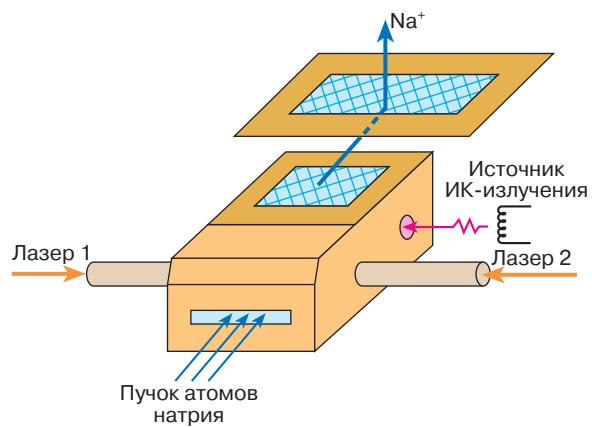


Рис. 2. Схема действия детектора субмиллиметрового излучения [2]

сивностью на уровне около 20 000 атомов в секунду создавался в результате облучения пучка атомов рубидия перестраиваемым лазером ультрафиолетового диапазона с длиной волны 297 нм и мощностью около 60 мкВт. Этот пучок направлялся в цилиндрический электромагнитный резонатор диаметром 24,7 мм и длиной 24 мм, изготовленный из ниобия, обладающего сверхпроводящими свойствами при низких температурах. С целью снижения воздействия внешних тепловых и электромагнитных полей резонатор охлаждался до температуры 2 К, при которой материал является сверхпроводящим. Добротность резонатора составляла около 10<sup>9</sup>. Резонансное взаимодействие ридберговских атомов с собственным электромагнитным полем резонатора вызывало стимулированное излучение этих атомов, сопровождаемое переходом  $63p_{3/2} \rightarrow 61d_{1/2}$  ридберговских атомов рубидия с длиной волны 1,395 см. Наличие мазерного эффекта фиксируется по факту резонансного снижения ионного тока в результате точной настройки резонатора на частоту перехода. Ионизация ридберговских атомов производится в результате воздействия постоянного электрического поля напряженностью 20 В/см. Как показывают расчеты, при такой напряженности вероятность ионизации атома в состоянии  $63p$  примерно в 7 раз превышает соответствующее значение для атома в состоянии  $61d$ .

Поразительной особенностью описанного эксперимента является тот факт, что мазерный эффект наблюдается при чрезвычайно низких значениях интенсивности атомного пучка. Как показывают простые оценки, среднее число атомов, находящихся в каждый момент в резонаторе, не превышает 0,06. Таким образом, мазер может работать на единичном ридберговском атоме. Этот вывод имеет большое значение для развития квантовой электродинамики. Отметим, что более детально о свойствах ридберговских атомов можно узнать из статьи [4].

## КЛАСТЕР

Атомы или молекулы в макроскопических количествах образуют, как известно, конденсированное состояние вещества, которое бывает жидким или твердым. Значения параметров, характеризующих свойства вещества в конденсированном состоянии, не зависят от его количества. К таким параметрам относятся, например, кристаллическое строение, температура плавления и кипения, удельная электропроводность, спектры излучения и поглощения и т.п. Возникает вопрос: как много атомов необходимо собрать вместе, чтобы полученная частица обладала свойствами конденсированного материала? Этот вопрос, имеющий фундаментальное значение, привлек интерес исследователей к изучению объектов, составленных из небольшого количества атомов или молекул. Объекты такого типа, являющиеся промежуточным звеном между молекулярным и

конденсированным состоянием материи, называют кластерами [5].

Условно кластеры можно отнести к одному из двух типов: газовые и твердотельные. Газовые кластеры составлены из атомов или молекул вещества, которое в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Отсюда следует, что для получения газового кластера необходимо использовать охлаждение. Проще всего это достигается в результате использования эффекта охлаждения газа, расширяющегося в сверхзвуковом сопле. Чем ниже температура газа и выше его давление, тем интенсивнее происходит конденсация частиц в кластеры, тем больше их размеры. В зависимости от параметров сопла могут быть получены кластеры любых размеров.

Для получения кластеров из материала, который в нормальных условиях находится в конденсированном состоянии, этот материал подвергают воздействию концентрированного источника энергии, в качестве которого удобно использовать либо лазерный луч, либо пучок заряженных частиц (электронов, ионов) высокой энергии. Нагрев поверхности материала сопровождается его интенсивным испарением и истечением. Образующийся при этом поток материала, истекающий с поверхности, содержит наряду с единичными атомами также кластеры различных размеров и некоторое количество макроскопических капель.

Обычно исследование кластеров состоит в измерении распределения кластеров по размерам. Для этой цели поток кластеров, истекающий из сопла либо с облучаемой поверхности, подвергают воздействию ионизирующего излучения, в качестве носителя которого может быть использован либо лазерный луч, либо пучок быстрых заряженных частиц (электронов, ионов). Полученные в результате заряженные кластеры направляют в масс-спектрометр, где на основании измеренного отношения заряда к массе кластеров восстанавливается их распределение по массам. При этом, как правило, пренебрегают изменением распределения в результате ионизации. В некоторых случаях поток кластеров, истекающих с облучаемой поверхности, уже является частично ионизованным, так что нет необходимости в дополнительной ионизации кластеров.

**Магические числа.** Распределение кластеров по массам является источником информации о преимущественной стабильности той или иной структуры кластера. Такое распределение никогда не бывает гладким. Оно обычно характеризуется острыми пиками, указывающими на повышенную стабильность кластеров, содержащих то или иное число атомов или молекул. Числа, соответствующие пикам в распределении кластеров по размерам, называют магическими числами. Набор магических чисел, характеризующий данное распределение, позволяет сделать заключение о структуре кластеров, обладающих максимальной стабильностью, и тем самым

проследить за переходом от молекулярного к конденсированному состоянию вещества. На рис. 3 в качестве примера показано распределение по размерам кластеров  $Kr_n^+$ , полученных при расширении сжатого криптона в сверхзвуковом сопле [6]. Данному распределению соответствуют магические числа 69, 87, 104, 147 и т.д. (указано сверху). Как следует из анализа, выполненного авторами [6], этот набор магических чисел указывает на икосаэдриальную структуру кластеров. Немонотонный характер подобного распределения является основным признаком, отличающим кластер от конденсированного состояния вещества, стабильность которого, конечно же, не зависит от его размера.

Икосаэдр можно представить как систему плотноупакованных атомов с оболочечной структурой. Согласно такому представлению, в центре этой структуры расположен атом (первая оболочка), окруженный 12 ближайшими соседями (вторая оболочка), которая, в свою очередь, может быть окружена следующими оболочками, составленными из плотноупакованных атомов. Магическим числам соответствуют структуры с повышенной стабильностью, у которых внешняя оболочка является полностью заполненной. Выражение, связывающее магическое число  $n$  с числом полностью заполненных оболочек, имеет вид

$$n = \frac{10N^3 - 15N^2 + 11N - 3}{3}. \quad (6)$$

Отсюда следует последовательность магических чисел  $n = 1, 13, 55, 147, 309, 567, \dots$

Другой структурой с плотной упаковкой, которая при некоторых условиях наблюдается у кластеров инертного газа, является объемно-центрированная кубическая решетка. Она строится на основе додекаэдра, магические числа которого определяются выражением

$$n = \frac{N(15N - 1)}{2} \quad (7)$$



Рис. 3. Масс-спектр кластеров Kr, образующихся при истечении газа через сверхзвуковое сопло [6]

и составляют последовательность  $n = 7, 29, 66, 118, 185, \dots$

**Кластерные нанотехнологии.** Интерес к исследованию кластеров не ограничивается чисто фундаментальными проблемами, связанными с установлением характера перехода от молекулярного к конденсированному состоянию вещества. Кластеры в последние годы находят свое применение в микроэлектронике. Так, создавая поток кластеров определенного размера и напыляя этот поток на подложку, технологии научились создавать на поверхности материала области с поперечным размером в несколько десятков нанометров, электронные характеристики которых (концентрация носителей, ширина запрещенной зоны и др.) существенно отличаются от параметров подложки. Тем самым реализована возможность получения  $p-n$ -перехода рекордно малых размеров, что открывает путь для дальнейшей миниатюризации компьютерных устройств.

**Кластерные источники света.** В настоящее время активно разрабатываются газоразрядные источники света на основе кластеров. В таких источниках, световая отдача и КПД которых превосходят соответствующие параметры традиционно используемых газоразрядных ламп, кластеры тугоплавких металлов (вольфрам, молибден и др.) образуются при конвективном движении металлического пара из нагретой области, где он образуется, в более холодную область, где происходит его конденсация. При определенных параметрах разряда интенсивность свечения кластеров значительно превышает излучательные характеристики атомных частиц, поэтому кластерный источник света является вполне конкурентоспособным прибором.

## ФУЛЛЕРЕНЫ

Интенсивные экспериментальные исследования, направленные на установление структур кластеров с магическим числом атомов, привели недавно к открытию новой формы углерода, получившей название фуллеренов. Структура этих молекул, состоящих из некоторого количества атомов углерода,

представляют собой замкнутую поверхность сферы или сфероида, выложенную правильными шестиугольниками и пятиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Число пятиугольников всегда равно 12, в то время как число шестиугольников может быть различным. Наиболее распространенным представителем семейства фуллеренов является молекула  $C_{60}$ , в которой число шестиугольников равно 20. Свойства этой молекулы детально описаны в [7, 8]. Структура некоторых фуллеренов представлена на рис. 4 [8].

**История открытия фуллеренов.** Как это нередко случается в науке, открытие фуллеренов не явилось результатом целенаправленного поиска. Это открытие было сделано в лаборатории Р. Смолли в Университете Райса Техаса. Основное направление работ в этой лаборатории в 80-е годы было связано с исследованиями структуры металлических кластеров. Методика таких исследований, подробно описанная выше, основана на измерении масс-спектров частиц, образующихся в результате интенсивного воздействия лазерного излучения на поверхность исследуемого материала. В августе 1985 года в лабораторию Смолли приехал известный астрофизик Г. Крото, который работал над проблемой отождествления спектров инфракрасного излучения, испускаемого некоторыми межзвездными скоплениями. Одно из возможных решений этой проблемы, достаточно давно стоявшей в астрофизике, могло быть связано с кластерами углерода, который, как известно, составляет основу межзвездных скоплений. Целью визита Крото в Техас была попытка, воспользовавшись аппаратурой лаборатории Смолли, по масс-спектру кластеров углерода получить заключение об их возможной структуре. Результаты экспериментов привели в шоковое состояние его участников. В то время как для большинства исследованных ранее кластеров типичные значения магических чисел составляют в зависимости от взаимного расположения атомов значения 13, 19, 55 и т.п., в масс-спектре кластеров углерода наблюдались явно выраженные пики с числом атомов 60 и 70. Единственным непротиворечивым объяснением такой особенности кластеров углерода явилась гипотеза, согласно которой атомы углерода образуют

стабильные замкнутые сферические и сфероидальные структуры, впоследствии названные фуллеренами. Эта гипотеза, подтвержденная в дальнейшем более детальными исследованиями, по существу и легла в основу открытия фуллеренов. Публикация о первых наблюдениях фуллеренов была направлена в журнал "Nature" уже через 20 дней после приезда Крото в Техас. В этой статье помимо предположения о сфероидальной форме фуллеренов содержались идеи о возможности существования эндоэдральных молекул фуллеренов, то есть молекул, внутри которых заключены один или несколько атомов другого элемента. Дальнейшие исследования подтвердили и это предположение. Интересно, что другое исходное предположение данной работы, приписывающее излучение межзвездных скоплений фуллеренам, не нашло подтверждения в последующих экспериментах. За открытие фуллеренов Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл были удостоены Нобелевской премии по химии за 1996 год.

**Перспективы применения фуллеренов.** Подлинный бум в исследованиях фуллеренов начался в 1990 году, после того как немецкий астрофизик В. Кретчмер и американский исследователь Д. Хафман разработали технологию получения фуллеренов в макроскопических количествах, основанную на термическом распылении электрической дуги с графитовыми электродами и последующей экстракции фуллеренов из продуктов распыления с помощью органических растворителей (бензол, толуол и др.). Эта технология открыла сотням научных лабораторий доступ к исследованиям фуллеренов не только в молекулярной форме, но также и в кристаллическом состоянии, что в конечном счете привело к открытию в 1991 году американскими исследователями сверхпроводимости фуллереновых кристаллов, легированных атомами щелочных металлов в отношении  $C_{60}X_3$ , с критической температурой от 18 до 40 К в зависимости от сорта щелочного металла. В настоящее время исследования и разработки в области фуллеренов являются одним из приоритетных направлений мировой науки и технологий. Это связано с необычными физико-химическими свойствами фуллеренов, открывающими возможность их прикладного использования.

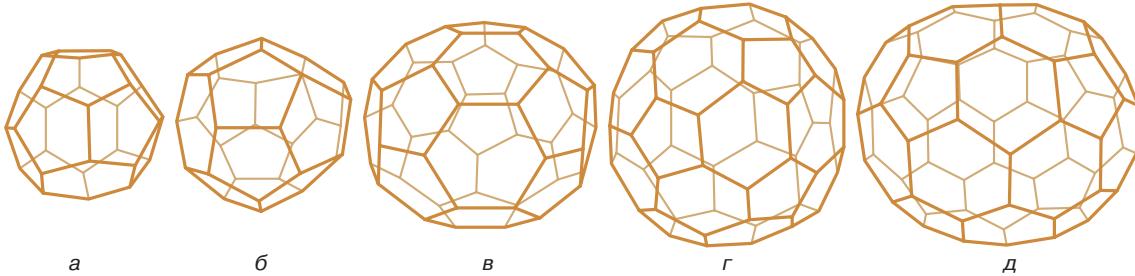


Рис. 4. Молекулярная структура некоторых фуллеренов

Так, молекулы фуллеренов обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов. Это делает их сильными окислителями, способными образовывать множество новых химических соединений с новыми интересными свойствами. Химические соединения фуллеренов, в состав которых входят шестичленные кольца углерода с одинарными и двойными связями, можно рассматривать как трехмерный аналог ароматических соединений. Кристаллы фуллеренов представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1–2 эВ, обладающие фотопроводимостью при облучении видимым светом.

Широк круг возможных технологических применений фуллеренов. Так, использование фуллеренов в качестве присадки к смазочному маслу существенно (до 10 раз) снижает коэффициент трения металлических поверхностей и соответственно повышает износостойкость деталей и агрегатов. Активно разрабатываются также другие возможности массовых применений фуллеренов, связанные, в частности, с созданием нового типа аккумуляторных батарей, не подверженных в отличие от традиционно используемых батарей на основе лития разрушению электродов. Особого внимания заслуживает проблема использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Одна из основных трудностей, стоящих на пути успешного решения этой задачи, связана с созданием водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться с кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию. Широко обсуждается в литературе идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов (молекулы фуллеренов, внутри которых помещен один или несколько атомов какого-либо элемента) с внедренными внутри структуры фуллеренов радиоактивными изотопами. Введение такого лекарства в ткань позволит избирательно воздействовать на пораженные опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению.

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Открытие фуллеренов и разработка технологии их получения в макроскопических количествах положили начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой — поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму.

Наряду со сфероидальными структурами графитовый слой может образовывать также и протяженные структуры в виде полого цилиндра или свитка, называемые нанотрубками [7, 9]. Углеродные нано-

трубки, так же как и фуллерены, образуются в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге в атмосфере гелия. Длина таких образований, представляющих собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои, достигает десятков микрон, что на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. Как показали наблюдения с помощью электронных микроскопов, большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена. Структура нанотрубки в идеализированном виде представлена на рис. 5.

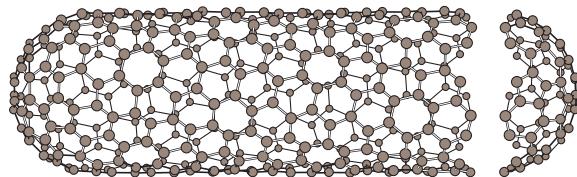


Рис. 5. Идеализированная структура углеродной нанотрубки

**Физические свойства и перспективы применений нанотрубок.** Углеродные нанотрубки обладают необычными свойствами, которые трудно ожидать от объектов нанометровых размеров. Так, нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкые вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих нитей диаметром порядка нанометра, которые могут стать основой электронных устройств нанометровых размеров. Как следует из многочисленных теоретических расчетов, электрические свойства индивидуальной нанотрубки в значительной степени определяются ее хиральностью, то есть углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубы. В зависимости от хиральности одностенная нанотрубка может быть либо, как графит, полуметаллом, не имеющим запрещенной зоны, либо полупроводником, ширина запрещенной зоны которого находится в диапазоне между 0,01 и 0,7 эВ. Соединение двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, а следовательно, и различные электронные характеристики, представляет собой *p–n*-переход размером в несколько нанометров и также может быть использовано в

качестве основы электронных устройств следующего поколения.

Благодаря чрезвычайно малому поперечному размеру нанотрубка изменяет распределение электрического поля в окрестности вершины. Это проявляется в эффекте усиления поля, согласно которому напряженность электрического поля вблизи вершины может в сотни раз превышать среднее по объему значение. В результате воздействия такого поля нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками. Плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре величины порядка  $0,1 \text{ A/cm}^2$ . Это открывает еще одну интересную возможность прикладного использования нанотрубок в электронике.

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью открывают возможность их использования в качестве зонда в сканирующем микроскопе, предназначенному для исследования мельчайших поверхностных неоднородностей. Это на несколько порядков повышает разрешающую способность приборов подобного рода и ставит их в один ряд с таким уникальным устройством, как полевой ионный микроскоп. Значительные перспективы имеет использование нанотрубок в химической технологии. Одно из возможных направлений подобного рода, основанное на высокой удельной поверхности и химической инертности углеродных нанотрубок, связано с использованием нанотрубок в гетерогенном катализе в качестве подложки. Результаты предварительных экспериментов указывают на аномально высокую каталитическую активность нанотрубок при жидкофазной гидрогенизации  $n$ -нитротолуола и газофазной гидрогенизации СО в присутствии наночастиц никеля и празеодима, внедренных в материал нанотрубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели несколько объектов атомной физики, которые пока еще не нашли своего законного места в учебниках и справочных пособиях. Однако к этим объектам привлечено пристальное внимание со стороны современных исследователей, что связано, с одной стороны, с разнообразием физических свойств и явлений, присущих этим объектам, а с другой — с той ролью, которую они могут

сыграть и уже играют в прикладных разработках. Необходимо отметить, что список “экзотических” объектов атомной физики отнюдь не ограничивается рассмотренными выше примерами. Сюда могут быть включены также отрицательные и комплексные ионы, фрактальные кластеры, колебательно-возбужденные молекулы. Все эти объекты, не рассмотренные в данной статье из-за недостатка места, также играют заметную роль в природе и прикладных направлениях физических исследований. Так, отрицательные и комплексные ионы определяют характер протекания атмосферных электрических явлений, а колебательно-возбужденные молекулы составляют активную среду наиболее мощных газовых лазеров. Вряд ли приходится сомневаться в том, что список объектов атомной физики будет и в дальнейшем расширяться. Ведь атомная физика — это не застывший набор догматических истин, а живое, быстро развивающееся направление науки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Физические процессы в газовых лазерах. М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. Figger H. et al. // Opt. Comm. 1980. Vol. 33. P. 37.
3. Meschede D., Walther H., Muller G. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 54. P. 551.
4. Делоне Н.Б. Ридберговские атомы // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 4. С. 90–95.
5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физ. наук. 1989. Т. 159. С. 45.
6. Michle W. et al. // Ztschr. Phys. D. 1989. Bd. 12. S. 273.
7. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов// Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 1. С. 92.
8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. С. 935.
9. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Там же. 1997. Т. 167, № 9.

\* \* \*

Александр Валентинович Елецкий, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химической и молекулярной физики МФТИ. Область научных интересов — физика атомных столкновений, физика газовых лазеров и газового разряда, химическая физика, и в частности фуллерены. Автор более 140 научных работ, в том числе четырех монографий.