

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Процессы с участием кластеров
и малых частиц в буферном газе

Б.М. Смирнов

Процессы с участием кластеров и малых частиц анализируются с точки зрения их взаимодействия с атомными частицами буферного газа. Рассмотрены два противоположных режима взаимодействия — кинетический (динамический) и диффузионный (гидродинамический), так что в первом случае столкновения атома газа с кластером или малой частицей аналогичны столкновениям двух атомных частиц в газе, в то время как в диффузионном режиме кластер или малая частица эффективно взаимодействуют одновременно со многими атомами. Критерии и параметры кинетического и диффузионного режимов представлены для процессов переноса в газах с участием кластеров и малых частиц, зарядки кластеров в ионизованном газе и горения частиц, а также процессов нуклеации, включающих рост кластеров в результате прилипания к ним атомов, коагуляции и коалесценции.

PACS numbers: 36.40.-c, 36.40.Sx, 61.43.Nv, 64.70.D-, 68.37.Hk

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201107b.0713

Содержание

1. Введение (713).
2. Модели для кластеров и процессов с их участием (715).
 - 2.1. Структура и свойства кластеров.
 - 2.2. Модель жидкой капли для кластеров.
 - 2.3. Модель твёрдой сферы для процессов с участием кластеров.
 - 2.4. Аналитические и компьютерные методы в кластерной физике.
3. Кластеры в процессах переноса в газе (719).
 - 3.1. Движение кластера в газе в поле сил.
 - 3.2. Релаксация кластеров в газовом потоке.
 - 3.3. Диффузия кластеров в газе.
4. Столкновение атомов и молекул в буферном газе с кластерами и малыми частицами (722).
 - 4.1. Равновесие металлического кластера с собственным паром в буферном газе.
 - 4.2. Тушение метастабильных атомов на кластерах и горение кластеров.
5. Кинетика зарядки кластеров и малых частиц в ионизованном газе (725).
 - 5.1. Самосогласованное поле кластера и ионизованного газа в кинетическом режиме с участием свободных ионов.
 - 5.2. Самосогласованное поле кластера и ионизованного газа в кинетическом режиме с участием захваченных ионов.
 - 5.3. Зарядка кластера в ионизованном газе при неравновесных условиях.
 - 5.4. Диффузионный режим зарядки кластеров и малых частиц в ионизованном газе.
6. Характер роста кластеров в буферном газе (734).

- 6.1. Превращение атомного пара в газ кластеров в буферном газе.
- 6.2. Кинетический режим коагуляции кластеров.
- 6.3. Диффузионный режим коагуляции кластеров.
- 6.4. Кластер-кластерный режим роста фрактальных агрегатов.
- 6.5. Коалесценция.
- 6.6. Метод молекулярной динамики для описания процессов нуклеации.

7. Заключение (742).

Список литературы (743).

1. Введение

Для газа или плазмы, содержащих кластеры или малые частицы, представляет интерес скорость процессов, в которых участвуют кластеры. Рассмотрим в качестве примера движение кластера в газе и выясним его характер. Пока кластер мал, его столкновения происходят в полной аналогии со столкновением атомных частиц в газе, так что в каждый момент времени кластер может оказаться в состоянии сильного взаимодействия только с одним атомом или одной молекулой газа. Кинетические коэффициенты для кластера определяются по аналогии с параметрами для атомных частиц газа, где они выражаются через сечения столкновения атомных частиц с атомами или молекулами газа. Наоборот, при больших размерах кластера имеет место диффузионный режим переноса, когда с кластером одновременно сталкивается много атомов или молекул газа, так что движение кластера определяется законами газодинамики. Целью данной работы является анализ кинетического и диффузионного режимов различных процессов с участием кластеров в газе. Казалось бы, если длина пробега атомов или молекул в газе велика по сравнению с радиусом кластера, то имеет место кинетический режим процесса, тогда как при обратном соотношении между этими параметрами реализуется диффузионный режим.

Б.М. Смирнов. Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская 13/19, 125412 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (499) 190-42-44
E-mail: bmsmirnov@gmail.com

Статья поступила 21 октября 2010 г.,
после доработки 11 января 2011 г.

Однако при дальнейшем, более детальном анализе мы увидим, что эти критерии не всегда справедливы.

Рассмотрим системы, для которых процессы в газе с участием кластеров представляют интерес. Во-первых, это кластерная плазма, образующаяся при генерации кластерных пучков с использованием лазерного воздействия на поверхность [1–5], магнетронная [6–11] и дуговая [12, 13] плазма, а также плазма, образующаяся при истечении газа или пара через сопло в разреженный газ [14–19]. В частности, при лазерном облучении поверхности металла возникает струя атомов металла, которая по мере прохождения через буферный газ меняет свои параметры. Этими параметрами определяется функция распределения кластеров по размеру на выходе. Во-вторых, процессы с участием кластеров и малых частиц существенны для энергетических установок, использующих сжигание твёрдого органического топлива, когда в отходящих газах содержится сажа и другие малые частицы. Для удаления этих частиц из потока газа эффективно используются два метода, один из которых связан с зарядкой частиц и удалением их из потока под действием электрического поля. Другой метод основан на высокой инерции частиц по сравнению с атомами или молекулами газа в силу их большой массы, так что если повернуть поток газа в так называемых импакторах [20, 21], частицы продолжают движение по прямой траектории и таким способом могут быть отделены от потока. Конечно, эти методы хорошо проработаны и включают в себя также зарядку частиц и их осаждение в электрическом поле [22–24]. Данные методы используются в течение многих десятилетий, однако дальнейшее развитие энергетики поднимает новые вопросы и требует более детального понимания процессов в газе с участием малых частиц. В-третьих, рассматриваемые процессы имеют место при сгорании порохов и металлов в воздухе, что ведёт к возникновению оксидов, молекулы которых образуют между собой сильную химическую связь и объединяются в частицы. Скорость роста частиц существенно различна в кинетическом и диффузионном режимах, поэтому необходимо иметь критерии реализации того или иного режима.

Указанные примеры лабораторных газовых систем, содержащих кластеры или малые частицы, могут быть дополнены соответствующими системами, существующими в природе. Так, солнечная пылевая плазма, образующаяся при взаимодействии солнечного ветра с пылью, испаряемой с поверхности спутников планет, создаёт кольца Сатурна и Юпитера; однако при формировании колец определяющую роль играют магнитные поля планет и их взаимодействие с полями солнечного ветра. Эти вопросы выходят за рамки рассматриваемых в обзоре, так что при анализе указанных объектов мы ограничимся только взаимодействием отдельных частиц с окружающей плазмой. Другой круг проблем такого рода относится к поведению аэрозолей в атмосфере Земли, где процессы с участием малых частиц существенно зависят от локальных параметров атмосферы и частиц, в том числе от локального химического состава атмосферы и частиц.

Рассматриваемые процессы в газовых системах могут иметь аналогию с процессами в коллоидных растворах, а также с процессами, протекающими с участием биологических кластеров [25]; тем не менее, далее мы ограничимся газовыми системами. Объектом нашего рассмот-

рения являются единённые свободные кластеры и малые частицы в газе или плазме, размер которых лежит в диапазоне от нанометров до десятков микрометров. Сюда не относятся, скажем, зонды [26, 27], поскольку они не могут быть представлены как свободные частицы в газе, хотя их размер (50–400 мкм [28]) находится на границе рассматриваемой области размеров. Мы не относим к рассматриваемым объектам также искусственные спутники Земли [29, 30] и астероиды, размеры которых существенно выходят за пределы указанного диапазона, вследствие чего поведение этих объектов управляется другими процессами. В дополнение отметим, что проводимый ниже анализ основан на давно сложившихся концепциях (например, [31]), развитых при рассмотрении других физических объектов. При этом целью данного обзора является не новый взгляд на отдельные аспекты физики кластеров и малых частиц, а анализ протекающих в газах процессов с участием малых частиц с точки зрения влияния газа на характер рассматриваемых процессов.

По своему характеру процессы с участием кластеров и малых частиц можно разделить на три группы. К первой группе относятся процессы переноса малых частиц в газах, включающие в себя диффузию и подвижность кластеров и малых частиц в газах, их релаксацию в газовых потоках и т.д. В этом случае переход от кинетического режима к диффузионному, или гидродинамическому, происходит, когда длина пробега атомов газа становится сравнимой с размером частиц. Ко второй группе процессов мы отнесём процессы прилипания атомных частиц, находящихся в окружающем газе, к рассматриваемому кластеру или малой частице. Эти процессы включают в себя тушение находящихся в газе возбуждённых атомных частиц на поверхности кластера или частицы, а также химический процесс, включая горение, если окружающий газ содержит молекулы, способные вступить в химическую реакцию с кластером, в частности, если кластер является горючим, а окружающий газ содержит смесь кислорода. К этой группе относятся и процессы зарядки частицы в ионизованном газе в результате прилипания к ней электронов и ионов, находящихся в окружающем газе, и последующей их рекомбинации в буферном газе. При этом переход от кинетического режима к диффузионному связан с характером движения в газе для атомной частицы, прилипающей к кластеру. В этих случаях критерий перехода от одного режима к другому может определяться не только радиусом действия поля кластера или частицы, но также и концентрацией прилипающих атомных частиц в газе. К третьей группе мы отнесём процессы роста кластеров и частиц в буферном газе. Отметим, что в случае коагуляции — объединения жидких кластеров при их контакте — или росте фрактального агрегата в результате ассоциации двух фрактальных агрегатов критерий перехода от кинетического режима агрегации к диффузионному должен включать также соотношение между длиной пробега фрагментов в газе и средним расстоянием между ними.

При этом во всех случаях столкновения атомных частиц с поверхностью кластера или макроскопической частицы мы считаем кластер сферической частицей с твёрдой поверхностью. Последнее означает, что область сильного взаимодействия атомной частицы с кластером мала по сравнению с его размером. Поскольку радиус сильного взаимодействия атомной частицы с

поверхностью порядка атомных размеров, это оправдано для больших кластеров. Однако модель твёрдой сферы справедлива и для тепловых столкновений газовых атомов и молекул [32] (это означает, что рассеяние определяется в основном отталкивательным взаимодействием), так что предположение о твёрдой границе кластера позволяет, в принципе, перейти и к малым размерам кластера, когда он содержит считанное число атомов, если использовать дополнительные параметры взаимодействия. Что касается предположения о сферической поверхности кластера, то оно соответствует некоторому усреднению. При этом опыт показывает, что реально ошибки при анализе характера столкновения атомной частицы с кластером определяются не точностью данной модели, а точностью и доступностью дополнительной информации о процессе. Это утверждение оправдывает модель кластера как сферической частицы с твёрдой поверхностью при рассмотрении процессов столкновения атомных частиц с кластером. В рамках этой модели теряется различие между кластером и малой частицей, так что в дальнейшем термин "кластер" мы будем относить не только к кластерам, но и к микрочастицам.

Отметим, что цель данного обзора — дать простые алгоритмы для определения скоростей различных процессов с участием кластеров вместе с критерием режима рассматриваемого процесса при заданных условиях. Автор надеется, что проведённое рассмотрение позволит читателю, анализирующему конкретные процессы при конкретных условиях, довести результаты до числовых значений.

2. Модели для кластеров и процессов с их участием

2.1. Структура и свойства кластеров

Кластеры — системы конечного числа связанных атомов — рассматриваются как отдельный физический объект благодаря магическим числам, которыми характеризуются кластеры в твёрдом состоянии [33]. Это свойство кластеров означает, что многие их параметры, в частности, энергия отрыва одного атома, потенциал ионизации, энергия сродства кластера к электрону имеют экстремумы при магическом числе атомов. Реально магические числа соответствуют заполненным структурам кластеров или полностью заполненным электронным оболочкам. Поэтому кластеры с магическими числами атомов образуются эффективнее, чем кластеры с соседними числами атомов. Поэтому магические числа атомов наблюдаются как максимумы в масс-спектрах кластеров [34], образующихся в газе или в кластерном пучке, а также как максимумы масс-спектров фотоионизации кластерного пучка [35]. Экспериментально магические числа наблюдаются у кластеров, содержащих вплоть до десятков тысяч атомов [36].

Принимая во внимание указанные особенности, анализ кластеров возможен только на основе численных компьютерных методов, которые учитывают свойства кластера с данным числом атомов. Не останавливаясь на трудностях такого анализа, мы ставим далее своей целью обосновать более простые и универсальные модели, которые не рассматривают конкретную структуру твёрдых кластеров. Поэтому выясним сначала, к

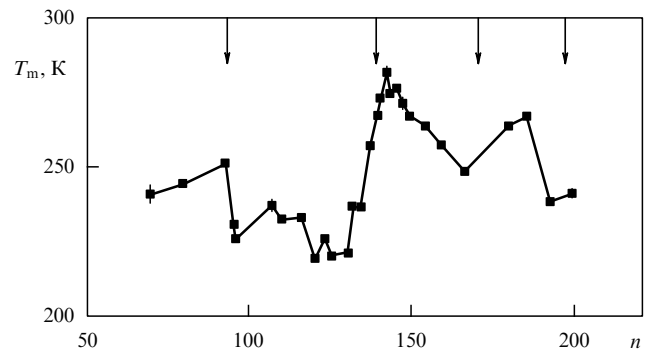


Рис. 1. Зависимость температуры плавления кластеров натрия T_m от числа атомов n в кластере [37, 38]. Температура плавления макроскопического натрия равна 301 К.

какой погрешности приводит использование аналитических универсальных моделей для кластера. Наиболее сильная немонотонность в параметрах кластера как функции от числа атомов относится к параметрам фазового перехода, и на рис. 1 приводится зависимость температуры плавления кластеров натрия от числа атомов [37, 38]. Как видно, разброс значений температуры плавления находится в пределах 20%. Для других случаев и процессов нерегулярность в зависимости параметров от числа атомов в кластере меньше. Если на основе данных рис. 1 провести усреднённую зависимость от числа атомов в кластере для температуры плавления, получим, что пренебрежение нерегулярностью в данной зависимости ведёт к погрешности порядка 10%. Будем считать, что применение регулярных моделей для малых кластеров размером в несколько нанометров, как в случае рис. 1, приводит к погрешности в 10%.

Теперь выясним возможности компьютерных моделей при анализе свойств кластеров. Прежде всего, отметим принципиальную роль компьютерных методов в развитии физики кластеров. Ясно, что компьютерные методы важны при анализе свойств кластеров, которые определяются одновременным взаимодействием многих атомов, когда одночастичные модели не работают. Принципиальное значение имеет поведение поверхности потенциальной энергии кластера, которая как функция конфигурации атомов в многомерном пространстве координат атомов имеет много локальных минимумов [39–41]. Отсюда следует, что кластер, как и любая система связанных классических частиц, характеризуется большим числом устойчивых конфигураций атомов, и динамика развития кластера связана с переходом между соседними локальными минимумами поверхности потенциальной энергии как с переходом через потенциальный барьер [42, 43]. Тем самым эволюция кластера определяется серией переходов между локальными минимумами поверхности потенциальной энергии [44, 45]. Другое принципиальное свойство кластера, обнаруженное при моделировании кластера методом молекулярной динамики, связано с сосуществованием фаз при фазовом переходе [46–48]. Последнее является общим свойством системы конечного числа связанных частиц.

Теперь рассмотрим возможность компьютерного моделирования кластеров. Параметры самого кластера зависят от взаимодействия атомов в кластере. Эта задача надёжно решается в случае парного взаимодействия атомов, как это имеет место в кластерах инертных

газов. Однако для металлических кластеров, которые в большой степени являются предметом исследования данного обзора, учёт взаимодействия в кластерах не является однозначным, и даже конфигурация атомов для основного состояния кластеров может быть различной в зависимости от выбранной модели взаимодействия (см., например, [49]). Поэтому для компьютерного моделирования изолированных кластеров необходима информация о параметрах взаимодействия внутри кластера. Обычно существующая информация не позволяет в полной степени использовать возможности компьютерных методов. Тем более это относится к моделированию процессов с участием кластеров. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать более простые, но и более надёжные аналитические модели для процессов с участием кластеров.

2.2. Модель жидкой капли для кластеров

Далее для кластера будем использовать модель жидкой капли, в рамках которой кластер является сферической каплей, а атомы моделируются несжимаемыми жидкими каплями. Модель жидкой капли [50] является наиболее простой и практичной моделью, которая носит универсальный характер и используется для различных физических объектов. В качестве иллюстрации представим использование модели жидкой капли для атомного ядра, введённой в ядерную физику Бором [51] и позволившей проанализировать различные свойства атомного ядра [52–54]. Именно эта модель, а не более точная позволила в своё время объяснить возможность деления ядра [55].

Ясно, что кластер является более простым физическим объектом по сравнению с атомным ядром, которое состоит из частиц двух типов, так что в случае кластера модель жидкой капли не менее приемлема. При этом, если взаимодействие внутри кластера свести к электростатическому взаимодействию между атомами или ионами, составляющими кластер, и к обменному (или электрон-электронному) взаимодействию, то расстояние между соседними атомами или ионами определяется конкуренцией этих взаимодействий. Воспользуемся тем, что такая же ситуация имеет место и в макроскопических системах [56, 57], что позволяет определить параметры модели жидкой капли для кластеров. Введём радиус Вигнера–Зейтца r_w [56, 57], так что число атомов n в

кластере радиуса r_0 определяется соотношением

$$n = \left(\frac{r_0}{r_w} \right)^3. \quad (2.1)$$

Радиус Вигнера–Зейтца выражается через плотность макроскопической системы ρ формулой

$$r_w = \left(\frac{3m_a}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (2.2)$$

где m_a — масса отдельного атома. Радиус Вигнера–Зейтца является фундаментальным параметром физики кластеров; его значения, относящиеся к плотности жидкой макроскопической системы при температуре плавления (или при комнатной температуре, если такая информация отсутствует), приводятся в табл. 1 [31, 58]. Определение (2.2) можно использовать не только для атомных, но и для молекулярных кластеров. При этом отметим, что в рамках используемой модели мы будем считать радиус Вигнера–Зейтца не зависящим ни от температуры, ни от агрегатного состояния кластера. При определении параметров исследуемых далее процессов это приводит к ошибке в несколько процентов. Следует отметить, что в рамках модели жидкой капли отсутствует различие между нанокластером и микрочастицей, так что последующий анализ в равной степени относится к обоим объектам, хотя мы будем оперировать термином "кластер".

Существование магических чисел атомов приводит к немонотонной зависимости параметров твёрдого кластера от числа атомов в нём. Тем не менее при моделировании большого кластера удобно ориентироваться на модели с монотонной зависимостью его параметров от числа атомов, что соответствует усреднению по некоторому интервалу размеров твёрдого кластера. Моделью такого рода является модель жидкой капли, в которой кластер представляется как сферическая жидкая капля, вырезанная из соответствующей макроскопической системы атомов. В случае жидких кластеров это усреднение происходит автоматически для каждого кластера определённого размера.

2.3. Модель твёрдой сферы для процессов с участием кластеров

При анализе динамики столкновения частиц с участием кластеров будем использовать модель твёрдых сфер для

Таблица 1. Параметры ряда металлов и полупроводников: ρ — плотность материалов при температуре плавления или комнатной температуре, r_w — радиус Вигнера–Зейтца

Элемент	ρ , г см ⁻³	r_w , Å	Элемент	ρ , г см ⁻³	r_w , Å	Элемент	ρ , г см ⁻³	r_w , Å
Li	0,512	1,71	Zn	6,57	1,58	La	5,94	2,10
Be	1,69	1,28	Ga	6,08	1,66	Hf	12	1,81
Na	0,927	2,14	Rb	1,46	2,85	Ta	15	1,68
Mg	1,584	1,82	Sr	6,98	1,71	W	17,6	1,61
Al	2,375	1,65	Zr	5,8	1,84	Re	18,9	1,58
K	0,828	2,65	Mo	9,33	1,60	Os	20	1,56
Ca	1,378	2,26	Rh	10,7	1,56	Ir	19	1,59
Sc	2,80	1,85	Pd	10,4	1,60	Pt	19,8	1,57
Ti	4,11	1,66	Ag	9,32	1,66	Au	17,3	1,65
V	5,5	1,54	Cd	8,00	1,77	Hg	13,6	1,80
Cr	6,3	1,48	In	7,02	1,86	Tl	11,2	1,93
Fe	6,98	1,47	Sn	6,99	1,89	Pb	10,7	1,97
Co	7,75	1,44	Sb	6,53	1,95	Bi	10,0	2,02
Ni	7,81	1,44	Cs	1,843	3,06	U	17,3	1,77
Cu	8,02	1,47	Ba	3,34	2,54	Pu	16,7	1,70

сталкивающихся частиц. Это означает, что мы используем потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц, скажем, кластера и атома, в виде

$$U(R) = 0, \quad r > R_0; \quad U(R) = \infty, \quad r < R_0, \quad (2.3)$$

где R — расстояние между сталкивающимися частицами, R_0 — радиус твёрдой сферы, равный сумме радиусов сталкивающихся частиц. Хотя модель твёрдых сфер имеет аналогию с ранее рассмотренной моделью жидкой капли, они относятся к разной природе частиц, а именно, модель жидкой капли описывает статистические свойства кластера, составленного из атомов — жёстких шаров, тогда как модель твёрдой сферы используется при описании динамики столкновения частиц с отталкивательным потенциалом взаимодействия, который резко меняется с изменением расстояния в области, ответственной за столкновение частиц. Далее, если в модель жидкой капли ввести потенциал взаимодействия образующих её частиц, то к потенциалу взаимодействия (2.3) следует добавить узкую яму при $R = R_0$, ответственную за образование связанного состояния взаимодействующих частиц.

Рассматривая далее процессы с участием кластеров, отметим, что модель твёрдых сфер имеет долгую историю и начинается с работ Максвелла [60–62], который рассматривал столкновение молекул газа по аналогии со столкновением бильярдных шаров, что позволило получить распределение молекул по скоростям для ансамбля свободных молекул (распределение Максвелла), а также проанализировать процессы переноса в такой системе. Эта модель носит универсальный характер и может быть использована для анализа различного типа физических систем и явлений. Укажем в связи с этим на исследования термодинамических свойств систем многих частиц, в том числе жидкого состояния ансамбля частиц [63, 64]. При анализе столкновения кластера и атома отметим, что область их сильного взаимодействия порядка атомных размеров и соответствует нахождению атома вблизи поверхности кластера. Поэтому для кластера с большим числом атомов, размер которого значительно превышает атомный размер, применение модели твёрдых сфер для описания процесса столкновения атома и кластера оправдано. Не останавливаясь на деталях динамики столкновения в этом случае, имеем, что диффузионное сечение рассеяния атома на кластере не зависит от скорости столкновения и составляет

$$\sigma^* = \pi r_0^2, \quad (2.4)$$

где r_0 — радиус кластера; мы использовали указанное выше соотношение $r_0 \gg a_0$ для взаимодействия кластера с атомом, где a_0 — радиус Бора. Такое же выражение для диффузионного сечения рассеяния соответствует модели твёрдой сферы, которая отвечает резкой зависимости потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц от расстояния между ними. Эта модель отвечает также взаимодействию и столкновению атомов и молекул газа. Таблица 2 содержит значения газокINETических сечений для столкновения атомов и молекул газа, которые являются средними диффузионными сечениями столкновения атомных частиц при комнатной температуре.

Если считать, что в результате столкновения атома с кластером происходит прилипание атома к поверхности

Таблица 2. ГазокINETические сечения столкновения атомов и молекул σ_g , выраженные в единицах 10^{-15} см^2 [59]

Сталкиваю-щиеся частицы	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
He	1,3	1,5	2,1	2,4	2,7	1,7	2,3	2,2	2,2	2,7
Ne		1,8	2,6	3,0	3,3	2,0	2,4	2,5	2,7	3,1
Ar			3,7	4,2	5,0	2,7	3,8	3,9	4,0	4,4
Kr				4,8	5,7	3,2	4,4	4,3	4,4	4,9
Xe					6,8	3,7	5,0	5,2	5,0	6,1
H ₂						2,0	2,8	2,7	2,9	3,4
N ₂							3,9	3,8	3,7	4,9
O ₂								3,8	3,7	4,4
CO									4,0	4,9
CO ₂										7,5

кластера с последующим его освобождением, причём распределение освободившихся атомов по углам разлёта изотропное, то получим следующее выражение для константы скорости рассеяния атомов:

$$k = v_T \sigma^* = k_0 n^{2/3}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{8T\pi}{m_a}} r_W^2, \quad (2.5)$$

где T — выраженная в энергетических единицах температура газа, m_a — масса атома, $v_T = \sqrt{8T/\pi m_a}$ — тепловая скорость атома, n — число атомов в кластере. Таблица 3 содержит значения приведённой константы скорости при температуре 1000 К [58, 12]. Приведённые параметры могут быть использованы для количественного анализа рассматриваемых далее процессов.

В рамках модели твёрдых сфер определим константу скорости процесса, в котором происходит контакт двух кластеров. Этот контакт может стать промежуточной стадией других процессов, в частности, объединения кластеров. Поскольку сечение столкновения двух кластеров в рамках модели твёрдых сфер $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$, где r_1, r_2 — радиусы сталкивающихся кластеров, для константы скорости рассматриваемого процесса имеем [12]

$$k(n_1, n_2) = \langle v \pi(r_1 + r_2)^2 \rangle = \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu}} \pi(r_1 + r_2)^2 = k_0 \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} (n_1^{1/3} + n_2^{1/3})^2, \quad (2.6)$$

где μ — приведённая масса сталкивающихся кластеров, а приведённая константа скорости k_0 даётся формулой (2.5). Поскольку константа скорости $k(n_1, n_2)$ симметрична относительно перестановки $n_1 \leftrightarrow n_2$ и слабо зависит от числа атомов в кластере, её удобно аппроксимировать зависимостью

$$k(n_1, n_2) = 5k_0(n_1 + n_2)^{1/6}, \quad (2.7)$$

причём использованный числовой коэффициент соответствует одинаковым размерам сталкивающихся кластеров, $n_1 = n_2$. В случае $n_1/n_2 = 1,5$ числовой коэффициент

Таблица 3. Приведённая константа скорости столкновения атома с собственным кластером k_0 в соответствии с формулой (2.5) при температуре 1000 К

Элемент	$k_0, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Элемент	$k_0, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Элемент	$k_0, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Элемент	$k_0, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
Li	17	Ga	4,8	La	5,4	Ta	3,0
Be	7,9	Ge	4,5	Hf	3,5	W	3,6
Na	14	Rb	13	Ce	5,1	Re	2,7
Mg	9,8	Sr	4,5	Pr	5,1	Os	2,6
Al	7,6	Zr	5,1	Nd	4,9	Ir	2,6
K	16	Nb	4,3	Pm	4,8	Pt	2,6
Ca	12	Mo	3,8	Sm	4,7	Au	2,8
Sc	7,4	Rh	3,8	Eu	6,1	Hg	3,3
Ti	5,8	Pd	3,5	Gd	4,8	Tl	3,8
V	4,8	Ag	3,8	Tb	4,7	Pb	3,9
Cr	4,4	Cd	4,3	Dy	4,4	Bi	4,1
Fe	4,2	In	4,7	Ho	4,4	Th	3,8
Co	3,9	Sn	4,7	Er	4,3	U	2,9
Ni	3,9	Sb	5,0	Tm	4,4	Pu	2,9
Cu	4,2	Cs	12	Yb	5,4	—	—
Zn	4,5	Ba	7,9	Lu	4,2	—	—

равен 5,1, а при $n_1/n_2 = 2$ он составляет 5,2, так что точность использованной аппроксимации составляет несколько процентов.

В рассмотренных случаях контакт между сталкивающимися атомом и кластером или двумя кластерами связан со свободным движением частиц в пространстве. Однако в буферном газе сближение двух частиц может быть ограничено столкновениями частиц с атомами буферного газа, и далее мы определим скорость рассматриваемого процесса, если сближение частиц происходит в результате диффузионного движения частиц в буферном газе. В случае диффузионного характера прилипания атомов к поверхности кластера поток атомов примеси к поверхности кластера $j = -D_m \nabla N_m$, где D_m — коэффициент диффузии атомов примеси, образующих кластер, в буферном газе, N_m — плотность находящихся в буферном газе атомов примеси. Соответственно, отсюда имеем для полного числа атомов примеси J , которые пересекают в единицу времени сферу радиуса R и в последующем прилипают к кластеру,

$$J = 4\pi R^2 D_m \frac{dN_m}{dR}.$$

В силу сохранения полного числа прилипающих атомов за пределами кластера величина J не зависит от радиуса выбранной сферы R , так что это соотношение может быть использовано как уравнение для $N_m(R)$. Решая это уравнение с граничным условием $N_m(r_0) = 0$, получим

$$N_m(R) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{J dR}{4\pi R^2 D_m} = \frac{J}{4\pi D_m} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right).$$

Обозначая далее N_m как плотность атомов примеси вдали от кластера, получим отсюда формулу Смолуховского [74] для скорости роста кластера

$$J = 4\pi D_m r_0 N_m. \quad (2.8)$$

Эта формула может быть обобщена на случай, когда процесс объединения двух кластеров происходит в результате их диффузионного движения в буферном газе. В этом случае скорость объединения двух кластеров выражается как

$$k_{12} = 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2), \quad (2.9)$$

где D_1, D_2 — коэффициенты диффузии сталкивающихся кластеров в буферном газе, r_1, r_2 — их радиусы.

2.4. Аналитические и компьютерные методы в кластерной физике

Подводя итоги проведённого в разделах 2.2, 2.3 анализа, отметим, что мы рассмотрели ограниченный круг задач, относящихся к процессам с участием кластеров и малых частиц в газах и плазме, причём эти задачи имеют прикладное значение. Хотя круг таких задач может быть существенно расширен, анализ позволяет подвести некоторые итоги возможных теоретических подходов при их рассмотрении. Отметим, что в основу данного анализа положены концепции, введённые в физику много лет назад, во всяком случае, ещё до формирования таких новых разделов физики, как физика кластеров или пылевая плазма, имеющих прямое отношение к рассматриваемой теме — поведению уединённых кластеров или малых частиц в буферном газе или плазме. Поэтому представленный материал носит в первую очередь методический характер. Далее, при описании конкретных процессов для кластера или микрочастицы использовались две простейшие аналитические модели — модель жидкой капли для структуры кластера и модель твёрдых сфер для процессов его столкновения с атомами или кластерами. Точность оценки параметров рассматриваемых процессов составляет 10–20%. Удобство аналитических методов состоит в возможности использования аналитических формул для скорости рассматриваемого процесса с учётом надёжных параметров для конкретных частиц, участвующих в процессе. Однако в рамках аналитического подхода мы не сможем улучшить указанную точность, тогда как компьютерное моделирование позволяет это сделать. Далее, на простом примере сопоставим рассматриваемый в данном обзоре аналитический подход с компьютерным моделированием.

Рассмотрим столкновение атома металла с кластером, составленным из атомов того же сорта. Тогда в соответствии с позицией данной работы используем модель жидкой капли, так что радиус кластера r_0 даётся формулой (2.1), где r_w — радиус Вигнера–Зейтца (формула (2.2)). Соответственно диффузионное сечение рассеяния атома на кластере в рамках модели твёрдой сферы составляет πR_0^2 и радиус твёрдой сферы

$R_0 = r_0 + r_w$. Это диффузионное сечение рассеяния далее будет использовано в выражениях для коэффициентов переноса. Теперь сформулируем алгоритм решения данной задачи при компьютерном моделировании кластера. Для этого выберем подходящую модель для взаимодействия внутри кластера. Скажем, потенциальная энергия кластера может складываться из парных потенциалов взаимодействия атомов в форме Саттона – Чена [66], где парный потенциал взаимодействия включает в себя электростатическое и обменное взаимодействия, или может быть представлена в модели сильной связи (tight-binding scheme) [67, 68], где к отталкивательному потенциалу атомных остатков добавлено обменное взаимодействие атомных остатков и электронов. Как видно, в любом случае компьютерный метод содержит не менее двух параметров для потенциальной энергии (глубина потенциальной ямы для парного взаимодействия и равновесное расстояние между ближайшими соседями), причём эти параметры определяются путём сравнения измеренных параметров макроскопического металла с рассчитанными в рамках данной модели. Отметим, что описанный простейший алгоритм для взаимодействия в кластере и между кластером и атомом справедлив при классическом характере движения взаимодействующих атомов. Однако для электронов это не выполняется, и для описания их распределения в пространстве используется теория функционала плотности [69, 70] (density functional theory). Как видно, представленный схематически алгоритм компьютерного моделирования принципиально не отличается от используемого ниже аналитического подхода, основанного на модели жидкой капли для кластера и модели твёрдых сфер для процессов столкновения с участием кластеров. В этом случае аналитический подход использует один параметр взаимодействия — радиус Вигнера – Зейтца. Компьютерное моделирование в принципе может обеспечить более высокую точность, поскольку использует большее число параметров взаимодействия. Однако оно требует и более детального анализа и не носит универсального характера, т.е. каждый компьютерный расчёт относится к конкретным системам. При этом формальное использование компьютерного подхода без специального анализа ведёт к ненадёжным результатам. Отметим также, что рассматриваемый круг процессов не затрагивает многих проблем кластерной физики (см., например, [71–73]).

3. Кластеры в процессах переноса в газе

3.1. Движение кластера в газе в поле сил

Перенос кластеров в газе определяется их взаимодействием с атомами или молекулами газа, и это взаимодействие имеет разный характер в зависимости от плотности газа или размера кластеров. В разреженном газе сила торможения движущегося в газе кластера создаётся в результате однократных столкновений атомов газа с кластером, что соответствует кинетическому режиму переноса кластеров в газе. В плотном газе в каждый момент времени большое число атомов газа одновременно взаимодействует с кластером, и движение кластера в газе носит гидродинамический характер. Это движение подобно движению макроскопической частицы в плотном газе или жидкости. Различные меха-

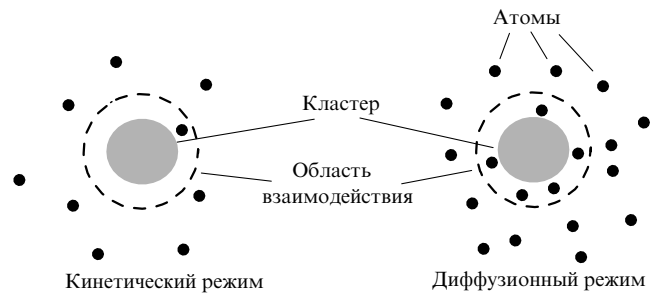


Рис. 2. Характер взаимодействия кластера с атомами окружающего газа в процессе движения кластера в буферном газе. В случае кинетического режима взаимодействия только один атом или молекула могут взаимодействовать с кластером в каждый момент времени, тогда как в диффузионном режиме много атомов одновременно взаимодействует с кластером.

низмы взаимодействия кластера с окружающим газом демонстрируются на рис. 2.

Приведём выражение для силы трения, которая действует на кластер, движущийся в разреженном газе со скоростью \mathbf{w} . По определению эта сила равна

$$\mathbf{F}_{\text{kin}} = \int m(\mathbf{v} - \mathbf{w})(1 - \cos \vartheta) \varphi(v) g d\sigma dv.$$

Здесь $d\sigma$ — дифференциальное сечение рассеяния атома на кластере, так что ϑ — угол рассеяния, g — относительная скорость частиц, $\varphi(v)$ — функция распределения атомов по скоростям, нормированная на плотность атомов газа N_a , т.е. $\int \varphi(v) dv = N_a$. Максвелловская функция распределения атомов по скоростям имеет вид

$$\varphi(v) = N_a \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2T} \right),$$

где m — масса атома газа, T — выраженная в энергетических единицах температура газа. В случае кластера, для столкновения которого с атомом газа можно использовать модель твёрдых сфер, этот вывод упрощается, и действующая на кластер сила трения даётся формулой (см., например, [31, 58, 77])

$$\mathbf{F} = -\mathbf{w} \frac{8\sqrt{2\pi m T}}{3} N_a r_0^2. \quad (3.1)$$

Знак "минус" учитывает, что сила трения направлена против движения кластера. Очевидно, эта формула справедлива в пределе $\lambda \gg r_0$, где λ — длина свободного пробега атомов в газе. Действительно, благодаря столкновениям с кластером максвелловская функция распределения атомов по скоростям нарушается в окрестности кластера на расстоянии порядка λ от него. Поэтому, если область, занимаемая кластером, мала по сравнению с этой областью, искажение максвелловской функции распределения атомов вблизи кластера не существенно.

В другом предельном случае (диффузионном режиме) используем для силы трения, которая действует на кластер, движущийся в газе со скоростью w , формулу Стокса [78, 79]

$$F_{\text{St}} = 6\pi\eta r_0 w, \quad \lambda \ll r_0, \quad (3.2)$$

где η — вязкость газа. Определим вязкость газа в рамках модели твёрдых сфер для атомов, вводя длину пробега

атомов в газе как $\lambda = (N_a \sigma_g)^{-1}$, где $\sigma_g = \pi \rho_0^2$ — газокинетическое сечение столкновения, т.е. усреднённое диффузионное сечение столкновения атомов газа, которое соответствует комнатной температуре и слабо зависит от температуры газа, ρ_0 — эффективный радиус взаимодействия атомов. Для вязкости газа в первом приближении Чепмена–Энскога [75, 76] имеем

$$\eta = \frac{5\sqrt{\pi T m}}{24\sigma_g} = \frac{5\sqrt{T m}}{24\sqrt{\pi}\rho_0^2}. \quad (3.3)$$

На основании выражения (3.3) получим для отношения сил трения, действующих на движущийся в газе кластер, в соответствии с кинетическим режимом (формула (3.1)) и диффузионным, или гидродинамическим, режимом (формула (3.2)):

$$\frac{F_{\text{kin}}}{F_{\text{St}}} = \frac{15\pi}{32\sqrt{2}} \frac{\lambda}{r_0} = 0,96 \text{ Кн}, \quad (3.4)$$

где $\text{Кн} = \lambda/r_0$ — число Кнудсена, и длина пробега атомов в газе $\lambda = (N_a \sigma_g)^{-1}$. Как видно, выбор режима торможения кластера, движущегося в газе, определяется соотношением между параметрами λ и r_0 . Таким образом, имеется плавный переход от кинетического режима взаимодействия кластера с газом к диффузионному, или гидродинамическому, режиму по мере увеличения плотности атомов газа N_a или радиуса кластера r_0 , причём этот переход управляется параметром $N_a r_0$.

На основе полученных формул для действующей на кластер силы найдём выражение для подвижности кластера в газе K в слабом электрическом поле:

$$K = Z \frac{w}{F}. \quad (3.5)$$

Сила, действующая на кластер в электрическом поле с напряжённостью E , равна $F = ZeE$, где Z — заряд кластера, выраженный в единицах заряда электрона. Отсюда получаем следующие выражения для подвижности кластера в электрическом поле в кинетическом (K_{kin}) и диффузионном (K_{dif}) режимах:

$$K_{\text{kin}} = \frac{3e}{8\sqrt{2\pi m T} N_a r_0^2} = \frac{K_0}{n^{2/3}}, \quad (3.6)$$

$$K_0 = \frac{3e}{8\sqrt{2\pi m T} N_a r_0^2}, \quad r_0 \ll \lambda,$$

$$K_{\text{dif}} = \frac{e}{6\pi r_0 \eta} = \frac{K_1}{n^{1/3}}, \quad K_1 = \frac{e}{6\pi r_0 \eta}, \quad r_0 \gg \lambda. \quad (3.7)$$

По аналогии с выражением для действующей на кластер силы (3.4) имеем выражение для подвижности кластера во всей области параметров

$$K = K_{\text{kin}} + K_{\text{dif}}. \quad (3.8)$$

Определим подвижность заряженного кластера в газе во внешнем электрическом поле с других позиций, используя малый параметр — отношение массы атома газа к массе кластера. В отличие от ранее приведённых формул, относящихся к слабому электрическому полю, на основе малого параметра можно проанализировать широкую область электрических полей. Рассматривая проблему дрейфа тяжёлых ионов в лёгком газе [80],

возьмём за основу узость функции распределения ионов по скоростям. Действительно, ширина функции распределения ионов по скоростям определяется либо тепловой скоростью ионов, либо средним изменением скорости иона за одно столкновение с атомом газа. Поскольку тепловая скорость ионов в этом случае мала по сравнению с тепловой скоростью атомов, а изменение скорости иона за одно столкновение мало по сравнению с его скоростью, функция распределения ионов по скоростям может быть представлена в виде $f(\mathbf{v}) = C\delta(\mathbf{v} - \mathbf{w})$, где C — константа нормировки, \mathbf{w} — дрейфовая скорость иона. Подставляя это выражение в кинетическое уравнение для функции распределения ионов, получим связь между напряжённостью электрического поля E и дрейфовой скоростью ионов w [80]:

$$\frac{eE}{mN_a} = \sqrt{\frac{2T}{\pi m}} \frac{\exp(-mw^2/2T)}{w^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mg^2}{2T}\right) \times \\ \times g^2 \sigma^*(g) dg \left[\frac{m w g}{T} \cosh\left(\frac{m w g}{T}\right) - \sinh\left(\frac{m w g}{T}\right) \right], \quad (3.9)$$

где m — масса атома газа, N_a — плотность атомов газа, $\sigma^*(g)$ — диффузионное сечение рассеяния атома на кластере, которое в данном случае, согласно формуле (2.4), имеет вид $\sigma^*(g) = \pi r_0^2$. В пределе низких полей, что соответствует в подынтегральном выражении $m w g \ll T$, приходим к формуле (3.1) для дрейфовой скорости заряженного кластера. Формула (3.9) позволяет также установить критерий применимости формулы (3.1) для дрейфовой скорости кластера по отношению к напряжённости электрического поля: формула (3.1) справедлива, если дрейфовая скорость кластера мала по сравнению с дрейфовой скоростью атома (а не тепловой скоростью кластера). Далее, формула (3.9) в пределе высоких полей ($\sigma^*(g) = \pi r_0^2$) даёт

$$w = \sqrt{\frac{eE}{mN_a\sigma^*}}, \quad w \gg \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (3.10)$$

3.2. Релаксация кластеров в газовом потоке

На основе полученных выражений для силы, действующей на движущийся кластер, можно проанализировать динамику релаксации кластера, связанную с изменением его скорости, если она отлична от скорости газового потока, где находится кластер. В этом случае уравнение движения кластера относительно газового потока (или неподвижного газа) для диффузионного режима взаимодействия кластера с газом имеет вид

$$M \frac{d\mathbf{w}}{dt} = -6\pi\eta r_0 \mathbf{w},$$

где M — масса кластера, \mathbf{w} — текущая скорость кластера. Решение этого уравнения следующее:

$$\mathbf{w} = \mathbf{v}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rel}}}\right),$$

где \mathbf{v}_0 — начальная скорость кластера относительно газа, а время релаксации скорости кластера даётся формулой

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{M}{6\pi r_0 \eta} = \tau_0 \left(\frac{r_0}{r_w}\right)^2 = \tau_0 n^{2/3}, \quad \tau_0 = \frac{m_a}{6\pi r_w \eta}, \quad (3.11)$$

где m_a — масса атома, n — число атомов в кластере, η — вязкость газа. В частности, для больших кластеров воды,

движущихся в атмосферном воздухе, из этой формулы следует $\tau_0 = 4,5 \times 10^{-11}$ с.

В кинетическом режиме взаимодействия движущегося кластера с газом, заменяя в приведённых формулах силу Стокса (3.2) силой трения в кинетическом режиме (3.1), получим для времени релаксации

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{3M}{8\sqrt{2\pi m T} N_a r_0^2} = \frac{n^{1/3}}{k_{\text{rel}} N_a}, \quad k_{\text{rel}} = \frac{8\sqrt{2\pi m T} r_W^2}{3m_a}. \quad (3.12)$$

Здесь M — масса кластера, m_a — масса атома кластера, m — масса атома или молекулы газа, N_a — плотность атомов или молекул газа. В частности, для больших кластеров воды, движущихся в атмосферном воздухе, при температуре $T = 300$ К формула (3.12) даёт $k_{\text{rel}} = 2,8 \times 10^{-11}$ см³ с⁻¹, а для больших кластеров меди, движущихся в аргоне, имеем $k_{\text{rel}} = 2,3 \times 10^{-11}$ см³ с⁻¹.

Согласно полученным результатам время релаксации скорости кластера в газовом потоке значительно превышает соответствующее время для атомных частиц. При резком изменении скорости газового потока это может привести к нарушению равновесия между кластерами и газовым потоком. Такая ситуация имеет место в случае, когда газ с содержащимися в нём кластерами протекает через камеру и далее истекает через отверстие в вакуум или разреженный газ. Тогда скорость газа вблизи отверстия порядка скорости звука, и если радиус отверстия мал по сравнению с радиусом камеры, как это следует из условия сохранения потока газа, то его скорость в камере значительно меньше скорости звука. В этом случае вблизи отверстия скорость газа резко изменяется и скорость кластеров может не успеть релаксировать к скорости газового потока; тогда скорость кластеров в области отверстия может оказаться малой по сравнению со скоростью газового потока. Величина этой скорости зависит от профиля камеры вблизи отверстия и управляется малым параметром $\tau_{\text{or}}/\tau_{\text{rel}}$, где τ_{rel} — найденное выше время релаксации скорости кластера к скорости газа, τ_{or} — время изменения скорости газового потока. В случае, когда это изменение связано с прохождением газа через отверстие, где скорость газа близка к скорости звука c_s , этот параметр выражается как $\tau_{\text{or}} = \rho_0/(c_s \tan \alpha)$, где ρ_0 — радиус отверстия, α — угол, образованный стенками конусообразной трубки, которой заканчивается агрегатная камера, и её осью. Соответственно, из-за более низкой дрейфовой скорости кластеров вблизи отверстия по сравнению со скоростью газового потока концентрация кластеров вблизи отверстия возрастает обратно пропорционально указанному параметру.

Полученные формулы позволяют найти длину пробега кластера в газе L по отношению к изменению его скорости в газе и направлению движения. Пусть начальная скорость кластера относительно газа равна v_0 , так что в процессе релаксации эта скорость стремится к нулю. На основании выражения для текущей скорости кластера, $\mathbf{w} = v_0 \exp(-t/\tau_{\text{rel}})$, получаем, что пройденный кластером путь, который рассматривается как длина пробега кластера в газе, равен $L = v_0 \tau_{\text{rel}}$. Выбирая в качестве начальной скорости кластера его среднюю тепловую скорость $v_0 = \bar{v} = \sqrt{8T/\pi M}$, где $M = m_a n$ — масса кластера, m_a — масса отдельного атома в кластере, n — число атомов в кластере, получим для длины пробега

кластера в газе по отношению к изменению направления его движения в кинетическом режиме перемещения кластера в газе:

$$L = \bar{v} \tau_{\text{rel}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{m_a}{m}} \frac{1}{N_a r_W^2 n^{1/6}}. \quad (3.13)$$

Сравнивая эту величину с длиной пробега атомов в газе $\lambda = 1/N_a \sigma_g$, имеем

$$\frac{L}{\lambda} = \frac{C}{n^{1/6}}, \quad C = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{m_a}{m}} \frac{\sigma_g}{r_W^2}. \quad (3.14)$$

Таблица 4 содержит значения параметра C для ряда кластеров и газов.

Таблица 4. Значения параметра C в соответствии с формулой (3.14) при температуре 300 К

Газ \ Кластер	He	Воздух	Ar	Xe	CO ₂
Na	5,1	5,7	4,6	4,7	8,9
Cu	18	20	16	16	31
Ag	18	20	17	17	32
W	25	28	23	23	44
Au	25	28	23	23	44

3.3. Диффузия кластеров в газе

Для определения коэффициента диффузии кластера в газе в кинетическом и диффузионном режимах воспользуемся соотношением Эйнштейна, связывающим подвижность и коэффициент диффузии находящегося в газе кластера:

$$K = \frac{eD}{T}. \quad (3.15)$$

Хотя это соотношение носит имя Эйнштейна, поскольку было использовано им при анализе броуновского движения частиц [81–83], оно было получено ранее Нернстом [84], а также Таунсендом и Бейли [85, 86] (см. также [87, 88]). Используя соотношение Эйнштейна (3.15), получим на основании формул (3.6) и (3.7) для коэффициента диффузии кластеров в газе в кинетическом и диффузионном режимах:

$$D_{\text{kin}} = \frac{3\sqrt{T}}{8\sqrt{2\pi m} N_a r_0^2} = \frac{D_0}{n^{2/3}}, \quad D_0 = \frac{3\sqrt{T}}{8\sqrt{2\pi m} N_a r_W^2}, \quad \lambda \gg r_0; \\ D_{\text{dif}} = \frac{T}{6\pi r_0 \eta} = \frac{d_0}{n^{1/3}}, \quad d_0 = \frac{T}{6\pi r_W \eta}, \quad \lambda \ll r_0. \quad (3.16)$$

Как видно, коэффициент диффузии в кинетическом режиме не зависит от материала кластера. Таблица 5 содержит параметры формулы (3.16) в случае диффузии металлических кластеров в аргоне.

Формула (3.16) может быть представлена в виде [90]

$$D = D_* \left(\frac{b}{r_0} \right)^2.$$

В частности, рассмотрим диффузию большого кластера в воздухе и выберем $b = 1$ Å. Тогда получим для параметров этой формулы $D_* N_a = 1,2 \times 10^{20}$ см⁻¹ с⁻¹,

Таблица 5. Значения приведённого коэффициента диффузии D_0 для металлических кластеров в аргоне в кинетическом режиме столкновения атомов газа с кластером в соответствии с формулой (3.16) [89]. Температура аргона 1000 К, плотность атомов аргона при нормальных условиях $N_a = 2,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Кластер	$D_0, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	Кластер	$D_0, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$
Ti	0,91	Pd	1,01
V	1,05	Ta	0,90
Fe	1,17	W	0,98
Co	1,20	Re	1,01
Ni	1,22	Os	1,05
Zr	0,74	Ir	1,01
Nb	0,90	Pt	0,98
Mo	0,98	Au	0,93
Rh	1,05	U	0,81

что относится к кинетическому режиму столкновения атомов газа с кластером.

Формулы (3.16) для коэффициентов диффузии кластеров в кинетическом и диффузионном режимах могут быть объединены, как и ранее, так что коэффициент диффузии кластеров в газе равен

$$D = D_{\text{kin}} + D_{\text{dif}}.$$

Эта формула может быть представлена в виде

$$D = \frac{T}{6\pi r_0 \eta} (1 + 0,96 \text{Kn}) \quad (3.17)$$

и переходит в формулы (3.16) в пределе малых и больших чисел Кнудсена. В частности, для кластеров, движущихся в воздухе с температурой 300 К, имеем

$$D = \frac{k_*}{r_0} \left(1 + \frac{1}{N_a r_0 s_0} \right),$$

где N_a — плотность молекул воздуха; параметры этой формулы: $k_* = 1,2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $s_0 = 4,3 \times 10^{-19} \text{ см}^2$.

Поскольку парный потенциал взаимодействия атомов газа, отвечающий их отталкиванию, резко изменяется с изменением расстояния между атомами, то рассеяние двух атомов описывается моделью твёрдых сфер и имеет тот же характер, что и столкновение кластера с атомами газа. Поэтому отношение коэффициентов диффузии кластера в газе в кинетическом режиме D_{kin} и самодиффузии атомов газа D_a можно представить в виде

$$\frac{D_{\text{kin}}}{D_a} = \left(\frac{\rho_0}{r_0} \right)^2,$$

где ρ_0 — эффективный радиус взаимодействия атомов, так что газокинетическое сечение столкновения атомов $\sigma_g = \pi \rho_0^2$ и эффективный радиус взаимодействия атомов слабо зависит от температуры газа. В частности, для атмосферного воздуха параметры этой формулы при температуре 300 К равны [90]: $\rho_0 = 3,6 \text{ \AA}$, $D_a N_a = 4,8 \times 10^{18} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $D N_a r_0^2 = 4,4 \times 10^3 \text{ см} \text{ с}^{-1}$; N_a — плотность молекул воздуха.

При рассмотрении динамики движения кластеров в газе в диффузионном режиме мы считали число Рейнольдса малым. Выясним, при каких размерах кластера это допущение справедливо на примере падения кластера

или частицы в атмосферном воздухе. При заданных условиях скорость падения кластера w следует из равенства гравитационной силы (веса кластера) и силы трения при движении кластера в воздухе; этот баланс сил имеет вид

$$\frac{4\pi}{3} \rho g r_0^3 = 6\pi \eta r_0 w,$$

где ρ — плотность материала кластера, g — ускорение свободного падения. Отсюда имеем для скорости падения кластера

$$w = \frac{2\rho g r_0^2}{9\eta}. \quad (3.18)$$

Определим число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{w r_0}{\nu}, \quad (3.19)$$

где $\nu = \eta/\rho_g$ — кинематическая вязкость газа (η и ρ_g — вязкость и плотность газа соответственно). Отсюда получаем условие на радиус кластера, при выполнении которого число Рейнольдса мало ($\text{Re} \ll 1$):

$$r_0 \ll \frac{\eta^{2/3}}{(\rho \rho_g g)^{1/3}}. \quad (3.20)$$

В частности, для больших кластеров воды, движущихся в атмосферном воздухе, этот критерий даёт $r_0 \ll 30 \text{ мкм}$. Отметим, что при таком размере кластера переход между кинетическим и диффузионным режимом падения кластера в воздухе происходит при плотности молекул воздуха $N_a = 9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ или при давлении воздуха $p = 2,5 \text{ торр}$ при температуре 300 К.

Таким образом, проведённый анализ показывает, что переход между кинетическим и диффузионным (или гидродинамическим) режимом перемещения кластера в газе происходит плавно, когда радиус кластера и длина свободного пробега атомов или молекул в газе имеют близкие значения.

4. Столкновение атомов и молекул в буферном газе с кластерами и малыми частицами

4.1. Равновесие металлического кластера с собственным паром в буферном газе

Имеется группа процессов взаимодействия кластера, находящегося в буферном газе, с атомами или молекулами газовой примеси, так что столкновения атомов или молекул примесной компоненты с поверхностью кластера приводят к соответствующим процессам с участием кластера. К такого рода процессам мы отнесём рост кластера в результате прилипания к нему атомов или молекул того же сорта, находящихся в буферном газе, тушение метастабильных атомов при столкновении с поверхностью кластера, рекомбинацию электронов и ионов на поверхности кластера и горение кластера в кислородсодержащих смесях. Рассмотрим сначала простейший из этих процессов, связанный с прилипанием атомов к кластеру. Такой процесс имеет место, если атомы металла являются малой примесью к буферному газу, в котором находятся металлические кластеры,

состоящие из тех же атомов металла. При низкой температуре, которую будем считать одинаковой для буферного газа, металлического кластера и атомного пара металла, испарением атомов с поверхности кластера можно пренебречь, так что прилипание атомов металла к поверхности кластера ведёт к его росту. Определим константу скорости этого процесса.

В пределе высокой концентрации атомов металла в буферном газе каждый из ближайших к кластеру атомов металла может свободно достигнуть поверхности кластера без столкновений с атомами буферного газа. Для простоты будем считать, что каждый контакт атома металла с поверхностью кластера приводит к его прилипанию. Скорость этого процесса даётся формулой (2.5), так что кинетика роста кластера, содержащего n атомов, описывается уравнением баланса

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} N_m, \quad k_0 = \sqrt{\frac{8T\pi}{m_a}} r_w^2. \quad (4.1)$$

Здесь n — число атомов в кластере, N_m — плотность атомов металла, T — выраженная в энергетических единицах температура газа, m_a — масса атома металла, r_w — радиус Вигнера–Зейтца. Решение уравнения баланса для числа атомов в кластере ведёт к следующей связи между числом атомов в кластере n и временем его роста t в предположении, что величина N_m в процессе этого роста остаётся постоянной:

$$n = \left(\frac{k_0 N_m t}{3} \right)^3. \quad (4.2)$$

В случае диффузионного режима роста кластера скорость роста J (число атомов, прилипающих к кластеру в единицу времени) определяется формулой Смолуховского (2.8).

Коэффициент диффузии атомов металла в буферном газе в первом приближении Чепмена–Энскога [75, 76] равен

$$D_m = \frac{3\sqrt{\pi T} \lambda_m}{8\sqrt{2}\mu} = \frac{3\sqrt{\pi T}}{8\sqrt{2}\mu N_a \sigma_m}, \quad (4.3)$$

где λ_m — длина пробега атома металла в буферном газе, $\mu = mm_a/(m + m_a)$ — приведённая масса атомов металла и буферного газа, σ_m — усреднённое по скоростям атомов диффузионное сечение рассеяния атома металла на атоме буферного газа. На основании формулы Смолуховского (2.8) имеем уравнение баланса для скорости роста кластера в диффузионном режиме

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D_m r_0 N_m = 4\pi D_m r_w N_m n^{1/3}. \quad (4.4)$$

Сравним скорости роста металлического кластера, находящегося в буферном газе с примесью металлического пара, в кинетическом и диффузионном режимах. На основании формул (4.1) и (4.4) имеем для отношения скоростей роста кластера в этих режимах

$$\frac{J_{\text{dif}}}{J_{\text{kin}}} = \frac{3\pi\sqrt{2}}{8} \sqrt{\frac{m_a + m}{m_a}} \frac{\lambda_m}{r_0} = 1,67 \sqrt{\frac{m_a + m}{m_a}} \frac{\lambda_m}{r_0}. \quad (4.5)$$

Как видно, скорости роста близки по величине, когда длина свободного пробега атома металла в буферном

газе λ_m сравнима с радиусом кластера r_0 . В этом отношении имеется аналогия с параметрами переноса кластера в буферном газе, определяемыми в соответствии с формулами (3.4) и (3.17). Однако, в отличие от характера процесса переноса кластеров в буферном газе, близкие значения скоростей процессов в данном случае не означают перехода от одного механизма взаимодействия к другому. Критерий применимости этих режимов основан на сравнении длины свободного пробега атома металла в буферном газе, λ_m , с характерным расстоянием от кластера до ближайшего атома металла, $N_m^{-1/3}$, так что в предельном случае

$$N_m^{1/3} \lambda_m \ll 1 \quad (4.6)$$

реализуется диффузионный режим прилипания атомов к кластеру, а при обратном соотношении между параметрами критерия (4.6) осуществляется кинетический режим роста металлических кластеров в буферном газе.

При высоких температурах процесс роста кластеров в рассматриваемой системе, состоящей из газа металлических кластеров, буферного газа и примеси атомов металла, будет сопровождаться испарением атомов с поверхности кластера. Если скорости этих процессов сравнимы, то устанавливается равновесие между газом кластеров и металлическим паром. Определим сначала равновесную плотность атомов металла в кинетическом режиме, когда ближайšie к кластеру атомы металла достигают его поверхности без столкновений. Для кластера бесконечного размера, т.е. для плоской металлической поверхности, окружённой атомным металлическим паром, это равновесие имеет место при плотности насыщенного пара $N_{\text{sat}}(T)$ при данной температуре

$$N_m = N_{\text{sat}}(T). \quad (4.7)$$

Температурная зависимость плотности насыщенного пара имеет вид

$$N_{\text{sat}}(T) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T}\right),$$

где ε_0 — энергия связи атома металла с поверхностью. При переходе от плоской металлической поверхности к сферическому кластеру будем считать эту температурную зависимость основной, и тогда получим для равновесной плотности атомов металла по отношению к кластеру, содержащим n атомов:

$$N_m = N_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{T} - \frac{\varepsilon_n}{T}\right), \quad (4.8)$$

где ε_n — энергия связи атомов в кластере. Для достаточно большого кластера представим полную энергию связи атомов в виде суммы объёмной и поверхностной частей [91]:

$$E_n = \varepsilon_0 n - A n^{2/3},$$

где ε_0 — энергия связи на атом для макроскопической системы атомов, A — удельная поверхностная энергия атомов в кластере. Отсюда получим для энергии связи поверхностного атома

$$\varepsilon_n = \frac{dE_n}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{2A}{3n^{1/3}}, \quad (4.9)$$

и формула (4.8) для равновесной плотности атомов металла примет вид

$$N_m = N_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{2A}{3n^{1/3}}\right). \quad (4.10)$$

Отметим, что использованная выше монотонная зависимость энергии связи атома как функции числа кластерных атомов n справедлива для жидких кластеров, и зависимость (4.9) в среднем справедлива.

Определим теперь скорость испарения атомов с поверхности кластера, которая следует из равенства скоростей прилипания и испарения атомов при равновесных условиях. Если воспользоваться формулой (4.10) для равновесной плотности атомов, то для скорости испарения кластера в кинетическом режиме получим

$$v_{\text{kin}} = k_0 N_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{2A}{3n^{1/3}}\right) \quad (4.11)$$

и соответствующую формулу для диффузионного режима испарения кластера

$$v_{\text{dif}} = 4\pi D_m r_0 N_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{2A}{3n^{1/3}}\right). \quad (4.12)$$

Скорость испарения атомов с поверхности кластера вместе со скоростью прилипания свободных атомов к поверхности определяет равновесие кластера с окружающим его плотным паром. Казалось бы, скорость испарения атомов с поверхности кластера определяется только свойствами кластера и не зависит от характера перемещения свободных атомов материала кластера в его окрестности. Однако, учитывая в выражении для скорости испарения кластера только те испарившиеся атомы, которые уходят далеко от его поверхности (и тем самым исключая испарившиеся атомы, которые возвращаются на поверхность кластера), получим разные выражения для скорости испарения в кинетическом и диффузионном режимах.

4.2. Тушение метастабильных атомов на кластерах и горение кластеров

При контакте с поверхностью кластера метастабильные атомы эффективно разрушаются. Для металлических кластеров этот процесс происходит подобно столкновению метастабильного атома с металлической поверхностью, так что электроны проводимости взаимодействуют с валентным электроном метастабильного атома и переводят атом в основное состояние. Для диэлектрического кластера этот процесс происходит аналогично столкновению метастабильного атома с другим атомом или молекулой, однако в случае кластера возникает большое число каналов для тушения метастабильного состояния атома. Поэтому вероятность тушения метастабильного состояния атома при контакте с поверхностью кластера (sticking probability) порядка единицы. Считая для простоты эту вероятность равной единице, можем воспользоваться формулами (4.1) и (4.3) для константы скорости столкновения атома металла и кластера. Тогда константу скорости тушения метастабильного атома в кинетическом и диффузионном режимах с учётом приведённых упрощений представим в виде

$$k_{\text{kin}} = k_0 n^{2/3}, \quad k_{\text{dif}} = 4\pi D_m r_0, \quad (4.13)$$

где D_m — коэффициент диффузии метастабильных атомов в буферном газе. Поскольку концентрация метастабильных атомов в буферном газе мала, тушение метастабильных атомов в буферном газе с кластерами происходит в диффузионном режиме в соответствии с критерием (4.6).

Горение кластеров или малых частиц в кислородсодержащей газовой смеси происходит таким же образом, как и ранее рассмотренные процессы, — в результате контакта пробного атома или молекулы с кластером, и мы рассмотрим этот процесс по упрощённой схеме. Действительно, химический процесс, связанный с окислением материала, протекает в несколько стадий, часть которых происходит на поверхности кластеров, тогда как другая часть процессов с участием образовавшихся при этом радикалов происходит в газовой фазе или же в новой фазе, образованной радикалами. Рассматривая совокупность химических процессов как процесс, протекающий на поверхности кластера, мы тем самым считаем перенос окислителя (молекул кислорода) к окисляемому объекту (кластеру) наиболее медленным в цепи протекающих процессов. Такой подход позволяет определить нижнюю границу для скорости суммарного процесса окисления материала. Далее мы ограничимся рассмотрением только диффузионного режима как наиболее вероятного. Таким образом, перенося представленную выше модель столкновения примесных атомов с кластером на процесс окисления кластера в кислородсодержащем буферном газе, мы используем предположение, что контакт молекулы кислорода с кластером обеспечивает полное использование этой молекулы для получения конечного продукта. Соответственно константа скорости суммарного процесса определяется формулой Смолуховского (2.8), которая в данном случае даёт для константы скорости химической реакции

$$k_{\text{chem}} = 4\pi D_{\text{ox}} r_0, \quad (4.14)$$

где D_{ox} — коэффициент диффузии молекул кислорода в буферном газе.

Проанализируем ещё один аспект рассматриваемого процесса. Тушение метастабильных атомов на кластере или горение кластера в кислородсодержащей газовой смеси сопровождается существенным выделением энергии, что приводит к повышению температуры кластера, а это, в свою очередь, может заметно ускорить процесс. Выделяемая при этом энергия нагревает как кластер, так и окружающий его газ и создаёт тепловые потоки, направленные от кластера. В силу малости кластера конвективный перенос тепла отсутствует, и остывание буферного газа вблизи кластера происходит за счёт теплопроводности буферного газа. Проанализируем уравнение баланса тепла в этом случае, вводя $\Delta \epsilon$ — энергию, выделяемую на один метастабильный атом или одну молекулу кислорода при горении кластера. Тогда поток активных частиц \mathbf{j} , к которым мы относим метастабильные атомы или молекулы кислорода, выражается как $\mathbf{j} = -DN_a \nabla c$, где D — коэффициент диффузии активных частиц в буферном газе, N_a — плотность атомов буферного газа, c — концентрация активных частиц. Тепловой поток \mathbf{q} в этом случае равен

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T = \Delta \epsilon \mathbf{j} = -\Delta \epsilon D N_a \nabla c, \quad (4.15)$$

где κ — коэффициент теплопроводности буферного газа. Отсюда получаем уравнение, связывающее текущую концентрацию активных частиц в буферном газе и температуру буферного газа,

$$\frac{dc}{dT} = \frac{\kappa}{\Delta\epsilon D}. \quad (4.16)$$

Из уравнения (4.16) находим температуру T_{cl} , которая создаётся в результате процесса тепловыделения на поверхности кластера, причём приход активных частиц на поверхность кластера определяется диффузией активных частиц в буферном газе, тогда как унос выделяемой на поверхности кластера энергии связан с теплопроводностью буферного газа:

$$T_{cl} = \frac{\Delta\epsilon D}{\kappa} c_0, \quad (4.17)$$

где c_0 — концентрация метастабильных атомов или молекул кислорода вдали от кластера. Соотношение (4.17) получено из предположения, что кинетические коэффициенты D и κ не зависят от температуры в рассматриваемой области температур.

Как следует из уравнения (4.16), концентрация активных атомных частиц, принятая равной нулю на поверхности кластера, увеличивается по мере удаления от кластера и стремится к равновесному значению c_0 вдали от него. Для нахождения пространственного распределения плотности активных атомов вблизи кластера при существенном нагревании этой области необходимо учесть температурную зависимость коэффициентов диффузии D , теплопроводности κ и вязкости η , причём далее мы рассматриваем эту аппроксимацию в области температур $T = 300 - 1000$ К. Значения рассматриваемых параметров представлены в табл. 6 и основаны на данных [92, 93].

В заключение этого раздела рассмотрим критерии применимости кинетического и диффузионного режимов для столкновения атомных частиц данного сорта с кластером. Как следует из формулы (4.13), кинетический режим столкновения атомных частиц с кластером справедлив при выполнении критерия

$$r_0 \ll \frac{4\pi D r_w^2}{k_0}, \quad (4.18)$$

где D — коэффициент диффузии атомных частиц в газе. Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален плотности атомов буферного газа, то при уменьшении давления газа размер кластеров, для которых реализуется кинетический режим, возрастает. В качестве примера рассмотрим прилипание атомов серебра к кластерам серебра в процессе роста кластеров в магнетронном разряде в аргоне [11] при давлении аргона 0,1 торр и температуре 1000 К. В этом случае параметры

формулы (4.18) равны: $r_w = 1,66$ Å согласно данным табл. 1, $k_0 = 3,8 \times 10^{-11}$ см³ с⁻¹ согласно данным табл. 3 и $D = 800$ см² с⁻¹ [94], так что кинетический режим реализуется для $r_0 \ll 1$ мкм. Тем самым кинетический режим роста металлических кластеров имеет место в магнетронном разряде, где размер образующихся кластеров $r_0 \ll 100$ нм [94].

5. Кинетика зарядки кластеров и малых частиц в ионизованном газе

5.1. Самосоогласованное поле кластера и ионизованного газа в кинетическом режиме с участием свободных ионов

Находящиеся в слабоионизованном газе заряженные частицы являются одной из основных компонент лабораторной пылевой плазмы [95–101]. При этом заряженная частица влияет на распределение электронов и ионов вблизи неё, а перераспределение электронов и ионов вблизи частицы создаёт самосоогласованное поле, определяемое как зарядом частицы, так и электронами и ионами окружающего её ионизованного газа. Более того, заряд частицы определяется токами электронов и ионов на поверхность частицы. Таким образом, как зарядка частицы, так и экранирование заряда вблизи частицы происходят в результате самосоогласованного действия поля частицы, а также электронов и ионов вблизи неё. Нахождение самосоогласованного поля частицы и ионизованного газа, в котором она находится, является нашей первоочередной задачей. Это позволит определить радиус действия поля частицы, что наряду с зарядом частицы является важным параметром при исследовании взаимодействия частицы с окружающим её ионизованным газом.

При этом существенно, что, сталкиваясь с поверхностью частицы, электроны и ионы прилипают к ней, так что последующая рекомбинация электронов и ионов происходит на поверхности частицы. Абсорбция электронов и ионов частицей влияет на экранирование поля частицы электронами и ионами ионизованного газа. Действительно, по этой причине экранирование поля частицы отличается от дебаевского [102, 103]. Точнее, дебаевское экранирование имеет место только вдали от частицы, а не в основной области поля частицы. Нашей целью является выяснение характера самосоогласованного поля частицы и ионизованного газа, а также экранирования поля частицы окружающим ионизованным газом; при этом мы отдельно анализируем кинетический и диффузионный режимы взаимодействия заряженной частицы с окружающим ионизованным газом.

Характер рекомбинации электронов и ионов на кластерах и малых частицах (далее мы будем называть частицы кластерами, поскольку и для кластера используется модель макроскопической частицы) в ионизованном газе отличается от характера столкновения кластеров с нейтральными атомными частицами в буферном газе. Действительно, прилипание электронов и ионов к кластеру приводит к зарядке кластера, поэтому возникает самосоогласованное поле кластера и ионизованного газа вблизи кластера, что, в свою очередь, влияет на распределение электронов и ионов в окрестности заряженного кластера. При этом кластер создаёт около себя электрическое поле, которое препятствует приближению

Таблица 6. Значения логарифмических производных по температуре для коэффициента самодиффузии атомов D в инертных газах, теплопроводности κ и вязкости η инертных газов в области температур 300–1000 К в соответствии с данными [92, 93]

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$-d \ln D / d \ln T$	1,73	1,69	1,70	1,78	1,76
$-d \ln \kappa / d \ln T$	0,71	0,70	0,75	0,80	0,86
$-d \ln \eta / d \ln T$	0,68	0,66	0,74	0,77	0,85

к нему электронов и тем самым выравнивает токи электронов и ионов на поверхность кластера. В результате этих процессов создаётся стационарное поле и стационарное распределение электронов и ионов в области действия поля кластера.

Кластер, заряженный отрицательно в силу более высокой мобильности электронов по сравнению с ионами, обрастает облаком ионов, так что радиус действия поля кластера l определяется находящимися в его поле ионами и значительно превышает радиус кластера r_0 . Удобно определить радиус действия поля кластера на основе соотношения

$$U(l) \sim T_i, \quad (5.1)$$

где $U(R)$ — потенциальная энергия электрона, находящегося в поле кластера и окружающего его ионизованного газа при расстоянии R от кластера, T_i — выраженная в энергетических единицах температура ионов. Кинетический режим взаимодействия заряженного кластера с окружающими его электронами и ионами отвечает критерию

$$\lambda_i \gg l, \quad (5.2)$$

где λ_i — длина свободного пробега ионов в буферном газе. При выполнении этого условия ион, попадающий в область сильного взаимодействия с самосогласованным полем кластера и ионизованного газа, проходит эту область без столкновений, что и соответствует кинетическому режиму взаимодействия кластера с ионизованным газом. Далее определим при этих условиях заряд кластера, а также распределение электронов и ионов вблизи него. Для простоты примем сначала, что все ионы, находящиеся вне зоны действия поля кластера, т.е. вдали от кластера, обладают энергией ε и характеризуются плотностью N_0 вдали от кластера, которая там совпадает с плотностью электронов в силу квазинейтральности плазмы. Имеем для ионов при заданных условиях [104]

$$dt = \frac{dR}{v_R} = \frac{dR}{v \sqrt{1 - \rho^2/R^2 - U(R)/\varepsilon}},$$

где dt — промежуток времени, в течение которого ион находится в интервале расстояний от кластера между R и $R + dR$, $v_R(R)$ — нормальная компонента скорости иона в направлении к кластеру на расстоянии R от него, v — скорость иона вдали от кластера, $\varepsilon = m_i v^2/2$ — кинетическая энергия иона вдали от кластера, m_i — масса иона, ρ — прицельный параметр движения иона относительно центра кластера.

Используя эргодическую теорему [105–107] и переходя от динамики отдельной частицы к статистической механике, связанной с распределением ансамбля частиц в пространстве [103, 108], имеем, что вероятность нахождения иона или электрона в заданной области пространства, dP_i , пропорциональна интервалу времени, в течение которого атомная частица находится в этой области пространства, $dP_i \sim dt$, а плотность ионов пропорциональна этой вероятности, $N_i(R) \sim dP_i$. Поэтому получим для плотности ионов в данной области пространства

$$N_i \sim \frac{\int \rho d\rho dP_i}{4\pi R^2 dR}.$$

Нормируя это соотношение в случае, когда взаимодействие иона с самосогласованным полем кластера отсут-

ствует, так что плотность ионов $N_i = N_0$, получим

$$N_i(R) = N_0 \int_0^{\rho(R)} \frac{\rho d\rho}{R^2 \sqrt{1 - \rho^2/R^2 - U(R)/\varepsilon}}, \quad (5.3)$$

причём в случае свободного движения ионов, $U(R) = 0$, прицельный параметр столкновения иона с кластером, для которого расстояние наименьшего сближения равно R , даётся соотношением $\rho(R) = R$.

Учитывая влияние самосогласованного поля на движение иона, разобьём траектории движения иона на две части. К первой группе отнесём столкновения иона с кластером, при которых ион захватывается кластером, что имеет место в случае $\rho \leq \rho_c$, где ρ_c — прицельный параметр столкновения, выше которого контакт иона с кластером невозможен. Прицельный параметр захвата иона самосогласованным полем кластера радиуса r_0 и ионизованного газа, где он находится, определяется соотношением [104]

$$\rho_c^2 = r_0^2 \left[1 - \frac{U(r_0)}{\varepsilon} \right].$$

Для второй группы траекторий столкновения иона с кластером, когда после столкновения ионы уходят на бесконечность, полная плотность ионов в поле частицы равна [109]

$$N_i(R) = \frac{N_0}{2} \left[\sqrt{1 - \frac{U(R)}{\varepsilon}} + \sqrt{1 - \frac{\rho_c^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\varepsilon}} \right]. \quad (5.4)$$

Усредним плотность ионов по максвелловскому распределению ионов вдали от кластера:

$$f(\varepsilon) = N_0 \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\sqrt{\pi} T_i^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_i}\right);$$

для плотности ионов в области действия самосогласованного поля кластера и ионизованного газа получим [109]

$$N_i(R) \approx N_0 \left[\sqrt{\frac{|U(R)|}{\pi T_i}} + \sqrt{\frac{|U(R)| - |U(r_0)| r_0^2/R^2}{\pi T_i}} \right]. \quad (5.5)$$

Считаем, что кластер имеет отрицательный заряд Z и около кластера $|Z| e^2/r_0 \gg T_i$, так что вблизи поверхности кластера

$$N_i(R) = N_0 \sqrt{\frac{|Z| e^2}{r_0 T_i}}, \quad R - r_0 \ll r_0,$$

т.е. плотность ионов в окрестности кластера значительно превышает плотность электронов, а также ионов вдали от кластера. Учитывая этот факт, найдём потенциал самосогласованного поля заряженного кластера и окружающего ионизованного газа, считая, что потенциал самосогласованного поля определяется свободными ионами и радиус действия самосогласованного поля значительно превышает радиус кластера, $l \gg r_0$. Тогда в основной области действия самосогласованного поля плотность ионов даётся первым слагаемым в формуле (5.5). Введём текущий заряд $z(R)$, равный сумме зарядов кластера и ионов, находящихся внутри сферы радиуса R . В области сильного экранирования поля кластера ионами согласно теореме Гаусса [110, 111] этот заряд

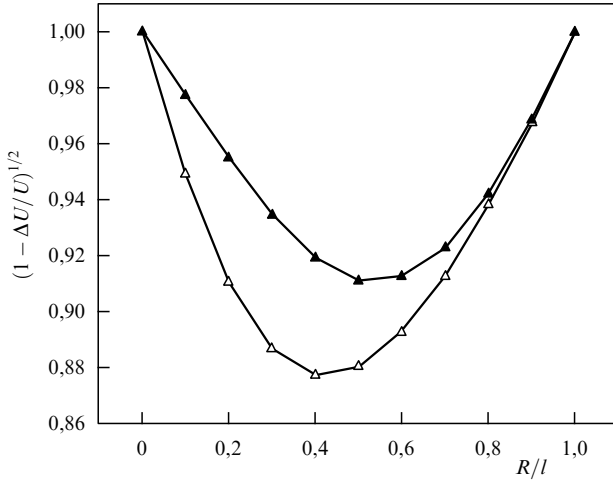


Рис. 3. Учёт поправки к потенциалу взаимодействия иона с самосогласованным полем ведёт к замене потенциала самосогласованного поля кластера и ионов $U(R) = z(R)e^2/R$ на величину $U(R) - \Delta U = \int_R^\infty ze^2 dR/R^2$. Тёмные треугольники отвечают случаю, когда экранирование поля кластера определяется свободными ионами, светлые треугольники относятся к экранированию поля кластера ионами на стационарных орбитах.

удовлетворяет уравнению

$$\frac{dz}{dR} = -4\pi R^2 N_0 \sqrt{\frac{|U(R)|}{T_i}},$$

причём $z(r_0) = |Z|$. Потенциал взаимодействия иона с кластером равен

$$U(R) = \int_R^\infty E(R) dR \approx \frac{z(R)e^2}{R}.$$

Следует отметить, что последнее упрощение приводит к некоторой ошибке, величина которой зависит от расстояния R от центра кластера; соответствующая зависимость приведена на рис. 3. При сделанном упрощении имеем следующее уравнение для текущего заряда $z(R)$, находящегося внутри сферы радиуса R :

$$\frac{dz}{dR} = -4\pi R^2 N_0 \sqrt{\frac{4ze^2}{\pi T_i R}},$$

и его решение имеет вид

$$z = |Z| \left[1 - \left(\frac{R}{l} \right)^{5/2} \right]^2, \quad (5.6)$$

$$l = \frac{0,66}{N_0^{2/5}} \left(\frac{|Z| T_i}{e^2} \right)^{1/5} = \frac{0,66 |Z|^{2/5}}{N_0^{2/5} R_0^{1/5}},$$

где параметр $R_0 = |Z|e^2/T_i$, причём $R_0 \gg r_0$.

Отметим, что рассмотренное экранирование поля кластера относится к области расстояний до кластера, где потенциал взаимодействия кластера с ионами и электронами значительно превышает их тепловую энергию. На границе самосогласованного поля в области расстояний до кластера, где потенциал взаимодействия кластера с ионами и электронами сравним с их тепловой энергией, экранирование носит дебаевский характер. При этом рассматриваемый кинетический режим взаимодействия ионов с самосогласованным полем кластера и

ионизованного газа требует выполнения критерия

$$N_a l \sigma^* \ll 1,$$

где σ^* — диффузионное сечение ион-атомного рассеяния, которое полагается не зависящим от скорости столкновения. В случае рассеяния атомного иона в собственном газе при не очень малых энергиях столкновения рассеяние иона на атоме определяется процессом резонансной перезарядки, так что сечение этого процесса значительно превышает сечение упругого рассеяния иона на атоме. Тогда ион и атом в процессе резонансной перезарядки движутся по прямолинейным траекториям, и диффузионное сечение рассеяния иона на атоме $\sigma^* = 2\sigma_{\text{res}}$ [112], где σ_{res} — сечение резонансной перезарядки иона на атоме. Соответственно критерий, обеспечивающий кинетический режим экранирования поля кластера, принимает вид

$$2N_a l \sigma_{\text{res}} \ll 1. \quad (5.7)$$

В частности, в случае аргона — буферного газа и атомного иона аргона как основного сорта ионов в газе при рассматриваемых условиях для энергии столкновения иона и атома 0,01 эВ имеем для сечения резонансной перезарядки $\sigma_{\text{res}} = 83 \text{ \AA}^2$ [59]. Тогда кинетический режим реализуется при давлении аргона $p \ll 0,1$ торр, если радиус частицы равен 1 мкм и температура ионов сравнима с комнатной.

Для нахождения заряда кластера при кинетическом режиме взаимодействия ионов с кластером используем тот факт, что потоки электронов и ионов на кластер формируются в области, где поле кластера не действует, следовательно, потоки электронов и ионов на поверхность кластера такие же, что и в отсутствие экранирования поля атомов. Имеем для скорости прилипания ионов к кластеру (мы считаем, что каждое касание электронов или ионов с кластером приводит к их прилипанию) [104]:

$$J_i = N_i \sqrt{\frac{8T_i}{\pi m_i}} \left(1 + \frac{|Z|e^2}{r_0 T_i} \right) \pi r_0^2, \quad (5.8)$$

где N_i — плотность ионов вдали от частицы, T_i — температура ионов. Подобным образом получаем для скорости прилипания электронов к отрицательно заряженному кластеру:

$$J_e = N_e \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \pi r_0^2 \exp\left(-\frac{|Z|e^2}{r_0 T_e}\right), \quad (5.9)$$

где, как и ранее, мы использовали сечение столкновения двух заряженных частиц [104]; N_e — плотность электронов вдали от кластера, T_e — температура электронов. Приравнявая токи ионов и электронов на поверхность кластера и считая плазму вдали от кластера квазинейтральной, $N_i = N_e = N_0$, получим следующее уравнение для приведённого заряда частицы $x = |Z|e^2/(r_0 T_e)$:

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{T_e m_i}{T_i m_e} - \ln \left(1 + x \frac{T_e}{T_i} \right). \quad (5.10)$$

При обычных условиях, $x T_e \gg T_i$, это ведёт к уравнению для приведённого заряда кластера [113]

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{T_i m_i}{x^2 T_e m_e}. \quad (5.11)$$

В частности, в рассматриваемом примере газоразрядной аргонной плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ и $T_i = 400$ К имеем $x = 2,86$ или $|Z|/r_0 = 2,0$ нм⁻¹. Отметим, что данное рассмотрение справедливо при больших зарядах кластера, $|Z| \gg 1$, так что прилипание отдельного электрона или иона к кластеру не изменяет его поля. В частности, для нашего примера газоразрядной аргонной плазмы это соответствует критерию $r_0 \gg 0,5$ нм.

Наряду с зарядом частицы важным параметром, характеризующим поведение частицы в ионизованном газе, является радиус действия l её поля, определяемый в данном случае формулой (5.6). В частности, для газоразрядной аргонной плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ и $T_i = 400$ К и радиусом частицы $r_0 = 1$ мкм имеем $|Z| = 2000$, и при плотности электронов и ионов вдали от частицы $N_0 = 10^9$ и 10^{10} см⁻³ соответственно радиус действия поля частицы согласно формуле (5.6) составляет 90 и 36 мкм, что существенно превышает радиус частицы.

5.2. Самосогласованное поле кластера и ионизованного газа в кинетическом режиме с участием захваченных ионов

Наряду со свободными ионами важную роль в экранировании поля кластера могут играть ионы, захваченные на конечные орбиты (trapped ions) [114]. Хотя вероятность захвата иона на конечную орбиту в результате резонансной перезарядки иона на атоме в области сильного взаимодействия иона с кластером мала, большее время жизни захваченного иона компенсирует эту малость, так что при низкой плотности электронов и ионов в буферном газе именно захваченные ионы могут определять экранирование поля кластера ионизованным газом. Сами траектории захваченных ионов разные для движения иона в чисто кулоновском и экранированном кулоновском полях [104, 115], что демонстрируется на рис. 4 и 5.

Роль захваченных ионов в экранировании заряда кластера исследовалась во многих работах, в частности, в [96, 116–124]. Представляя простую и практическую версию [109] для этого процесса, используем тот факт, что сечение резонансной перезарядки σ_{res} не зависит от скорости столкновения и существенно превышает сечение упругого столкновения при тепловых энергиях столкновения, так что участвующие в резонансной перезарядке ион и атом движутся по прямолинейным траекториям [125, 126] (эстафетный характер переноса заряда). Это определяет параметры процесса захвата иона на замкнутую траекторию, как показано на рис. 6. В соответствии с характером траекторий ионов найдём

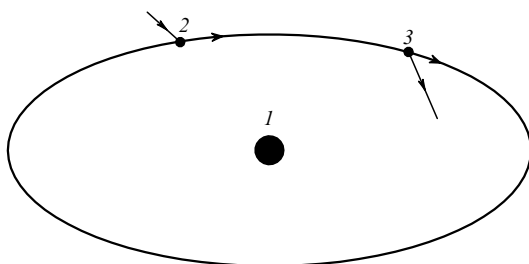


Рис. 4. Траектория движения иона, захваченного на замкнутую орбиту, в поле кулоновского центра.

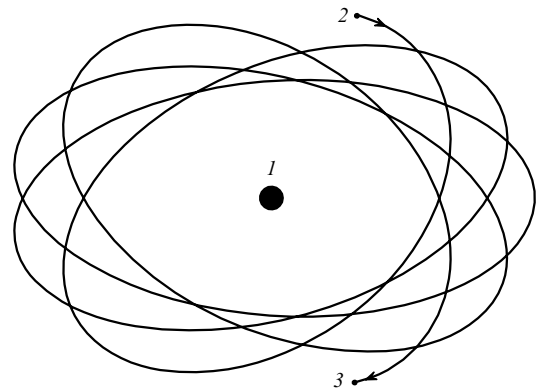


Рис. 5. Траектория движения иона, захваченного на замкнутую орбиту, в экранированном кулоновском поле заряженного центра.

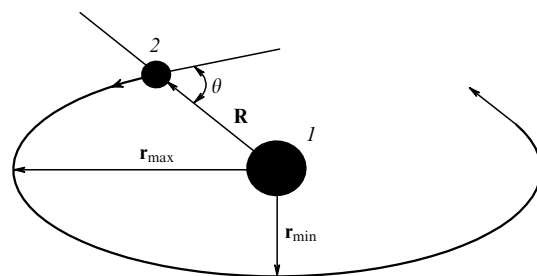


Рис. 6. Параметры захваченного иона, образованного в результате резонансной перезарядки в области сильного взаимодействия иона и кластера: r_{min} — минимальное расстояние от кластера для траектории иона, r_{max} — максимальное расстояние от кластера, R — координата точки, где произошла резонансная перезарядка иона на атоме, θ — угол между направлением движения иона после резонансной перезарядки и вектором R , соединяющим ион с центром кластера.

параметры экранирования заряда кластера в двух предельных случаях, когда они определяются либо свободными, либо захваченными ионами. Близость результатов для этих предельных случаев оправдывает такой упрощённый алгоритм вычисления.

Для захвата иона в поле кластера используем критерий

$$R_0 = \frac{|Z|e^2}{T_i} \gg r_0. \quad (5.12)$$

Захваченный ион может стать свободным, если он находится вблизи границы действия самосогласованного поля кластера и окружающего его ионизованного газа, $R \approx l$, тогда как ионы могут двигаться вдоль замкнутых траекторий, если они захвачены на расстоянии от центра кластера $R > \sqrt{r_0 R_0}$. Поэтому захваченные ионы могут влиять на экранирование поля кластера при условии

$$l > \sqrt{r_0 R_0}. \quad (5.13)$$

В этом случае последующая рекомбинация захваченных ионов на атомах буферного газа приводит к переходу иона на более близкие к кластеру орбиты. Если расстояние иона до кластера становится меньше $\sqrt{r_0 R_0}$, то очередная перезарядка приводит к падению иона на кластер. Тем самым при выполнении критерия (5.13) кинетика захваченного иона состоит в серии последова-

тельных переходов на более близкие к кластеру конечные орбиты иона i , в итоге, в падении иона на поверхность кластера. Поскольку требуется большое число актов резонансной перезарядки иона на атомах буферного газа до захвата его кластером, плотность ионов на замкнутых орбитах может стать достаточно большой и превысит плотность свободных ионов в пределе низкой плотности плазмы. Поэтому в этом пределе экранирование заряда кластера осуществляется в основном связанными ионами, находящимися на конечных орбитах.

При анализе кинетики захваченных ионов мы используем механизм резонансной перезарядки при столкновении атомного иона с собственным атомом при низких скоростях столкновения по сравнению со скоростью электрона на атомной орбите. В этом случае перезарядка происходит в соответствии с эффектом Сена, так что ион и атом движутся по своим прямолинейным траекториям, однако ионом становится бывший атом [125, 127]. Тогда ион получает энергию ε и направление движения бывшего атома, и из законов сохранения энергии и момента [104] следует, что захват иона на конечную орбиту, не касающуюся кластера (т.е. расстояние наименьшего сближения иона с кластером r_{\min} превышает радиус кластера r_0), определяется соотношением [109]

$$\frac{R^2}{r_0^2} \leq 1 + \frac{U(R) - U(r_0)}{\varepsilon}. \quad (5.14)$$

Здесь R — расстояние между ионом и кластером в точке захвата, ε — начальная энергия образующегося иона, которая является энергией налетающего атома, $U(R)$ — потенциальная энергия иона в экранированном поле кластера. Далее рассмотрим область расстояний до кластера

$$|U(r_0)| \gg |U(R)| \gg \varepsilon. \quad (5.15)$$

При этих условиях захваченный ион не может уйти на бесконечность и захватывается на конечную орбиту. При этом вероятности перехода на конечную орбиту первоначально свободного иона, $P_{\text{tr}}(R, \varepsilon)$, или перехода на другую конечную орбиту первоначально связанного иона, $p_{\text{tr}}(R, \varepsilon)$, если процесс резонансной перезарядки происходит при расстоянии R от кластера при энергии налетающего иона ε , равны

$$P_{\text{tr}}(R, \varepsilon) = p_{\text{tr}}(R, \varepsilon) = \int_0^{\cos \theta_0} d \cos \theta = \cos \theta_0 = \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}}, \quad R \geq \sqrt{r_0 R_0} \quad (5.16)$$

в соответствии с параметрами процесса, приведёнными на рис. 6. Учитывая, что на границе области взаимодействия захватываемый ион может уйти из поля действия кластера и стать свободным, используем простую модель для захвата иона:

$$P_{\text{tr}}(R, \varepsilon) = \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}} \left(1 - \frac{R}{l}\right), \quad l > \sqrt{r_0 R_0}. \quad (5.17)$$

Найдём связь между плотностью свободных ионов N_i и связанных (т.е. находящихся на конечной орбите) ионов N_{tr} на основании уравнения баланса

$$N_a \sigma_{\text{res}} N_i P_{\text{tr}} v_i = N_a \sigma_{\text{res}} N_{\text{tr}} v_{\text{tr}} (1 - p_{\text{tr}}). \quad (5.18)$$

Здесь v_i — относительная скорость свободного иона и атома, участвующих в процессе резонансной перезарядки, v_{tr} — та же величина для иона, находящегося на конечной орбите, P_{tr} — вероятность образования связанного иона в результате резонансной перезарядки свободного иона на атоме, p_{tr} — та же величина для связанного иона. При расстоянии R от кластера имеем $|U(R)| \gg \varepsilon$, так что скорость иона на расстоянии R от кластера $v_i = \sqrt{2|U(R)|/m_i}$. Согласно теореме вириала [128] средняя величина кинетической энергии связанного иона, находящегося в кулоновском поле кластера, равна $|U(R)|/2$, так что средняя скорость связанного иона составляет $v_{\text{tr}} = \sqrt{2|U(R)|/m_i}$ и $v_i/v_{\text{tr}} = \sqrt{2}$. Поскольку $P_{\text{tr}} = p_{\text{tr}}$, т.е. вероятности перехода на конечную орбиту для свободного и связанного ионов одинаковы, получим на основании уравнения баланса (5.18) следующую связь между плотностью связанных и свободных ионов:

$$N_{\text{tr}}(R) = N_i(R) \frac{R^2 \sqrt{2}}{r_0 R_0} \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}}\right) \times \left(1 - \frac{R}{l}\right), \quad l \gg R \geq \sqrt{r_0 R_0}, \quad (5.19)$$

причём последний множитель учитывает, что ионы на конечных орбитах могут находиться только в области действия поля заряженного кластера $R < l$. Таким образом, при низкой плотности электронов и ионов ионизованного газа, окружающего кластер, экранирование заряда кластера в поле действия кластера происходит за счёт связанных ионов, захваченных на конечные орбиты, тогда как при высокой плотности плазмы экранирование обусловлено свободными электронами.

При нахождении параметров экранирования заряда кластера мы используем простой алгоритм, так что в первой версии свободные ионы доминируют при образовании поля, экранирующего заряд кластера, а во второй версии самосогласованное поле заряженного кластера и окружающего его ионизованного газа создаётся главным образом захваченными ионами. Оказывается, что для двух этих версий параметры экранирования близки при такой плотности плазмы, когда вклады свободных и захваченных ионов в параметры экранирования одного порядка величины. Далее мы продемонстрируем удобство такого алгоритма.

В случае, когда свободные ионы доминируют в экранировании поля кластера, представленный в упрощённой форме потенциал самосогласованного поля кластера и ионизованного газа составляет

$$U(R) = \frac{z(R) e^2}{R},$$

так что плотности свободных и захваченных ионов в области действия поля кластера в соответствии с формулами (5.5), (5.6) и (5.19) равны

$$N_i(R) = N_0 \sqrt{1 + \frac{4R_0}{\pi R} \left[1 - \left(\frac{R}{l}\right)^{5/2}\right]^2}, \quad N_{\text{tr}}(R) = N_i(R) \frac{2R^2 \sqrt{2}}{r_0 R_0} \Phi(R) \left(1 - \frac{R}{l}\right), \quad (5.20)$$

$$\Phi(R) = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{r_0 R_0}{R^2}}\right).$$

В другом предельном случае, когда захваченные ионы доминируют, мы, как и ранее, решаем уравнение для текущего заряда внутри сферы радиуса R :

$$\frac{dz}{dR} = -4\pi R^2 N_i(R),$$

с граничным условием $z(r_0) = |Z|$, однако в качестве плотности ионов $N_i(R)$ мы используем плотность захваченных ионов. В результате решения этого уравнения получим

$$z = |Z| \left[1 - \left(\frac{R}{l} \right)^{9/2} \right]^2, \quad l = 1,05 \left(\frac{|Z| r_0 \sqrt{R_0}}{N_0 \Phi(9/11)} \right)^{2/9}. \quad (5.21)$$

Отсюда имеем для плотности свободных и захваченных ионов для второй версии, когда захваченные ионы доминируют:

$$N_i(R) = N_0 \sqrt{1 + \frac{4R_0}{\pi R} \left[1 - \left(\frac{R}{l} \right)^{9/2} \right]^2}, \quad (5.22)$$

$$N_{tr}(R) = N_i(R) \frac{2R^2 \sqrt{2}}{r_0 R_0} \Phi(R) \left(1 - \frac{R}{l} \right).$$

На основе полученных выражений для плотностей свободных и захваченных ионов найдём параметры экранирования заряда кластера, находящегося в ионизованном газе, для двух рассматриваемых версий. Определим заряд экранирования за счёт свободных, Q_i , и связанных, Q_{tr} , ионов согласно соотношениям

$$Q_i = \int_{r_0}^l 4\pi N_i(R) R^2 dR, \quad Q_{tr} = \int_{\sqrt{r_0 R_0}}^l 4\pi N_i(R) R^2 dR, \quad (5.23)$$

причём согласно определению радиуса действия поля кластера l имеем

$$Q = Q_i + Q_{tr} = |Z|. \quad (5.24)$$

Определим одновременно часть экранирующего заряда ξ , который создаётся захваченными ионами, как

$$\xi = \frac{Q_{tr}}{Q_i + Q_{tr}}. \quad (5.25)$$

На рисунке 7 представлена зависимость части экранирующего заряда ξ за счёт захваченных ионов от приведённой плотности плазмы в соответствии с формулой (5.25). Плотность ионов в окрестности заряженного кластера определяется по формулам (5.20) и (5.22) в соответствии с двумя рассматриваемыми версиями. Как видно, обе версии дают близкие результаты. В частности, для рассматриваемой в качестве примера аргоновой плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К при приведённой плотности плазмы $N_0 r_0^2 = 100$ см⁻¹ вклад захваченных ионов в экранирование заряда кластера $\xi = 0,53$ и $0,50$, если мы воспользуемся формулами (5.20) и (5.22) соответственно для плотности ионов в случаях, когда в экранировании заряда кластера доминируют свободные или связанные ионы.

Рисунок 8 иллюстрирует зависимость приведённого радиуса действия поля заряженного кластера в ионизованном газе, определяемую формулой (5.24), от приве-

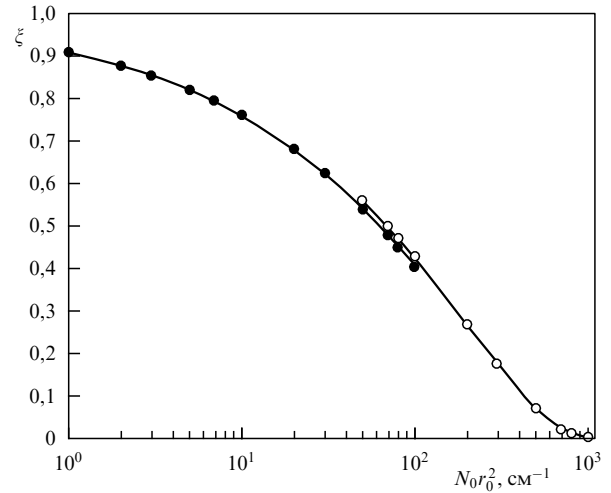


Рис. 7. Вклад захваченных ионов в экранирование заряда кластера, находящегося в ионизованном газе, как функция приведённой плотности заряженных частиц в ионизованном газе в соответствии с формулой (5.25). Используются параметры аргоновой плазмы $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К, светлые кружки отвечают версии, когда в экранировании заряда кластера доминируют свободные ионы, тёмные кружки отвечают другой версии, с главной ролью захваченных ионов.

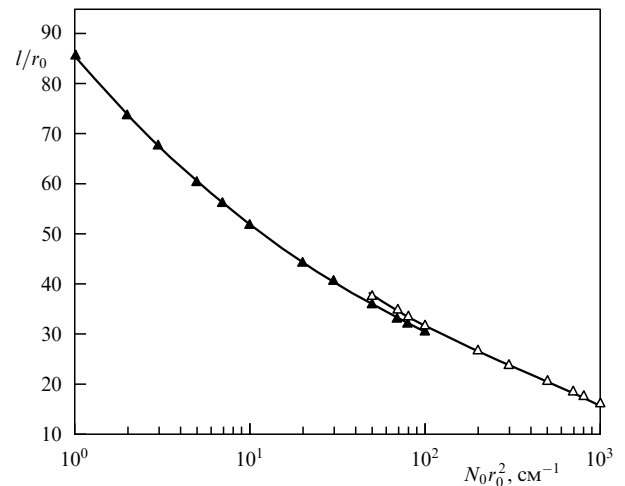


Рис. 8. Приведённый радиус действия поля заряженного кластера в ионизованном газе в соответствии с формулой (5.24) как функция приведённой плотности плазмы при параметрах аргоновой плазмы $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К. Светлые кружки отвечают версии, когда в экранировании заряда кластера доминируют свободные ионы и плотность ионов определяется формулами (5.20), тёмные кружки отвечают другой версии, с доминированием захваченных ионов, так что плотность ионов определяется формулами (5.22).

дённой плотности плазмы в соответствии с двумя рассматриваемыми версиями, где плотность ионов определяется формулами (5.22) и (5.23). Согласно формулам (5.6) и (5.21) радиус действия поля кластера для первой версии, l_{free} , когда доминируют свободные ионы, и во второй версии, l_{trap} , когда доминируют захваченные ионы, даётся формулами

$$\frac{l_{free}}{r_0} = \frac{A}{(N_0 r_0^2)^{2/5}}, \quad \frac{l_{trap}}{r_0} = \frac{B}{(N_0 r_0^2)^{2/9}}, \quad A = 0,66 \frac{(|Z|/r_0)^{2/5}}{(R_0/r_0)^{1/5}},$$

$$B = \frac{1,05}{\Phi} \left(\frac{|Z|}{r_0} \right)^{2/9} \left(\frac{R_0}{r_0} \right)^{1/9}, \quad (5.26)$$

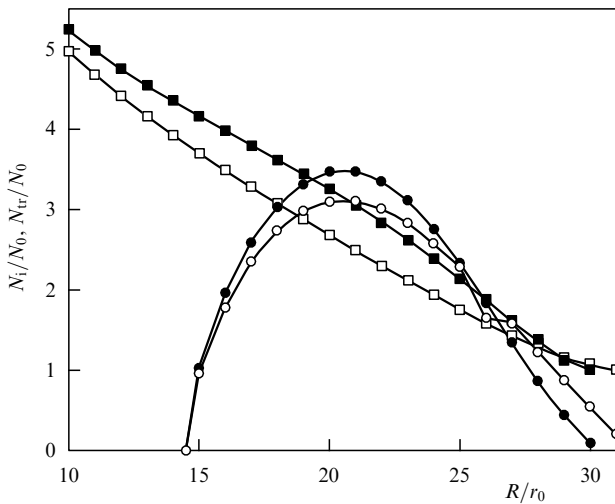


Рис. 9. Плотность свободных (квадраты) и захваченных (кружки) ионов в самосогласованном поле кластера и окружающего его ионизованного газа для аргоновой плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К при приведённой плотности электронов и ионов ионизованного газа $N_0 r_0^2 = 100$ см $^{-1}$. Тёмные кружки соответствуют формулам (5.6), светлые кружки — формулам (5.21).

где параметры A и B не зависят от радиуса кластера r_0 . Рассматриваемые версии дают близкие результаты. В частности, для аргоновой плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К при приведённой плотности плазмы $N_0 r_0^2 = 100$ см $^{-1}$ приведённый радиус действия поля кластера l/r_0 составляет 28 и 29 согласно первой и второй версии соответственно.

Отметим, что приведённые выше результаты зависят от величины $N_0 r_0^2$ (N_0 — плотность окружающей кластер плазмы, r_0 — радиус кластера). Одинаковый вклад свободных и захваченных ионов в экранирование заряда кластера имеет место при $N_0 r_0^2 = 100$ см $^{-1}$, тогда как ξ обращается в нуль при приведённой плотности плазмы $N_0 r_0^2 \approx 10^3$ см $^{-1}$ для рассматриваемого примера аргоновой плазмы (см. рис. 7). Рисунок 9 содержит зависимости от приведённого расстояния от кластера для плотности свободных и захваченных ионов при использовании двух рассматриваемых версий для приведённой плотности окружающей плазмы $N_0 r_0^2 = 100$ см $^{-1}$, при которой вклады свободных и захваченных ионов в экранирование поля кластера сравнимы между собой.

Таким образом, при зарядке кластера в разреженном ионизованном газе, когда радиус действия поля кластера значительно меньше длины свободного пробега ионов, заряд кластера слабо зависит от характера экранирования поля. Это обусловлено тем, что поток ионов на кластер определяется приходом ионов из области пространства, на которую не действует поле кластера, т.е. это поле не влияет на поток ионов на поверхность кластера. Далее, поскольку экранирование заряда кластера происходит в основном на больших расстояниях от него по сравнению с радиусом кластера, то потенциал кластера — кулоновский, поэтому поток электронов на поверхность кластера также не зависит от характера экранирования. Тем самым мы имеем простое уравнение (5.11) для заряда кластера. Однако сам характер экранирования заряда кластера ионами усложняется, поскольку определяется как свободными, так и захваченными ионами.

Мы нашли простой алгоритм решения этой задачи, так как в области значений параметра $N_0 r_0^2$, где вклады свободных и захваченных ионов в экранирование заряда кластера сравнимы, две версии, учитывающие только свободные или захваченные ионы, дают близкие результаты для параметров экранирования. Это позволяет, в частности, воспользоваться одной из формул (5.26) для радиуса действия поля заряженного кластера или той из формул (5.26), которая отвечает только свободным или захваченным ионам, когда они дают основной вклад в экранирование поля кластера. Тем самым мы имеем простой алгоритм для определения радиуса действия заряженного кластера.

Отметим, что радиус действия поля заряженного кластера позволяет проанализировать и другие аспекты взаимодействия заряженного кластера с окружающей плазмой. Например, это позволяет простым образом вычислить силу трения (drag force) [101] для ионов, движущихся в пылевой плазме. Действительно, ион рассеивается, когда он проникает в область действия поля частицы, так что диффузионное сечение рассеяния иона в поле частицы равно примерно πl^2 . Вклад в силу трения благодаря рассеянию ионов в поле кластеров составляет примерно $N_p \pi l^2 / N_a \sigma^*$, где N_p — плотность кластеров, N_a — плотность атомов газа, σ^* — диффузионное сечение рассеяния ионов на атомах газа.

5.3. Зарядка кластера в ионизованном газе при неравновесных условиях

При анализе процесса зарядки кластера в разреженном ионизованном газе мы считали, что прилипание ионов и электронов к поверхности кластера не даёт вклада в рекомбинацию электронов и ионов в плазме, т.е. имеется интенсивный источник генерации и уничтожения заряженных частиц в плазме, а присутствие в плазме кластеров не нарушает этого равновесия. Поэтому на больших расстояниях от кластера по сравнению с радиусом действия его поля l мы считали, что плотность электронов и ионов стремится к равновесному значению N_0 , определяемому внешним источником. Это условие более или менее выполняется в лабораторной плазме и нарушается в космической плазме. Далее мы проанализируем отдельные аспекты взаимодействия малых частиц с плазмой в пределе малой плотности плазмы.

Вначале, основываясь на полученных ранее формулах, определим предел слабого экранирования заряда кластера ионами, когда плазма не экранирует поле кластера и оно почти кулоновское, т.е. $l = R_0$, и формула (5.19) даёт для плотности захваченных ионов:

$$N_{tr}(R) = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{N_0 R^{3/2}}{r_0 \sqrt{R_0}} \left(1 - \frac{R}{R_0}\right), \quad R_0 \geq R \gg \sqrt{R_0 r_0}. \quad (5.27)$$

Согласно (5.27) максимальная плотность захваченных ионов достигается на расстоянии $R_{max} = 0,6 R_0$ от кластера и составляет

$$N_{tr}(R) = 0,59 N_0 \frac{R_0}{r_0}.$$

Как видно, эта величина значительно превышает плотность электронов и ионов N_0 вдали от кластера.

Далее получим критерий слабости для экранирования заряда кластера окружающим ионизованным газом. Из

формулы (5.27) следует, что заряд ионов Q_{tr} в сфере радиуса R_0 равен

$$Q_{\text{tr}}(R_0) = \frac{4\pi\sqrt{2}R_0^4 N_0 e}{r_0} \approx 0,86 \frac{N_0 R_0^4}{r_0}.$$

Отсюда следует, что критерий слабости экранирования заряда кластера $Q_{\text{tr}} \ll |Z|e$ имеет вид

$$N_0 R_0^3 \ll \frac{T_i r_0}{e^2}. \quad (5.28)$$

В частности, для рассматриваемого нами примера аргонной плазмы с параметрами $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К для радиуса кластера $r_0 = 1$ мкм имеем $R_0 \approx 210$ нм, так что критерий (5.28) даёт в этом случае $N_0 \ll 3 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$, что говорит о важности экранирования поля кластера при лабораторных условиях.

Отметим, что представленное рассмотрение подходит для неравновесной плазмы, $T_e \gg T_i$. Действительно, захваченные ионы на конечных орбитах образуются в области расстояний от кластера $\sqrt{r_0}R_0 \leq R \leq R_0$, так что с нижней границы они захватываются кластером, а при уходе с верхней границы они становятся свободными. Приведённые выше формулы работают тем лучше, чем сильнее разнесены эти границы. Для равновесной аргонной плазмы, $T_e = T_i$, отношение расстояний от кластера для этих границ составляет $\sqrt{R_0/r_0} \approx \sqrt{\ln(m_i/m_e)} \approx 3,3$ в пределе низкой плотности окружающей плазмы, тогда как для рассматриваемого примера неравновесной аргонной плазмы с $T_e = 1$ эВ, $T_i = 400$ К это отношение составляет

$$\sqrt{\frac{R_0}{r_0}} = \sqrt{\frac{|Z|e^2}{T_i r_0}} \approx \sqrt{\frac{T_e}{T_i} \ln\left(\frac{m_i}{m_e}\right)} = 18$$

в пределе низкой плотности окружающей плазмы.

Представленные результаты правильно описывают область расстояний от кластера, не очень близких к границе действия самосогласованного поля кластера и ионизованного газа. В этой области пространства экранирование поля кластера определяется как свободными ионами, так и ионами, захваченными на конечные орбиты. На границе области действия самосогласованного поля, где $|U(R)| \sim T_e$, определённый вклад в экранирование поля кластера вносят электроны. Поскольку процессы ионизации и рекомбинации в этой области не дают вклада в ионизационный баланс, экранирование поля кластера носит дебаевский характер.

Согласно полученному в разделе 5.2 результату, чем более разрежен буферный газ, тем больше заряд микронной частицы при заданном её размере и тем больший вклад в ионную шубу, экранирующую этот заряд, дают захваченные ионы. Такие условия выполняются в астрофизической плазме, содержащей пылевые частицы, в частности, в пылевой плазме Солнечной системы [96, 101, 129], которую мы кратко рассмотрим далее. Основу пылевой плазмы Солнечной системы составляет солнечный ветер [130–132] — поток плазмы солнечной короны, состоящей из электронов и протонов, в окружающее пространство. Взаимодействие солнечного ветра с пылью хвостов комет или с пылью колец Сатурна, Юпитера и Урана ведёт к образованию соответствующей пылевой плазмы, а взаимодействие этой плазмы с окружающими её магнитными полями создаёт специфические структуры пылевой плазмы, в частности, кольца

Сатурна, Юпитера и Урана. Плотность электронов и ионов солнечного ветра на уровне Земли составляет примерно 7 см^{-3} , электронная температура примерно 2×10^5 К, температура протонов 5×10^4 К, а скорость потока плазмы $4 \times 10^7 \text{ см с}^{-1}$.

В частности, Е- и F-кольца Сатурна содержат частицы льда размером от 0,5 до 10 мкм [133, 134], а характерное значение плотности частиц льда составляет 30 см^{-3} [133]. Источниками пылевых частиц являются спутники Энцелад (Enceladus) для Е-кольца Сатурна [135–137], а также Прометей и Пандора для F-кольца [138]. Одновременные измерения в рамках проекта Кассини (Cassini) дают вышеуказанные значения для параметров пылевых частиц [139, 140] и параметров плазмы [141, 142] для Е-кольца. Отметим, что в ранее рассмотренной проблеме взаимодействия малых частиц с окружающей плазмой мы считали, что вдали от каждой частицы плотность электронов и ионов определяется внешними условиями, на которые не влияет присутствие частиц. Это не выполняется для астрофизической пылевой плазмы Солнечной системы, где плотность плазмы между частицами не соответствует их плотности в солнечном ветре и для Е-кольца Сатурна составляет $N_0 = 30–100 \text{ см}^{-3}$, что превышает плотность плазмы солнечного ветра на уровне Сатурна. Электронная температура составляет 10–100 эВ [143], причём основными сортами ионов являются OH^+ и H_2O^+ с температурой порядка 10^3 К.

Используем ранее полученные результаты для пылевой плазмы Е-кольца Сатурна. Для значений параметров $r_0 = 1$ мкм, $T_e = 30$ эВ и $T_i = 10^3$ К получим, используя формулу (5.11), заряд частицы $|Z| = 2 \times 10^5$ и согласно формуле (5.12) параметр $R_0 \approx 0,3$ см. Эта величина сравнима с расстоянием между ближайшими частицами, поскольку их плотность $N_p = 30 \text{ см}^{-3}$ [133], а также с размером ионной шубы l , окружающей частицу, поскольку $l \sim R_0$. Однако значения этих параметров находятся в противоречии с наблюдаемыми данными. Действительно, при заданной плотности частиц и при полученном значении заряда частицы плотность захваченных ионов $N_i \sim 10^6 \text{ см}^{-3}$, что гораздо выше наблюдаемого значения ($N_0 \approx 10^2 \text{ см}^{-3}$). Тем не менее эта величина значительно превышает плотность плазмы в солнечном ветре, $\sim 0,1 \text{ см}^{-3}$, однако поток плазмы солнечного ветра не в состоянии обеспечить равновесие с пылевой плазмой, так что плотность пылевой плазмы значительно ниже, чем при равновесных условиях. Действительно, если использовать наблюдаемые параметры колец Сатурна, получим, что соответствующая пылевая плазма состоит из отрицательно заряженных пылевых частиц, положительных ионов, захваченных на стационарные орбиты, и не заторможенного окончательно потока плазмы солнечного ветра. При этом средний заряд на частице $Z = -3$, так что размер поля отдельной частицы сравним с её размером и значительно меньше характерного расстояния между отдельными частицами.

Можно взглянуть на эту проблему с других позиций: в результате смешивания солнечного ветра с пылью образуется пылевая плазма, причём плотность электронов и ионов в пылевой плазме значительно выше, чем у её источника — солнечного ветра. Это происходит из-за захвата ионов заряженными пылевыми частицами, что останавливает поток плазмы, увеличивая тем самым плотность заряженных частиц. То же самое происходит



Рис. 10. В результате взаимодействия с солнечным ветром хвост кометы, содержащей ионы и пылевые частицы, отделяется от ядра кометы в сторону от Солнца и за счёт взаимодействия с магнитным полем сохраняет связь с ядром кометы в процессе её эволюции [144].

и в плазме кометы [145, 146], где пылевая плазма образуется в хвосте кометы в результате взаимодействия солнечного ветра с пылью кометы (рис. 10 [144]), причём магнитное поле является важным элементом этого взаимодействия [147]. Плотность плазмы хвоста кометы, которая находится на уровне Земли, составляет $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-3}$ [148, 149], что значительно превышает плотность плазмы в солнечном ветре, тогда как температура электронов в плазме кометы, $T_e \sim 10^4 \text{ К}$ [149–151], соответствует температуре электронов солнечного ветра. Повышенная плотность плазмы кометы связана с захватом ионов заряженными пылевыми частицами и большим временем жизни захваченных ионов.

Таким образом, особенность поведения заряженной пылевой частицы в астрофизической плазме состоит в низкой плотности окружающего газа, что могло бы привести к большому размеру ионной шубы вокруг частицы, состоящей из ионов, захваченных частицей. Однако из-за низкого потока электронов и ионов на частицу, что следует из низкой плотности электронов и ионов, астрофизическая пылевая плазма далека от насыщения, и плотность в ней электронов и ионов значительно ниже, чем допускает равновесный заряд пылевых частиц и их плотность.

5.4. Диффузионный режим зарядки кластеров и малых частиц в ионизованном газе

Рассмотрим прилипание электронов и ионов к находящемуся в плотном буферном газе кластеру, когда выполняется критерий

$$r_0 \gg \lambda \tag{5.29}$$

и скорость прилипания ограничивается процессами перемещения электронов и ионов в пространстве. Тогда зарядка кластера, находящегося в ионизованном буферном газе, происходит в результате диффузии и дрейфа электронов и ионов в поле заряженного кластера, так что число ионов $J_+(R)$, пересекающих в единицу времени сферу радиуса R , равно

$$J_+ = 4\pi R^2 \left(-D_+ \frac{dN_+}{dR} + K_+ EN_+ \right). \tag{5.30}$$

Здесь $N_+(R)$ — плотность ионов, D_+ , K_+ — коэффициент диффузии и подвижность ионов, движущихся в само-

согласованном поле кластера и окружающего его ионизованного газа, которое характеризуется напряжённостью $E(R)$. Далее рассмотрим зарядку кластера в плотном ионизованном газе в рамках теории Фукса [152], где предполагается, что создаваемое ионизованным газом поле вблизи кластера относительно невелико, что соответствует критерию

$$r_D \gg r_0. \tag{5.31}$$

Здесь r_D — радиус Дебая–Хюккеля для ионизованного газа [102]. Тогда, считая заряд кластера отрицательным и равным $-|Z|e$, т.е. выражая его в единицах заряда электрона, получим для электрического поля кластера $E(R) = Ze/R^2$. Важным элементом теории Фукса является отсутствие процессов ионизации и рекомбинации в объёме вблизи кластера. Тогда соотношение (5.30) можно рассматривать как уравнение для плотности ионов вблизи кластера, поскольку в этом случае ток ионов $J_+(R)$ не зависит от радиуса сферы R , через которую он протекает. Связывая коэффициент диффузии ионов D_+ и подвижность ионов K_+ в буферном газе в слабом электрическом поле посредством соотношения Эйнштейна [81, 82] в соответствии с формулой (3.15), имеем

$$K_+ = \frac{eD_+}{T},$$

где T — температура ионов, и уравнение (5.30) принимает вид

$$J_+ = -4\pi R^2 D_+ e \left(\frac{dN_+}{dR} - \frac{Ze^2 N_+}{TR^2} \right).$$

Решая это уравнение с граничным условием $N_+(r_0) = 0$, получим для плотности ионов

$$\begin{aligned} N_+(R) &= \frac{J_+}{4\pi D_+} \int_{r_0}^R \frac{dR'}{(R')^2} \exp\left(\frac{Ze^2}{TR'} - \frac{Ze^2}{TR}\right) = \\ &= \frac{J_+ T}{4\pi D_+ Ze^2} \left[\exp\left(\frac{Ze^2}{Tr_0} - \frac{Ze^2}{TR}\right) - 1 \right]. \end{aligned}$$

Используя граничное условие $N_+(\infty) = N_0$ вдали от кластера, получим формулу Фукса [152] для скорости прилипания ионов к поверхности кластера

$$J_+ = \frac{4\pi D_+ N_0 Ze^2}{T \{ \exp [Ze^2 / (Tr_0)] - 1 \}}. \tag{5.32}$$

В предельном случае нейтрального кластера, $Z \rightarrow 0$, формула Фукса (5.32) преобразуется в формулу Смолуховского (2.8) [74] для скорости прилипания J_0 ионов или атомов к нейтральному кластеру радиуса r_0 :

$$J_0 = 4\pi D_+ N_0 r_0. \tag{5.33}$$

Формула Фукса (5.32) может быть использована как для ионов, так и для электронов путём замены $Z \rightarrow -Z$. В предельном случае, когда заряды кластера и прилипающего к нему иона или электрона противоположны и $Ze^2 / (r_0 T) \gg 1$, формула Фукса переходит в формулу Ланжевена [153]

$$J_- = \frac{4\pi Ze^2 N_0 D_-}{T} = 4\pi Ze K_- N_0, \tag{5.34}$$

где мы считаем заряд кластера положительным, так что к нему прилипает электрон или отрицательно заряженный ион.

Таким образом, мы имеем выражения для скорости прилипания электронов и ионов к кластеру. Приравнявая эти величины, получим для заряда кластера

$$Z = \frac{r_0 T}{e^2} \ln \frac{K_+}{K_-}. \quad (5.35)$$

Поскольку подвижность электронов выше, чем ионов, кластер заряжен отрицательно.

Полученные выражения для одинаковых температур электронов (T_e) и ионов (T_i) могут быть обобщены на случай разных температур, и формула для заряда кластера принимает вид [31, 58]

$$Z = \frac{r_0 T_e}{e^2} \ln \frac{K_+(T_i)}{K_-(T_e)}. \quad (5.36)$$

В том случае, когда распределение электронов отличается от максвелловского, в формуле (5.35) следует использовать в качестве температуры электронов величину [31, 58] $T_e = eD_-/K_-$. При этом учитывается пропорциональная зависимость дрейфовой скорости электрона от напряжённости электрического поля, что применимо при не очень высоких удельных напряжённости поля. Отметим также, что формула (5.35) справедлива при больших значениях заряда кластера, поскольку неявно использовано предположение, что прилипание электрона или иона к кластеру (соответствующее изменению его заряда на единицу) слабо изменяет взаимодействие заряженного кластера с окружающей плазмой.

Чтобы выяснить характер экранирования поля кластера ионами и электронами плазмы, введём приведённую потенциальную энергию электрона. Считаем, что заряд кластера Z отрицателен, температура электронов и ионов одинакова и приведённая потенциальная энергия на поверхности кластера $\xi(r_0) = \xi_0 = \ln(K_-/K_+)$. Отметим, что формула Фукса (5.32) относится к положительному заряду кластера, тогда как для ионизованного газа, включающего электроны и ионы, заряд отрицателен, т.е. $\xi = |Z|e^2/(RT)$ (где R — расстояние от кластера), так что $\xi_0 \geq \xi \geq 0$. Учитывая это в полученных формулах, имеем для плотности ионов и электронов

$$N_i(R) = N_0 \left[\frac{\exp(\xi_0) - \exp(\xi)}{\exp(\xi_0) - 1} \right], \quad (5.37)$$

$$N_e(R) = N_0 \left[\frac{\exp(\xi_0 - \xi) - 1}{\exp(\xi_0) - 1} \right],$$

а приведённая разность плотностей ионов и электронов составляет

$$n(\xi) \equiv \frac{N_i(R) - N_e(R)}{N_0} = \frac{[1 - \exp(\xi - \xi_0)][1 - \exp(-\xi)]}{1 - \exp(-\xi_0)}. \quad (5.38)$$

На рисунке 11 приводится зависимость $n(\xi)$, которая симметрична относительно преобразования $\xi \rightarrow \xi_0 - \xi$ и имеет максимум при $\xi = \xi_0/2$:

$$n_{\max} = \frac{1 - \exp(-\xi_0/2)}{1 + \exp(-\xi_0/2)}. \quad (5.39)$$

Как видно, $n(\xi) \leq 1$, а при малых ξ имеем $n(\xi) = \xi$.

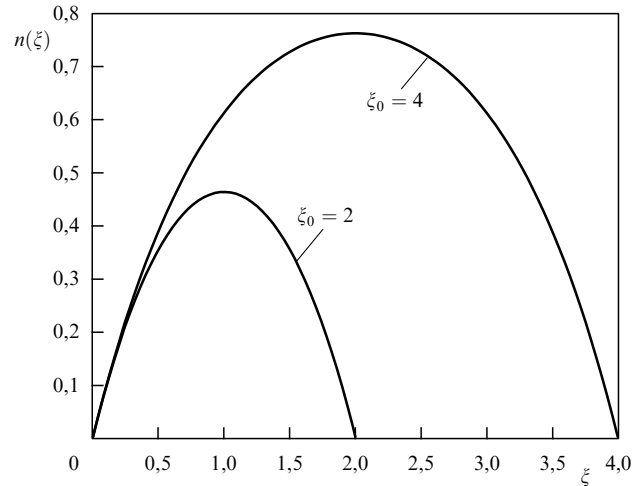


Рис. 11. Относительная разность плотностей ионов и электронов в зависимости от приведённого потенциала самосогласованного поля заряженного кластера и окружающего его ионизованного газа.

Выражения (5.37) справедливы в области расстояний, где экранирование заряда кластера окружающим его ионизованным газом слабое, так что в этой области действует кулоновское поле заряда кластера. Это справедливо при условии

$$r_0 \ll r_D, \quad r_D = \sqrt{\frac{T}{4\pi Z N_0 e^2}}, \quad (5.40)$$

где радиус Дебая–Хюккеля r_D относится к одинаковым температурам T электронов и ионов. В частности, плотности электронов и ионов $N_i = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и температуре $T = 400 \text{ К}$ отвечает радиус Дебая–Хюккеля $r_D = 10 \text{ мкм}$, откуда следует, что при реальных размерах кластера и параметрах ионизованного газа, где он находится, условия справедливости концепции Фукса могут как выполняться, так и нарушаться. При выполнении критерия (5.40) ($r_0 \ll r_D$) потенциал заряженного кластера на больших расстояниях имеет вид

$$\varphi(R) = \frac{Ze}{R} \exp\left(-\frac{R}{r_D}\right), \quad (5.41)$$

следовательно, экранирование заряда кластера ионами и электронами окружающей плазмы вблизи кластера несущественно. При высокой плотности электронов и ионов это условие нарушается, что требует обобщения теории Фукса для высокой плотности плазмы. В последнее время такая попытка производилась неоднократно при исследовании пылевой плазмы (например, [154–158]), однако дополнительные допущения в этих случаях не позволяют применить эти результаты к реальным системам.

6. Характер роста кластеров в буферном газе

6.1. Превращение атомного пара в газ кластеров в буферном газе

На рисунке 12 схематически иллюстрируются механизмы роста кластеров в буферном газе. Начиная с XIX века эти процессы исследовались применительно к

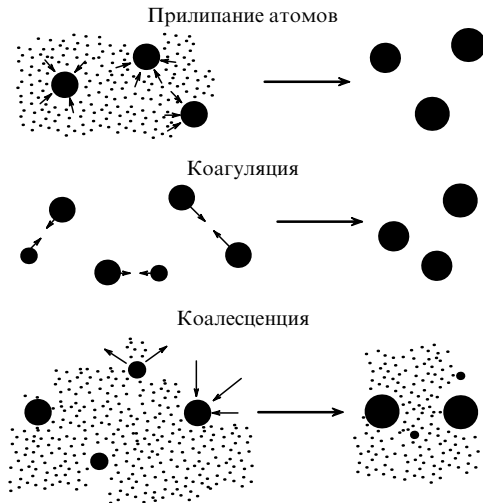
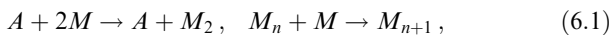


Рис. 12. Механизмы нуклеации и роста кластеров.

другим системам и средам, чем и объясняются относящиеся к данным процессам термины. Далее мы будем ориентироваться на систему, состоящую из буферного газа и металлического пара, который частично или полностью превращён в металлические кластеры. Для простоты будем считать кластеры жидкими и содержащими большое число атомов, так что каждый кластер представляет собой сферическую жидкую каплю, вырезанную из макроскопической жидкости (см. раздел 2). При этом плотности атомов в кластере и в жидкости совпадают.

Первый механизм роста кластеров, представленный на рис. 12, отвечает частичному или полному превращению атомного пара в газ кластеров. В этом случае первой стадией процесса является образование ядер конденсации, и далее рост кластеров происходит в результате прилипания к нему свободных атомов, как это было рассмотрено в разделе 4.1. Тогда осуществление диффузионного или кинетического механизма роста кластеров определяется концентрацией атомов металла в буферном газе в зависимости от того, выполняется критерий (4.6) или справедлив обратный критерий.

Рост металлических кластеров при рассматриваемых условиях начинается с образования ядер конденсации и зависит от механизма образования ядер конденсации. Далее мы рассмотрим рост металлических кластеров для случая, когда в начальный момент времени металл находится в состоянии атомного металлического пара. Тогда процесс образования и роста металлических кластеров протекает по схеме [159, 160]



где A — атом буферного газа, M — атом металла.

Рассмотрим кинетический режим роста кластеров по данной схеме. Рост отдельного кластера в результате прилипания к нему атомов металла анализируется в разделе 4.1, однако для того чтобы получить распределение кластеров по размерам, необходимо также учесть характер образования ядер конденсации, т.е. первый из процессов схемы (6.1). При этом существенно, что ядра конденсации образуются при тройном столкновении атомов металла с атомами буферного газа (первый

процесс схемы (6.1)), т.е. в результате медленного процесса, так что последующий рост металлического кластера происходит значительно быстрее. В результате в функции распределения кластеров по размерам малые кластеры практически отсутствуют. Такая ситуация управляется параметром

$$G = \frac{k_0}{KN_a} \gg 1, \quad (6.2)$$

где k_0 — приведённая константа скорости столкновения атома с кластером, определяемая формулой (2.5), K — константа скорости тройного процесса, первого процесса схемы (6.1), N_a — плотность атомов буферного газа. Поскольку типичное значение для приведённой константы скорости столкновения атома с кластером $k_0 \sim 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости тройного процесса по порядку величины находится в диапазоне $K \sim 10^{-33} - 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, то даже при атмосферном давлении параметр (6.2) достаточно велик, $G \sim 10^3$. Это означает, что процесс образования новых центров конденсации относительно слабый, и с самого начала образуются большие кластеры. При таких условиях параметры, описывающие превращение находящегося в буферном газе атомного металлического пара в газ металлических кластеров, после полного превращения атомного пара в кластеры выражаются как [31, 58, 161]

$$\bar{n} = 1,2G^{3/4}, \quad \tau_{cl} = \frac{3,2G^{1/4}}{N_m k_0}. \quad (6.3)$$

Здесь \bar{n} — среднее число атомов в кластере после полного превращения атомного пара в газ кластеров в буферном газе, τ_{cl} — время этого превращения.

Кинетический режим превращения металлического атомного пара, находящегося в буферном газе, в газ кластеров реализуется при выполнении критерия, обратного критерию (4.6) и имеющего вид

$$N_m \lambda^3 \gg 1. \quad (6.4)$$

Критерий (6.4) отвечает высокой концентрации атомов металла в буферном газе, $c_m = N_m/N_a$, где N_m — плотность атомов металла, N_a — плотность атомов буферного газа; сам критерий справедливости кинетического режима роста кластеров имеет вид

$$c_m \gg N_a^2 \sigma_g^3, \quad (6.5)$$

где σ_g — газокинетическое сечение столкновения атома металла с атомом буферного газа.

Рассмотрим диффузионный режим роста кластеров и атомного пара, который отвечает малой концентрации атомов металла в буферном газе и выполнению критерия (4.6). Тогда в соответствии с формулой Смолуховского (2.8) имеем для эволюции среднего числа частиц в кластере \bar{n} :

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_m N_m \bar{n}^{1/3}, \quad k_m = 4\pi D_m r_w. \quad (6.6)$$

Как видно, имеется аналогия с характером роста кластеров в кинетическом режиме, однако наблюдается несколько иная зависимость скорости процесса от числа атомов в кластере; аналогом приведённой константы

скорости прилипания атомов к кластеру является величина k_m . Поэтому, как и ранее, построим параметр, характеризующий большую скорость роста кластеров при парных столкновениях прилипающих атомов с кластерами по сравнению с малой скоростью образования новых ядер конденсации. Этот параметр выражается как

$$g = \frac{k_m}{KN_a} \gg 1, \quad (6.7)$$

и при рассматриваемых условиях $g \gg 1$.

Для определения параметров роста дополним уравнение (6.6) уравнением баланса для плотности атомов металла N_m и плотности кластеров N_{cl} , так что плотность связанных атомов в кластерах $N_b = N_{cl}\bar{n}$. Эти уравнения для среднего числа атомов в кластере имеют вид

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_m N_m N_{cl} \bar{n}^{1/3}, \quad \frac{dN_{cl}}{dt} = KN_a N_m^2, \quad (6.8)$$

где K — константа скорости тройного процесса образования ядер конденсации, которыми являются молекулы металла, т.е. константа скорости первого процесса в схеме (6.1).

Используем упрощённое решение системы уравнений (6.6), (6.8), считая плотность атомов металла N_m постоянной в процессе роста кластеров; однако рост прекращается, когда плотность связанных атомов достигает начальной плотности атомов металла $N_{cl}\bar{n} = N_m$. Это позволяет получить зависимость параметров превращения атомного пара в газ кластеров от параметра g . Параметры превращения для среднего числа атомов в кластере \bar{n} и времени превращения атомного пара в газ кластеров τ_{cl} имеют вид

$$\bar{n} \sim g^{3/5}, \quad \tau_{cl} \sim \frac{g^{2/5}}{k_m N_m}. \quad (6.9)$$

Отметим, что параметр g является большой величиной, если процесс превращения атомного пара в газ кластеров протекает в газовой фазе. В частности, при атмосферном давлении буферного газа имеем $k_m \sim 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, что даёт $g \sim 10^5$, а при низких давлениях буферного газа эта величина больше и изменяется с изменением плотности атомов буферного газа N_a как $g \sim N_a^{-2}$. Таким образом, в диффузионном режиме превращения атомного пара в газ кластеров, как и в кинетическом режиме, мы получаем большой характерный размер кластера в конце процесса.

6.2. Кинетический режим коагуляции кластеров

По определению коагуляции кластеров представляет собой рост капель, находящихся в нейтральной среде (в нашем случае в буферном газе), в результате их объединения при контакте. Представляя кластеры в виде капель, имеем следующую схему коагуляции:



где M — атом кластера. Атмосферные процессы, связанные с конденсацией воды и ростом водяных капель, отвечают механизму коагуляции жидких частиц, как и процессы образования тумана и загрязнений атмосферного воздуха [21, 162–164]. Для определённости далее мы будем рассматривать процесс коагуляции как объ-

единение жидких капель металла, находящихся в буферном газе. При этом, в отличие от ранее рассмотренных случаев взаимодействия кластеров с буферным газом, разделение режима на кинетический и диффузионный при коагуляции происходит по двум каналам, отвечающим как перемещению отдельного кластера при взаимодействии с атомами буферного газа, так и относительному перемещению двух кластеров в буферном газе.

Рассмотрим сначала критерии кинетического или диффузионного режима коагуляции по отношению к сближению двух кластеров. В этом случае диффузионный режим сближения кластеров имеет место при выполнении критерия

$$N_{cl} A^3 \ll 1, \quad (6.11)$$

где N_{cl} — плотность кластеров или малых частиц, A — длина пробега кластера в газе относительно изменения направления движения кластера — определяется формулой (3.13). При этом плотность кластеров $N_{cl} = N_b/\bar{n}$, где N_b — плотность связанных атомов, находящихся в кластере, \bar{n} — среднее число атомов в кластере. Выделим в критерии (6.11) зависимость от плотности буферного газа N_a и характерного числа атомов в кластере n . Введём концентрацию связанных в кластерах атомов $c_b = N_b/N_a$ и используем формулу (3.13) для длины пробега кластера в буферном газе A . Получим критерий (6.11) диффузионного режима сближения кластеров в виде

$$N_a n^{3/4} \gg \left(\frac{c_b}{\sigma_{cl}^3}\right)^{1/2}, \quad \sigma_{cl} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{m}{m_a}} r_w^2, \quad (6.12)$$

где m — масса атома буферного газа, m_a — масса атома металла, r_w — радиус Вигнера–Зейтца для кластера. В частности, в случае коагуляции жидких кластеров меди в аргоне имеем $\sigma_{cl} = 2,3 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, и при концентрации связанных атомов меди в аргоне $c_b = 0,01$ критерий (6.12) для диффузионного режима сближения кластеров принимает вид $N_a n^{3/4} \gg 3 \times 10^{23} \text{ см}^{-3} \sqrt{c_b}$. Эта оценка показывает, что при возможных условиях протекания процесса коагуляции может быть реализован как кинетический, так и диффузионный режим сближения кластеров в буферном газе. Более того, по мере роста кластеров при коагуляции в буферном газе возможен переход от кинетического режима к диффузионному.

Независимо от режима коагуляции, представляя её в виде схемы (6.10), скорость роста кластера можно связать с константой скорости парного столкновения кластеров на основе уравнения Смолуховского [165]

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -f_n \int k(n, m) f_m dm + \frac{1}{2} \int k(n-m, m) f_{n-m} f_m dm. \quad (6.13)$$

Здесь $k(n-m, m)$ — константа скорости процесса (6.10), множитель $1/2$ учитывает тот факт, что столкновения кластеров, состоящих из $n-m$ и m атомов, присутствуют в уравнении дважды, и функция распределения кластеров по размеру f_n нормирована условием $\int f_n dn = N_{cl}$, где N_{cl} — плотность кластеров.

Вводя полную плотность атомов в кластерах, $N_b = \int_0^\infty n f_n dn$, можно показать, что эта величина сохраняется в процессе коагуляции. Действительно, умножив уравнение Смолуховского (6.13) на n и проинтегрировав

по dn , получим

$$\frac{dN_b}{dt} = - \int nk(n, m) f_n dn f_m dm + \frac{1}{2} \int nk(n - m, m) f_{n-m} f_m dn dm,$$

причём во втором интеграле $n > m$. Заменяя $n - m$ на n в правой части уравнения, получим, что члены в правой части взаимно уничтожаются и уравнение приводится к виду $dN_b/dt = 0$, т.е. в рамках уравнения Смолуховского полная плотность связанных атомов не изменяется в процессе эволюции функции распределения кластеров по размерам в результате объединения кластеров.

Далее для простоты будем считать константу скорости объединения двух кластеров не зависящей от размера кластера, т.е. $k(n, m) = k_{as}$. Тогда уравнение Смолуховского (6.13) можно привести к виду

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -k_{as} f_n \int_0^\infty f_m dm + \frac{1}{2} k_{as} \int_0^n f_{n-m} f_m dm.$$

Умножая это уравнение на n^2 и интегрируя по dn , получим

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty n^2 f_n dn = \frac{d\bar{n}}{dt} = -k_{as} \int_0^\infty n^2 f_n dn \int_0^\infty f_m dm + \frac{1}{2} k_{as} \int_0^\infty n^2 dn \int_0^n f_{n-m} f_m dm = \frac{1}{2} k_{as} N_b,$$

где средний размер кластера \bar{n} определён как

$$\bar{n} = \frac{\int_0^\infty n^2 f_n dn}{\int_0^\infty n f_n dn}$$

и уравнение для эволюции среднего размера кластера имеет вид

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{1}{2} k_{as} N_b. \quad (6.14)$$

Решение этого уравнения даёт для среднего размера кластера

$$\bar{n} = \frac{1}{2} k_{as} N_b t, \quad (6.15)$$

если в начальный момент считать характерный размер кластера относительно малым.

Теперь определим функцию распределения кластеров по размеру при использованном предположении, что константа скорости объединения двух кластеров при парном столкновении не зависит от размера кластеров. Удобно использовать вместо функции распределения f_n концентрацию кластеров данного размера c_n , определённую как $c_n = f_n/N_b$, где N_b — полная плотность связанных в кластерах атомов. Для концентрации кластеров заданного размера имеем условие нормировки $\sum_n n c_n = 1$, и кинетическое уравнение (6.13) в терминах концентрации кластеров принимает вид

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = -c_n \int_0^\infty c_m dm + \frac{1}{2} \int_0^n c_{n-m} c_m dm, \quad (6.16)$$

где приведённое время $\tau = N_b k_{as} t$. Это уравнение имеет следующее решение:

$$c_n = \frac{4}{\bar{n}^2} \exp\left(-\frac{2n}{\bar{n}}\right). \quad (6.17)$$

Полученное выражение удовлетворяет условию нормировки $\int_0^\infty n c_n dn = 1$ и формуле (6.15) для среднего размера кластера \bar{n} . Действительно, подставляя выражение (6.17) в кинетическое уравнение, получим формулу (6.15) в виде $\bar{n} = \tau$.

Полученные выражения справедливы как для кинетического, так и для диффузионного режима коагуляции и основаны на предположении, что константа скорости объединения двух кластеров при их столкновении не зависит от размера кластеров. Далее мы используем полученные соотношения для анализа кинетического режима роста кластеров, в котором константа скорости ассоциации кластеров согласно формулам (2.6) и (2.7) слабо зависит от размера кластера. Тогда, подставляя в уравнение (6.14) выражение (2.6) для константы скорости ассоциации двух кластеров и усредняя эту константу на основании функции распределения (6.17), приходим к уравнению для скорости изменения среднего размера кластера в результате процессов коагуляции в кинетическом режиме столкновения кластеров:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_0 N_b I \bar{n}^{1/6}, \quad I = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \sqrt{\frac{x+y}{xy}} \times \exp(-2x - 2y) x dx dy = 5,5. \quad (6.18)$$

Это ведёт к следующему характеру эволюции среднего размера кластера со временем [166, 167]:

$$\bar{n} = 6,3(N_b k_0 t)^{1,2}. \quad (6.19)$$

Поскольку $n \gg 1$, полученная формула справедлива при условии

$$k_0 N_b t \gg 1.$$

Вернёмся к проблеме превращения атомного металлического пара, находящегося в буферном газе, в газ металлических кластеров и покажем, что процессы трансформации атомов в кластеры и последующий процесс роста кластеров разделены, т.е. характерное время коагуляции в кинетическом режиме значительно превышает характерное время превращения атомов металла в кластеры. Действительно, рассматривая процесс превращения атомного металлического пара в буферном газе в газ металлических кластеров, мы используем схему (6.1) и большое значение параметра (6.2). Когда процесс заканчивается, средний размер кластеров в соответствии с формулой (6.3) составляет $\bar{n} \sim G^{3/4}$, а время протекания этого процесса $\tau_{at} \sim G^{1/4}/(N_b k_0)$, где N_b — плотность атомов, связанных в кластерах. Согласно формуле (6.19) характерное время увеличения размера кластера в результате коагуляции составляет

$$\tau_{coag} \sim \frac{\bar{n}^{5/6}}{N_b k_0} \sim \frac{G^{5/8}}{N_b k_0}.$$

Взяв в качестве среднего размера кластера, приобретённый им после окончания процесса превращения атомного пара в кластеры, получим для отношения характерного времени последующей коагуляции, τ_{coag} , к характерному времени образования кластеров из атомов, τ_{at} :

$$\frac{\tau_{coag}}{\tau_{at}} \sim G^{3/8}.$$

Таким образом, поскольку $G \gg 1$, процессы превращения атомного пара в газ кластеров и последующий процесс коагуляции кластеров разделены.

6.3. Диффузионный режим коагуляции кластеров

Диффузионный режим коагуляции кластеров в зависимости от характера их сближения реализуется при выполнении критерия (6.11) и в отличие от кинетического режима имеет два подрежима. Действительно, в этом случае константа скорости ассоциации кластеров в буферном газе в соответствии с формулой (2.9) выражается через коэффициенты диффузии кластеров в буферном газе, а диффузия кластеров в буферном газе проходит в кинетическом или диффузионном режиме в зависимости от размера кластера. Тем самым диффузионный режим коагуляции кластеров связан с выполнением критерия, обратного критерию (6.12),

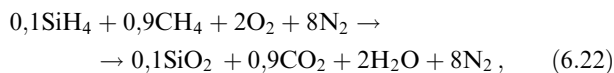
$$N_{an}^{3/4} \ll \left(\frac{c_b}{\sigma_{cl}} \right)^{1/2}, \quad \sigma_{cl} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{m}{m_a}} r_w^2, \quad (6.20)$$

а уравнение роста кластера в результате коагуляции (6.14) включает константу скорости объединения двух кластеров в соответствии с формулой (2.9). При этом мы основываемся на формулах (3.16) для коэффициента диффузии кластеров в буферном газе в кинетическом и диффузионном режиме. Считая, что основной вклад в константу скорости ассоциации кластеров дают близкие размеры кластеров, имеем для константы скорости ассоциации соответственно в кинетическом и диффузионном режиме

$$k_{as} = 3 \sqrt{\frac{2\pi T}{m}} \frac{1}{N_a r_0}, \quad r_0 \ll \lambda, \quad (6.21)$$

$$k_{as} = \frac{8T}{\pi \eta}, \quad r_0 \gg \lambda.$$

Для определённости вычислим параметры роста кластеров SiO_2 в зоне горения SiH_4 и метана CH_4 в атмосферном воздухе, используя типичные параметры этого процесса [168]. Данный процесс протекает при атмосферном давлении по схеме



и при температуре выше 2000 К, т.е. выше температуры плавления SiO_2 [169], происходит рост жидкого кластера. При этой температуре и атмосферном давлении плотность молекул буферного газа $N_a = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и поскольку радиус Вигнера–Зейтца для SiO_2 составляет $r_w = 2,2 \text{ \AA}$, а концентрация молекул SiO_2 при заданных условиях $c_b = 0,01$, имеем, что диффузионный режим коагуляции по отношению к объединению кластеров справедлив при размере кластеров $r_0 \gg 1 \text{ нм}$. При этих условиях длина пробега молекул азота в буферном газе (основной компоненты буферного газа) $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$, т.е. кинетический режим диффузии кластеров в буферном газе справедлив при $r_0 \ll 1 \text{ мкм}$.

Для диффузионного режима объединения двух кластеров и для кинетического режима диффузии кластеров в газе получим (решая уравнение роста кластеров (6.14) с использованием формулы (6.21) для константы скорости объединения кластеров) выражение для характерного

размера кластера n за время роста t :

$$n = \left(\frac{2v_{ef} c_b t}{3} \right)^{3/4}, \quad v_{ef} = \frac{3}{r_w} \sqrt{\frac{2\pi T}{m}}, \quad r_0 \ll \lambda, \quad (6.23)$$

где c_b — концентрация связанных атомов Si в буферном газе, v_{ef} — приведённая скорость слипания кластеров, которая при заданных параметрах процесса равна $2,6 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Поскольку характерное время нахождения кластеров в пламени лежит в интервале 0,01–0,1 с [168], то в соответствии с формулой (6.23) размер кластеров в конце процесса составляет 45–80 нм. Этот размер отвечает кинетическому характеру перемещения кластеров в буферном газе при рассмотренных параметрах.

6.4. Кластер-кластерный режим роста фрактальных агрегатов

Коагуляция жидких кластеров ведёт к превращению двух жидких капель при их контакте в одну компактную каплю. Если кластеры твёрдые, то каждая из частиц при контакте сохраняет свою форму, однако в результате контакта между частицами образуется химическая связь. Последующий рост кластеров ведёт к образованию фрактального агрегата (ФА) [170]. При указанных условиях характер роста частиц отвечает механизму кластер-кластерной агрегации [171, 172], когда рост происходит при последовательном объединении состоящих из твёрдых частиц малых кластеров в большие. В результате такого способа объединения твёрдых частиц образуется так называемый фрактальный агрегат — рыхлая структура, плотность которой падает по мере увеличения размеров структуры. Обычно ФА моделируется состоящим из одинаковых твёрдых частиц, причём ближайшие соседи образуют химическую связь в зонах контакта [173–177]. Фрактальные свойства [178, 179] характеризуют корреляцию в расположении элементарных твёрдых частиц и описываются фрактальной размерностью системы D , которая является параметром плотности такой системы. Масса частиц M , сосредоточенная в сфере радиуса R , если в центре этой сферы находится одна из элементарных частиц, выражается как

$$M = m_0 \left(\frac{R}{a} \right)^D,$$

где m_0 — масса элементарной частицы, a — её радиус, D — фрактальная размерность агрегата. Отметим, что для компактного агрегата, целиком занятого частицами, $D = 3$. Поскольку стандартное обозначение фрактальной размерности D совпадает с обозначением коэффициента диффузии, далее будем обозначать фрактальную размерность как α . Приведённая формула даёт для числа элементарных частиц n в составе ФА

$$n = \left(\frac{R}{a} \right)^\alpha, \quad (6.24)$$

где R — средний радиус ФА.

Фрактальная размерность может быть определена при конкретном моделировании процесса роста ФА. При этом заметим, что поскольку фрактальный агрегат является беспорядочной системой, анализ ФА, собранных по одинаковому сценарию, может привести к

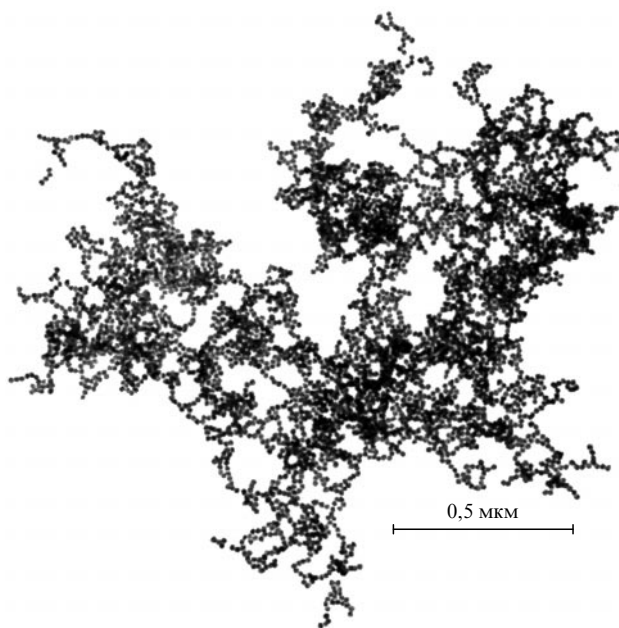


Рис. 13. Фрактальный агрегат.

разным фрактальным размерностям. Далее мы оценим точность фрактальной размерности на основе данных, использованных в [175, 180] и полученных при компьютерном моделировании ФА, проведённом в работах [181–186]. Во всех использованных расчётах, основанных на компьютерном моделировании роста фрактальных агрегатов, вероятность образования связи для двух малых агрегатов при их контакте считается равной единице.

Приведём результаты статистического усреднения, основанные на расчётах [181–186]. В случае кинетического характера роста кластеров, т.е. когда соединяющиеся кластеры движутся друг относительно друга по прямолинейным траекториям, статистическое значение фрактальной размерности $\alpha = 1,93 \pm 0,06$, а при диффузионном характере роста кластеров, т.е. при броуновском движении кластеров в процессе их объединения, $\alpha = 1,77 \pm 0,03$. Это соответствует фрактальной размерности $\alpha = 1,77 \pm 0,10$ для ФА золота, образованных в растворе и высаженных далее на решётку для их анализа, как это приведено на рис. 13.

Теперь рассмотрим характер роста фрактального агрегата в кинетическом режиме. Воспользуемся формулой (6.18) для скорости роста ФА, которую можно использовать, считая константу скорости объединения двух кластеров не зависящей от размеров ФА. В этом случае формула (6.18) имеет вид

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = 5,5k_0N_b\bar{n}^{1/6}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{8T\pi}{m_p}}r_p^2, \quad (6.25)$$

где m_p — масса элементарной частицы в составе фрактального агрегата, r_p — её радиус.

Анализ роста фрактальных агрегатов может быть основан на предположении, что первая стадия процесса, включающая в себя химические процессы и процессы конденсации, протекает достаточно быстро, причём на этой стадии образуются жидкие частицы. В результате ухода частиц из зоны высокой температуры (а также более высокой температуры плавления частиц по мере

увеличения их размера) получаем систему твёрдых частиц, которые впоследствии образуют ФА. Далее в процессе столкновения фрактальных кластеров друг с другом их размер увеличивается, и этот процесс продолжается, пока фрактальные агрегаты остаются в заданном объёме. При анализе роста ФА учитываем, что эта стадия роста частиц протекает гораздо медленнее по сравнению со временем протекания первой фазы, приводящей к образованию твёрдых частиц — основы фрактальных агрегатов.

В диффузионном режиме роста ФА воспользуемся формулой Смолуховского (2.8) для эволюции числа частиц n , содержащихся во фрактальном агрегате, и формулой (2.9) для константы скорости объединения двух ФА:

$$k_{ag} = 4\pi(D_1 + D_2)(R_1 + R_2), \quad (6.26)$$

где D_1, D_2 — коэффициенты диффузии для сталкивающихся фрактальных агрегатов, R_1, R_2 — их радиусы;

$$\frac{dn}{dt} = k_{ag}N_{ag}, \quad (6.27)$$

где константа скорости объединения двух кластеров k_{ag} даётся формулой (6.26), N_{ag} — плотность фрактальных агрегатов в данный момент времени.

Кинетика роста фрактальных структур при кластер-кластерном характере объединения кластеров [187] протекает таким же образом, как рост жидких кластеров при коагуляции, с той разницей, что число элементарных частиц-мономеров во фрактальном агрегате связано с размером ФА формулой (6.24), и эта формула отличается от зависимости (2.1) для числа атомов в кластере. Проводя указанную аналогию, мы имеем дело с усреднённым ФА, который моделируется сферической частицей. Кроме того, мы полагаем, что, как и в случае кластера, взаимодействие ФА с буферным газом происходит на поверхности фрактального агрегата, причём гидродинамический радиус ФА совпадает с его геометрическим радиусом. Обратим внимание на ещё одну особенность роста ФА по сравнению с ростом кластеров, связанную с тем, что из-за пористой структуры рост фрактального агрегата происходит быстрее, чем в случае компактного кластера. Более того, поскольку плотность ФА падает по мере его роста, на определённой стадии процесса он может превратиться в аэрогель — структуру связанных частиц-мономеров, занимающую весь объём.

Для демонстрации такого характера процесса вернёмся к рассмотренному ранее примеру образования кластеров диоксида кремния в пламени (см. раздел 6.3). Будем считать, что при указанных параметрах горения CH_4 и SiH_4 в воздухе при атмосферном давлении продукты сгорания направляются в камеру, где данная смесь охлаждается до комнатной температуры. Далее, в результате объединения твёрдых кластеров образуется и растёт ФА, причём динамика его роста такая же, как и для компактных кластеров. Будем считать, в соответствии с ранее выполненной оценкой, что на первой стадии процесса твёрдые кластеры — мономеры диоксида кремния — характеризуются радиусом $a = 40$ нм и имеют массу $m_0 = 3 \times 10^{-16}$ г, что при концентрации связанных атомов кремния $c_b = 0,01$ соответствует плотности мономеров $N_b = 4,5 \times 10^{10}$ см $^{-3}$. Ориентируясь на диффузионный режим движения ФА в воздухе, имеем

согласно формуле (6.21) для константы скорости объединения ФА, $k_{as} = 8T/(\pi\eta) = 6 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, что позволяет на основе формулы (6.27) проанализировать характер роста ФА.

При этом отметим, что формирование фрактальных агрегатов — неравновесный процесс, первой стадией которого является образование мономеров. В рассмотренном выше примере эта стадия проходит в области горения метана, что обеспечивает высокую температуру, а это, в свою очередь, ведёт к быстрому протеканию химических реакций. Сформированные в горячей области мономеров далее объединяются во фрактальные агрегаты, причём эта стадия процесса осуществляется за времена, на несколько порядков превышающие характерное время образования мономеров. Приведём другой пример образования ФА в газовой фазе [188, 189], когда первая стадия протекает в плазменном факеле, образуемом при облучении металлической поверхности мощным импульсным лазером. В этом случае в силу малого размера горячей области время формирования мономеров уменьшается и соответственно их размер также уменьшается и составляет примерно 10 нм. Поэтому возможны различные способы генерации ФА в газовой фазе, основу которых составляют различные методы генерации самих кластеров [13].

Поскольку с ростом фрактальных агрегатов плотность вещества в них падает, в конечном счёте объединение ФА приводит к образованию аэрогеля, который занимает весь объём. Для рассматриваемого случая образования аэрогеля диоксида кремния корреляционный радиус R_c [190–192] (т.е. радиус ФА, при котором соседние агрегаты касаются друг друга и образуют сплошную структуру — аэрогель) равен 0,4 мм. Характерное время образования аэрогеля, когда плотность диоксида кремния $\rho = 3 \times 10^{-5} \text{ г см}^{-3}$, составляет примерно 10 суток. Однако, если рост аэрогеля происходит во внешнем электрическом поле, то данный процесс ускоряется и приводит к образованию фрактальных нитей [193, 194] (рис. 14). Это происходит в результате взаимодействия дипольных моментов объединяющихся

агрегатов, причём дипольные моменты индуцированы внешним электрическим полем. Последующее объединение друг с другом фрактальных нитей приводит к образованию фрактальных клубков [195], которые представляют собой переплетённые фрактальные нити и имеют специфическую структуру. Таким образом, внешние поля влияют на характер роста ФА и могут привести к формированию разнообразных структур.

Существенно, что электрические поля сильно ускоряют процесс объединения ФА в макроскопические структуры. Поскольку ФА имеют относительно большие размеры по сравнению с атомными объектами, роль взаимодействия наведённых дипольных моментов при объединении ФА существенно возрастает. Более того, изменяется и структура растущей системы — вместо в среднем изотропного аэрогеля в конечном счёте образуются нитевидные структуры объединённых ФА. Действительно, образуемые на первой стадии ассоциации фрактальных агрегатов цепочечные структуры вытягиваются вдоль поля, и новый ФА с наведённым на него дипольным моментом может присоединиться только к концам этой цепочки [196]. Не останавливаясь на деталях процесса роста нитевидной структуры из фрактальных агрегатов, приведём оценку времени этого процесса [31]:

$$\tau_1 \sim \frac{3\eta \ln(l/a)}{a^3 E^2 N}, \quad (6.28)$$

если он протекает в поле напряжённостью E . Здесь $l \sim 1 \text{ см}$ — длина структуры, $a \approx 40 \text{ нм}$ — размер мономеров, N — плотность мономеров, η — вязкость буферного газа. Считая, что процесс протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении в электрическом поле доступной напряжённости $E = 100 \text{ В см}^{-1}$, получим для рассмотренного выше примера горения SiH_4 и метана в атмосферном воздухе значение $\tau_1 \sim 20 \text{ с}$. Как видно, электрические поля значительно ускоряют объединение фрактальных агрегатов в связанные структуры и приводят к образованию нитевидных структур.

В заключение отметим, что нитевидная структура аэрозолей, так называемых цепочечных агрегатов, хорошо известна в физике аэрозолей [152, 162]. Более того, хорошо известна связь нитевидных аэрозолей с электрическими полями. Классическим примером [197, 198] служит тот факт, что сжигание магниевой ленты приводит к образованию сферических аэрозолей, состоящих из оксидов магния, тогда как в дыме того же состава, полученном в дуговом разряде, аэрозоли имеют нитевидную форму.

6.5. Коалесценция

Коалесценция является одним из механизмов роста кластеров (см. рис. 10). Процесс протекает в результате взаимодействия кластеров с собственным паром и известен также под термином "созревание Оствальда" [199, 200]. В этом случае кластеры находятся в равновесии с собственным газом или паром, так что в единицу времени полное число испарений атомов с поверхности кластеров равно полному числу прилипания атомов к поверхности кластеров. Однако для кластеров определённого размера такой баланс не выполняется, так что скорость испарения малых кластеров выше, чем скорость прилипания к ним атомов, тогда как для больших кластеров выполняется обратное соотношение между скоростями испарения и прилипания атомов. В резуль-

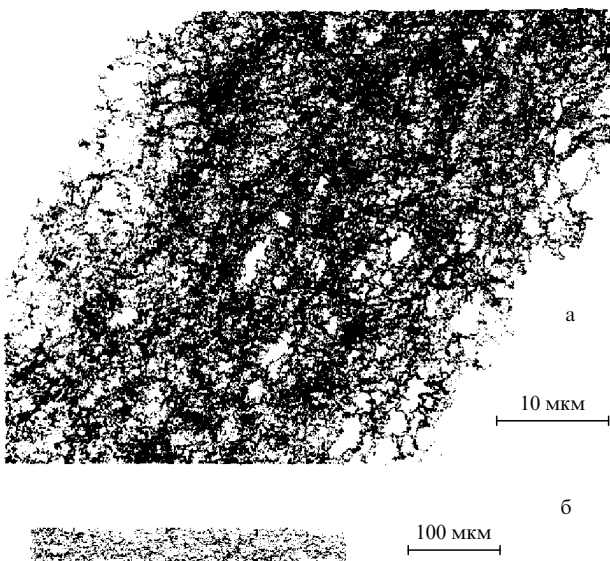


Рис. 14. Фрагмент фрактальной нити, вырезанный вдоль (а) и поперёк (б) нити [193].

тате большие кластеры растут, тогда как малые кластеры испаряются. Соответственно средний размер кластера в результате коалесценции увеличивается.

Реально диффузионный и кинетический режимы коалесценции относятся к разным физическим процессам. Действительно, диффузионный режим относится к росту зёрен в твёрдых растворах. На основе анализа этого процесса развита классическая теория коалесценции [201–203]. Хотя наиболее полное понимание механизма роста кластеров в результате коалесценции достигнуто именно для диффузионного режима [204, 205], более удобная демонстрация этого механизма относится к кинетическому режиму роста кластеров в кластерной плазме [58]; далее мы проанализируем именно этот, более простой режим коалесценции. Отметим также, что при равновесных условиях коалесценция является медленным процессом, отвечающим росту кластеров через их взаимодействие с газовой компонентой в процессах испарения кластеров и прилипания свободных атомов к поверхности кластеров. При заданной температуре кластеры находятся почти в равновесии с их собственным газом, т.е. в единицу времени число актов испарения атомов почти совпадает с числом актов прилипания свободных атомов к кластерам. Тогда изменение температуры приводит к смещению или нарушению этого равновесия. Поскольку скорость испарения атомов резко зависит от температуры, то в системе с малым градиентом температуры эти процессы приводят к неустойчивости (кластерной неустойчивости в случае кластерной плазмы [206]). Следствием неустойчивости является то, что слабый градиент температуры вызывает диффузионный поток свободных атомов, что в конечном счёте приводит к перетеканию всего материала в холодную зону, где он находится в форме кластеров.

Для описания процесса коалесценции рассмотрим, как и ранее, кластеры металла, введённые в буферный газ, и их удельную массу в буферном газе будем характеризовать концентрацией связанных в кластерах атомов металла c_b . При заданной температуре буферного газа кластеры испаряются и образуют металлический пар, содержащий свободные атомы металла. Процессы испарения атомов с поверхности кластера сопровождаются процессами прилипания атомов к поверхности кластеров, пока эти процессы не уравновесят друг друга. Пусть равновесная концентрация свободных атомов металла равна c_m . Мы рассматриваем равновесие при условии $c_b \gg c_m$, когда кластеры являются большим резервуаром для свободных атомов металла. Коалесценция протекает при слабом нарушении этого равновесия.

Теперь рассмотрим это равновесие с точки зрения отдельного кластера, для которого равновесная плотность свободных атомов даётся формулой (4.8). Эта равновесная плотность разная для кластеров разных размеров, так что равновесие относительно процессов испарения и прилипания выполняется только для кластеров определённых размеров, а для соседних размеров оно несколько нарушается, что в конечном счёте и приводит к росту кластеров. Введём узкую функцию распределения кластеров по размерам f_n :

$$f_n = \frac{N_{cl}}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{2\Delta^2}\right], \quad \Delta \ll n_0, \quad (6.29)$$

причём, по определению, $f_n dn$ является плотностью свободных кластеров, содержащих от n до $n+dn$ атомов, N_{cl} — плотность кластеров. При этом мы считаем ширину функции распределения кластеров по размерам Δ малой по сравнению со средним числом n_0 атомов в кластере. Число атомов, прилипающих к кластеру в единицу объёма в единицу времени, выражается как

$$J = \int_0^\infty N_m k_0 n^{2/3} f_n dn = N_{cl} N_m k_0 n_0^{2/3} = N_b N_m k_0 n_0^{-1/3},$$

и оно равно числу атомов, испарённых с поверхности кластеров в единицу объёма в единицу времени.

Разобьём кластеры на две группы, так что к первой группе отнесём большие кластеры с числом атомов, превышающим n_0 , а вторая группа содержит малые кластеры с числом атомов меньше n_0 . Разность скоростей прилипания и испарения для кластеров каждой группы имеет разный знак и составляет

$$\begin{aligned} \Delta J &= \int_0^{n_0} N_m k_0 n^{2/3} f_n dn - \int_0^{n_0} N_m k_0 \frac{2(n_0-n)}{3n_0^{1/3}} f_n dn = \\ &= N_{cl} N_m k_0 \frac{2\sqrt{2}\Delta}{3\sqrt{\pi} n_0^{1/3}}. \end{aligned}$$

Именно эта разность определяет скорость изменения среднего размера кластера. Она относительно мала, так что

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \frac{\Delta}{n_0}. \quad (6.30)$$

На основе этих результатов оценим скорость увеличения среднего размера кластеров. В данном процессе средний размер кластера увеличивается на величину порядка Δ , так что уравнение для среднего размера кластера \bar{n} имеет вид

$$\frac{d\bar{n}}{dt} \sim \Delta \frac{\Delta J}{N_b} \sim \frac{\Delta^2}{n_0^{4/3}} N_m k_0,$$

поскольку скорость прилипания атомов к кластеру (число прилипающих атомов в единицу объёма в единицу времени) равна $J \sim N_b N_m k_0 n_0^{-1/3}$. Процесс коалесценции является автомодельным [204, 205], т.е. функция распределения кластеров по размерам через определённое время после начала процесса не зависит от начальных условий. Это означает также, что параметры функции распределения, в данном случае её ширина Δ , зависят от самого процесса. Очевидно, в данном случае ширина функции распределения определяется флуктуацией размера кластера в связи со случайной задержкой или ускорением процессов испарения кластеров или прилипания к ним атомов. Поэтому $\Delta^2 = n_0$ и уравнение роста среднего размера кластера в кинетическом режиме принимает вид

$$\frac{d\bar{n}}{dt} \sim N_m k_0 n_0^{-1/3}. \quad (6.31)$$

Как видно, скорость роста среднего размера кластера при коалесценции пропорциональна плотности свободных атомов, посредством которых осуществляется процесс коалесценции.

При переходе от кинетического к диффузионному режиму коалесценции необходимо, как обычно, заменить константу скорости прилипания атома к кластеру $k_0 n^{2/3}$ согласно формуле (2.5) для кинетического режима соответствующим значением константы $4\pi D_m r_0$ для диффузионного режима согласно формуле (2.8). В результате получим для скорости роста кластера

$$\frac{d\bar{n}}{dt} \sim 4\pi D_m r_0 N_m n_0^{-2/3}. \quad (6.32)$$

6.6. Метод молекулярной динамики для описания процессов нуклеации

Выше при анализе процессов нуклеации и роста кластеров были использованы аналитические подходы. Эта группа процессов относится к переходам из свободного состояния частиц в связанное. Казалось бы, в этом случае удобно использовать компьютерные методы, в первую очередь, метод молекулярной динамики (МД), с помощью которого, задавая потенциал взаимодействия атомных частиц, можно проследить эволюцию ансамбля классических частиц. На основе метода МД получен ряд интересных результатов, важных для понимания отдельных аспектов физики кластеров. В частности, ранее отмечалось сосуществование фаз при фазовом переходе кластера [207, 208], обнаруженное при компьютерном моделировании леннард-джонсовских кластеров методом МД. Отметим также исследование методом МД динамики горячих жидких леннард-джонсовских кластеров [209–211], которое показало, что структура поверхности больших кластеров отличается от построенной на основе предположений классической термодинамики [212–216].

К сказанному добавим, что в настоящее время существуют пакеты компьютерных программ (например, [217–219]), позволяющих использовать метод МД для определённых задач. Это делает метод МД столь же доступным, как и аналитические методы. Однако, так же как и при использовании аналитических формул, при компьютерном моделировании необходимо понимание рассматриваемой задачи с точки зрения компьютерного расчёта, а это предъявляет более высокие требования к квалификации исследователя. Формальное применение компьютерных методов может привести к противоречиям. Проанализируем с этих позиций расчёты скорости нуклеации атомного пара методом МД [220–224].

Трудности компьютерного моделирования процессов нуклеации, которые по своей природе связаны с переходом из свободного в связанное состояние атомов или из состояний непрерывного спектра в состояния дискретного спектра, определяются большим статистическим весом состояний непрерывного спектра. С целью частичного преодоления этой проблемы, в прямых расчётах скорости нуклеации пересыщенного пара в буферном газе выбирается высокая плотность пара и малый размер ячейки, где происходит образование связанного состояния атомов, а это приводит к нереальным параметрам конденсируемого пара и дополнительным погрешностям компьютерной модели. Например, в работе [223] исследовалась нуклеация атомов германия в аргоне при числе атомов германия до 8000, а отношение числа атомов аргона к числу атомов германия варьировалось от 1 до 5; эти атомы находились в ячейке с линейным размером от 15 до 60 нм. Не останавливаясь

на выборе потенциала взаимодействия между атомами, проанализируем результаты указанного расчёта. Если использовать для данного процесса модель (6.1), выбрав в соответствии с расчётом размер ячейки 20 нм, температуру 300 К и отношение числа атомов аргона к числу атомов германия, равное единице, получим значение параметра (6.2), составляющее $G = 14$. Это позволяет использовать для описания данного процесса модель (6.1), причём согласно формулам (6.3) время образования кластеров $\tau_{cl} = 1,5 \times 10^{-10}$ с, средний размер кластера в конце процесса $\bar{n} = 3$, а максимальный размер кластера в соответствии с формулой (6.3) равен 9. Согласно компьютерному расчёту время нуклеации $\tau_{cl} = 6,3 \times 10^{-10}$ с, средний размер кластера в конце процесса $\bar{n} = 5$, а максимальный размер кластера равен 36. Расхождение результатов является следствием неоднородности системы в силу высокой плотности атомов, которая для рассматриваемого примера составляет для атомов германия 1×10^{21} см⁻³, т.е. парциальное давление паров германия на начальной стадии процесса составляет 30 атм, что не имеет отношения к реальным условиям.

Таким образом, основной недостаток расчётов скорости нуклеации атомного пара в буферном газе методом молекулярной динамики связан с нереально высоким начальным давлением пара, при котором за нуклеацию могут быть ответственны другие механизмы. Например, в работе [224] начальное давление паров меди составляет 5,2–61 атм, тогда как давление насыщенного пара меди при температуре плавления $T_m = 1358$ К составляет $3,6 \times 10^{-7}$ атм [164], а используемые в расчёте значения практически недостижимы. С другой стороны, при высоких давлениях возникают новые механизмы нуклеации, становится особо важным тепловой режим нуклеации, так что перенос результатов, полученных для высоких давлений, на низкие давления, представляющие практический интерес, приводит к противоречиям. Поэтому прямые расчёты скорости нуклеации методом МД не могут быть использованы для моделирования реальных процессов.

Данный вывод нельзя рассматривать как недостаток компьютерного моделирования по сравнению с аналитическими подходами. Компьютерные методы являются тонким инструментом, и их применение должно быть связано прежде всего с пониманием рассматриваемых физических процессов, тогда как формальное использование численного моделирования может приводить к результатам, не имеющим отношения к действительности. Собственно, то же самое мы получим, если будем использовать неадекватные аналитические формулы или применять их вне области справедливости для определённых физических процессов. Подтверждением важности компьютерного моделирования является тот факт, что понимание принципиальных аспектов физики кластеров обязано компьютерному моделированию.

7. Заключение

Кластеры, т.е. системы связанных атомов или молекул нанометровых размеров, могут существенно отличаться от малых частиц микронных размеров. Это различие может проявляться как в важной роли магических чисел для кластеров, так и в невозможности хранить кластеры в виде порошка. В этом случае контакт между соседними

кластерами осуществляется по большой площади (относительно размера кластера), что приводит к образованию химических связей между кластерами, а это, в свою очередь, сопровождается потерей свойств исходных кластеров. Наоборот, частицы микронных размеров, относящиеся к определённым материалам или обработанные соответствующим образом, могут храниться в виде порошка [225]. Кластеры существуют либо в виде кластерных пучков, либо находясь в буферном газе.

Несмотря на принципиальные различия между кластерами и микрочастицами (частицами микронных размеров), в буферном газе они ведут себя сходным образом. Действительно, взаимодействие кластера или микрочастицы с атомами или молекулами газа происходит в области порядка атомных размеров вблизи их поверхности, т.е. размер области взаимодействия мал по сравнению с размером кластера и малой частицы. Это позволяет использовать одинаковую модель для описания взаимодействия кластера или малой частицы с атомными частицами окружающего газа и тем самым объединить процессы, относящиеся к кластерам и малым частицам.

Опыт анализа таких процессов указывает на существование двух режимов — кинетического и диффузионного, в зависимости от соотношения между длиной свободного пробега рассматриваемых атомных частиц в окружающем газе и соответствующим размером кластера или малой частицы. Последний размер не всегда совпадает с размером кластера или малой частицы. В частности, в случае прилипания атома к кластеру радиус кластера следует заменить средним расстоянием между прилипающими к нему атомами. Тем самым возникают дополнительные режимы для процессов с участием кластеров и микрочастиц.

Таким образом, при анализе процессов с участием кластеров и малых частиц в буферном газе можно выделить два принципиально различных режима — кинетический и диффузионный, в зависимости от соотношения между длиной свободного пробега атомов или молекул буферного газа и радиусом кластера или малой частицы. Тогда в кинетическом режиме движение кластера можно рассматривать как свободное, а в диффузионном режиме имеет место диффузионное движение кластера в буферном газе. Однако для некоторых процессов с участием кластеров и малых частиц в буферном газе такое деление оказывается недостаточным. Например, в случае зарядки частицы в ионизованном газе длины свободного пробега электронов и ионов могут различаться, что может вести к дополнительным возможностям в характере зарядки кластера или малой частицы. Далее, в разреженном газе заряженная частица окружена экранирующей заряд частицы ионной шубой, состоящей из ионов, захваченных на стационарные орбиты, причём размер этой шубы может существенно превышать радиус частицы, что даёт дополнительные возможности для процесса зарядки частицы. В случае коагуляции кластеров характер их сближения зависит от соотношения между длиной свободного пробега кластера по отношению к изменению направления движения и средним расстоянием между кластерами. Все это свидетельствует о разнообразии процессов с участием кластеров и малых частиц в буферном газе из-за взаимодействия кластеров с окружающим буферным или ионизованным газом и требует внимательного анализа этого

взаимодействия при исследовании соответствующих процессов.

Список литературы

- Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
- Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
- Yang S T et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987)
- Cheshnovsky O et al. *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
- Milany P, de Heer W A *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1835 (1990)
- Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
- Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3212 (1992)
- Haberland H et al. *Mater. Sci. Engin. B* **19** 31 (1993)
- Haberland H et al. *Z. Phys. D* **26** 8 (1993)
- Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
- Каштанов П В, Смирнов Б М, Хипплер Р *УФН* **177** 473 (2007) [Kashtanov P V, Smirnov B M, Hippler R *Phys. Usp.* **50** 455 (2007)]
- Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **40** 1117 (1997)]
- Смирнов Б М *УФН* **172** 609 (2003) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)]
- Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
- Gspann J Z. *Phys. D* **3** 143 (1986)
- Hagena O F Z. *Phys. D* **4** 291 (1987)
- Hagena O F Z. *Phys. D* **17** 157 (1990)
- Hagena O F Z. *Phys. D* **20** 425 (1991)
- Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
- Rao A K, Whitby K T *J. Aerosol Sci.* **9** 77 (1978)
- Reist P C *Introduction to Aerosol Science* (New York: Macmillan Publ. Co., 1984)
- White H J *Industrial Electrostatic Precipitation* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1963)
- Oglesby S (Jr.), Nichols G B *Electrostatic Precipitation* (New York: M. Decker, 1978)
- Parker K P (Ed.) *Applied Electrostatic Precipitation* (London: Blackie, 1997)
- Лахно В Д *Кластеры в физике, химии и биологии* (М. – Ижевск: РХД, 2001)
- Mott-Smith H M, Langmuir I *Phys. Rev.* **28** 727 (1926)
- Shun'ko E V *Langmuir Probe in Theory and Practice* (Boca Raton: BrownWalker Press, 2008)
- Henniker Scientific, <http://www.henniker-scientific.com>
- Альперт Я Л, Гуревич А В, Пятаевский Л П *УФН* **79** 23 (1963) [Al'pert Ya L, Gurevich A V, Pitaevskii L P *Phys. Usp.* **6** 13 (1963)]
- Альперт Я Л, Гуревич А В, Пятаевский Л П *Искусственные спутники в разреженной плазме* (М.: Наука, 1964) [Al'pert Ya L, Gurevich A V, Pitaevskii L P *Space Physics with Artificial Satellites* (New York: Consultants Bureau, 1965)]
- Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
- Елецкий А В, Палкина Л А, Смирнов Б М *Явления переноса в слабоионизованной плазме* (М.: Атомиздат, 1975)
- Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **94** 54 (1981)
- Miehle W et al. *J. Chem. Phys.* **91** 5940 (1989)
- Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **176** 343 (1991)
- Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
- Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
- Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)
- Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971)
- Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **24** 645 (1975)
- Hoare M R *Adv. Chem. Phys.* **40** 49 (1979)
- Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
- Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
- Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
- Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
- Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
- Davis H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
- Honeycutt J D, Andersen H C *J. Phys. Chem.* **91** 4950 (1987)
- Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **179** 147 (2009) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **52** 137 (2009)]
- Smirnov B M *Principles of Statistical Physics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2006)
- Bohr N *Nature* **137** 344 (1936)
- Bohr N, Kalckar F *Kgl. Danske Vid. Selskab. Math. Fys. Med.* **14** 1 (1937)
- Gamow G *Structure of Atomic Nuclei and Nuclear Transformations* (Oxford: The Clarendon Press, 1937)

54. Bohr N *Nature* **143** 330 (1939)
55. Bohr N, Wheeler J A *Phys. Rev.* **56** 426 (1939)
56. Wigner E P, Seits F *Phys. Rev.* **46** 509 (1934)
57. Wigner E *Phys. Rev.* **46** 1002 (1934)
58. Smirnov B M *Cluster Processes in Gases and Plasmas* (Weinheim: Wiley-VCH, 2010)
59. Smirnov B M *Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes* (New York: Springer, 2008)
60. Maxwell J C *Philos. Mag.* **19** 19 (1860)
61. Maxwell J C *Philos. Mag.* **20** 21 (1860)
62. Maxwell J C *Theory of Heat* (London: Longmans, Green and Co., 1871)
63. Bird G A *Molecular Gas Dynamics* (Oxford: Clarendon Press, 1976)
64. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* (London: Acad. Press, 1986)
65. Wilson J R *Metallurg. Rev.* **10** 381 (1965) [Вилсон Д Р *Структура жидких металлов и сплавов* (М.: Металлургия, 1972)]
66. Sutton A P, Chen J *Philos. Mag. Lett.* **61** 139 (1990)
67. Chadi D J *Phys. Rev. B* **19** 2074 (1979)
68. Sutton A P et al. *J. Phys. C* **21** 35 (1988)
69. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
70. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
71. Суздаев И П *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М.: КомКнига, 2006)
72. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008) [Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)]
73. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010) [Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)]
74. Smoluchowski M V *Phys. Z.* **17** 557 (1916)
75. Chapman S, Cowling T G *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge: Univ. Press, 1952)
76. Ferziger J H, Kaper H G *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (Amsterdam: North-Holland, 1972)
77. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979) [Lifshits E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)]
78. Stokes G G *Trans. Camb. Philos. Soc.* **9** 8 (1851)
79. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986) [Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)]
80. Смирнов Б М *ДАН СССР* **168** 322 (1966) [Smirnov B M *Sov. Phys. Dokl.* **11** 429 (1966)]
81. Einstein A *Ann. Physik* **322** 549 (1905)
82. Einstein A *Ann. Physik* **324** 371 (1906)
83. Einstein A *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.* **14** 235 (1908)
84. Nernst W *Z. Phys. Chem.* **2** 613 (1888)
85. Townsend J S *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **193** 129 (1900)
86. Townsend J S, Bailey V A *Philos. Trans. A* **195** 259 (1900)
87. Huxley L G H, Crompton R W *The Diffusion and Drift of Electrons in Gases* (New York: Wiley, 1974)
88. McDaniel E W, Mason E A *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases* (New York: Wiley, 1973)
89. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **43** 453 (2000)]
90. Smirnov B M *Physics of Ionized Gases* (New York: Wiley, 2001)
91. Ito S J. *Phys. Soc. Jpn.* **27** 941 (1969)
92. Варгафтик Н Б *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (М.: Наука, 1972) [Vargaftik N B *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* (Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1975)]
93. Варгафтик Н Б и др. *Справочник по теплопроводности жидкостей и газов* (М.: Энергоатомиздат, 1990) [Vargaftik N B et al. *Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases* (Boca Raton: CRC Press, 1994)]
94. Shyjumon I et al. *Thin Solid Films* **500** 41 (2006)
95. Shukla P K, Mamun A A *Introduction to Dusty Plasma Physics* (Bristol: IOP Publ., 2002)
96. Shukla P K (Ed.) *Dust Plasma Interaction in Space* (Hauppauge, N.Y.: Nova Sci. Publ., 2002)
97. Фортвов В Е и др. *УФН* **174** 495 (2004) [Fortov V E et al. *Phys. Usp.* **47** 447 (2004)]
98. Fortov V E, Iakubov I T, Khrapak A G *Physics of Strongly Coupled Plasma* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2006)
99. Melzer A, Goree J, in *Low Temperature Plasmas* Vol. 1 (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley, 2008) p. 129
100. Hippler R, Kersten H, in *Low Temperature Plasmas* Vol. 2 (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley, 2008) p. 787
101. Fortov V E, Morfill G E (Eds) *Complex and Dusty Plasmas: from Laboratory to Space* (Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2010)
102. Debye P, Hückel E *Phys. Z.* **24** 185 (1923)
103. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
104. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Наука, 1973) [Landau L D, Lifshitz E M *Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
105. Birkhoff G D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **17** 656 (1931)
106. v. Neumann J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **18** 70 (1932)
107. v. Neumann J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **18** 263 (1932)
108. Isihara A *Statistical Physics* (New York: Acad. Press, 1971) [Исихара А *Статистическая физика* (М.: Мир, 1973)]
109. Смирнов В М *ЖЭТФ* **137** 1195 (2010) [*JETP* **110** 1042 (2010)]
110. Smythe W R *Static and Dynamic Electricity* (New York: McGraw Hill, 1950) [Смайт В *Электростатика и электродинамика* (М.: ИЛ, 1954)]
111. Jackson J D *Classical Electrodynamics* (New York: Wiley, 1999) [Джексон Дж *Классическая электродинамика* (М.: Мир, 1965)]
112. Holstein T J. *Phys. Chem.* **56** 832 (1952)
113. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **43** 453 (2000)]
114. Bernstein I V, Rabinowitz I N *Phys. Fluids* **2** 112 (1959)
115. Заславский Г М, Сагдеев Р З *Введение в нелинейную физику: От маятника до турбулентности и хаоса* (М.: Наука, 1988) [Zaslavsky G M, Sagdeev R Z *Nonlinear Physics: from the Pendulum to Turbulence and Chaos* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1988)]
116. Зобнин А В и др. *ЖЭТФ* **118** 554 (2000) [Zobnin A V et al. *JETP* **91** 483 (2000)]
117. Lampe M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 5278 (2001)
118. Lampe M et al. *Phys. Scripta* **T98** 91 (2002)
119. Lampe M et al. *Phys. Plasmas* **10** 1500 (2003)
120. Bystrenko O, Zagorodny A *Phys. Rev. E* **67** 066403 (2003)
121. Sternovsky Z, Lampe M, Robertson S *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32** 632 (2004)
122. Сухинин Г И, Федосеев А В *Физ. плазмы.* **33** 1117 (2007) [Sukhinin G I, Fedoseev A V *Plasma Phys. Rep.* **33** 1023 (2007)]
123. Sukhinin G I et al. *Phys. Rev. E* **79** 036404 (2009)
124. Sukhinin G et al. *J. Phys. A Math. Theor.* **42** 214027 (2009)
125. Сена Л А *ЖЭТФ* **16** 734 (1946)
126. Сена Л А *Столкновения электронов и ионов с атомами газа* (Л.-М.: Гостехиздат, 1948)
127. Smirnov B M *Physics of Atoms and Ions* (New York: Springer, 2003)
128. Hirschfelder J O, Curtiss Ch F, Bird R B *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954)
129. Bliokh P, Sinitsin V, Yaroshenko V *Dusty and Self-Gravitational Plasmas in Space* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995)
130. Somov B V *Cosmic Plasma Physics* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000)
131. Meyer-Vernet N *Basics of the Solar Wind* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007)
132. Hundhausen A J, in *Introduction to Space Physics* (Eds M G Kivelson, C T Russell) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995) p. 91
133. Mendis D A, Rosenberg M *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **32** 419 (1994)
134. Bosh A S et al. *Icarus* **157** 57 (2002)
135. Morfill G E, Grün E, Johnson T V J. *Geophys. Res.* **88** 5573 (1983)
136. Dikarev V V *Astron. Astrophys.* **346** 1011 (1999)
137. Havnes O, Morfill G, Melandsof F *Icarus* **98** 141 (1992)
138. Matthews L S, Hyde T W *Adv. Space Res.* **33** 2292 (2004)
139. Srama R et al. *Planet. Space Sci.* **54** 967 (2006)
140. Porco C C et al. *Science* **311** 1393 (2006)
141. Wang Z et al. *Planet. Space Sci.* **54** 957 (2006)
142. Kurth W S et al. *Planet. Space Sci.* **54** 988 (2006)
143. Gan-Baruch Z et al. *J. Geophys. Res.* **99** 11063 (1994)
144. Comet West, <http://www.solarviews.com/raw/comet/west.gif>
145. Krishna Swamy K S *Physics of Comets* (Singapore: World Scientific, 1997)
146. Brandt J C, Chapman R D *Introduction to Comets* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004)
147. Mendis D A *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **26** 11 (1988)
148. Wright C S, Nelson G J *Icarus* **38** 123 (1979)
149. Meyer-Vernet N et al. *Astron. J.* **93** 474 (1987)
150. Vourlidis A et al. *Astrophys. J.* **668** L79 (2007)
151. Buffington A et al. *Astrophys. J.* **677** 798 (2008)
152. Фукс Н А *Механика аэрозолей* (М.: Изд-во АН СССР, 1955) [Fuks N A *The Mechanics of Aerosols* (New York: Macmillan, 1964)]
153. Langevin P *Ann. Chim. Phys.* **5** 245 (1905)
154. Bryant P J. *Phys. D* **36** 2859 (2003)

155. Khrapak S A et al. *Phys. Rev. E* **72** 016406 (2005)
156. Khrapak S A et al. *Phys. Plasmas* **13** 052114 (2006)
157. D'yachkov L G et al. *Phys. Plasmas* **14** 042102 (2007)
158. Gatti M, Kortshagen U *Phys. Rev. E* **78** 046402 (2008)
159. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 621 (1994)]
160. Smirnov B M, Strizhev A Ju *Phys. Scripta* **49** 615 (1994)
161. Smirnov B M, Shyjumon I, Hippler R *Phys. Scripta* **73** 288 (2006)
162. Green H L, Lane W R *Particulate Clouds: Dusts, Smokes, and Mists* (Princeton, N.J.: Van Nostrand, 1964)
163. Licht W *Air Pollution Control Engineering* (New York: M. Dekker, 1980)
164. Волощук В М *Кинетическая теория коагуляции* (Л.: Гидрометеоиздат, 1984)
165. Smoluchowski M Z. *Phys. Chem.* **92** 129 (1918)
166. Rao B K, Smirnov B M *Phys. Scripta* **56** 439 (1997)
167. Rao B K, Smirnov B M *Mater. Phys. Mech.* **5** 1 (2002)
168. Mokhov A, "Типичные параметры пламени при сжигании метана и SiH₄", любезно предоставлено профессором А. Mokhov (Groningen Univ., Holland)
169. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* ed. 86 (London: CRC Press, 2003–2004)
170. Witten T A (Jr.), Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
171. Meakin P *Phys. Rev. Lett.* **51** 1119 (1983)
172. Kolb M, Botet R, Jullien R *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123 (1983)
173. Avnir D (Ed.) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers* (Chichester: Wiley, 1989)
174. Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989)
175. Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
176. Gouyet J-F *Physics and Fractal Structures* (New York: Springer, 1996)
177. Nakayama T, Yakubo K *Fractal Concepts in Condensed Matter Physics* (Berlin: Springer, 2003)
178. Mandelbrot B B *The Fractal Geometry of Nature* (San Francisco: W.H. Freeman, 1982)
179. Feder J *Fractals* (New York: Plenum Press, 1988)
180. Smirnov B M *Phys. Rep.* **188** 1 (1990)
181. Meakin P *Phys. Rev. A* **29** 997 (1984)
182. Jullien R, Kolb M, Botet R *J. Physique Lett.* **45** L211 (1984)
183. Kolb M *Phys. Rev. Lett.* **53** 1653 (1984)
184. Botet R, Jullien R, Kolb M *Phys. Rev. A* **30** 2150 (1984)
185. Meakin P *J. Colloid Interface Sci.* **102** 491 (1984)
186. Kim S G, Brock J R *J. Colloid Interface Sci.* **116** 431 (1987)
187. Smirnov B M, in *Proc. 8th European Physics Conf., Trends in Physics* (Ed. F Pleiter) (Amsterdam: North-Holland, 1990) p. 84
188. Лушников А А, Пахомов А В, Черняева Г А *ДАН СССР* **292** 86 (1987) [Lushnikov A A, Pakhomov A V, Chernyaeva G A *Sov. Phys. Dokl.* **32** 45 (1987)]
189. Lushnikov A A, Maksimenko V V, Pakhomov A V *J. Aerosol Sci.* **20** 865 (1989)
190. Fricke J (Ed.) *Aerogels: Proc. of the First Intern. Symp., Germany, September 23–25, 1985* (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
191. Смирнов Б М *УФН* **152** 133 (1987) [Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **30** 420 (1987)]
192. Fricke J *Sci. Am.* **258** (5) 92 (1988)
193. Lushnikov A A, Negin A E, Pakhomov A V *Chem. Phys. Lett.* **175** 138 (1990)
194. Лушников А А и др. *УФН* **161** (2) 113 (1991) [Lushnikov A A et al. *Sov. Phys. Usp.* **34** 160 (1991)]
195. Смирнов Б М *УФН* **161** (8) 141 (1991) [Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **34** 711 (1991)]
196. Смирнов Б М *Проблема шаровой молнии* (М.: Наука, 1988)
197. Whytlaw-Gray R, Patterson H S *Smoke: a Study of Aerial Disperse Systems* (London: E. Arnold, 1932) [Уайтлоу-Грей Р, Паттерсон Х *Дым: Исследования в области аэродисперсных систем* (М.-Л.: Госхимтехиздат, 1934)]
198. Beischer D Z. *Electrochem.* **44** 375 (1938)
199. Ostwald W Z. *Phys. Chem.* **22** 289 (1897)
200. Ostwald W Z. *Phys. Chem.* **34** 495 (1900)
201. Лифшиц И М, Слезов В В *ЖЭТФ* **35** 479 (1958) [Lifshitz I M, Slezov V V *Sov. Phys. JETP* **8** 331 (1959)]
202. Лифшиц И М, Слезов В В *ФТТ* **1** 1401 (1959)
203. Lifshitz I M, Slezov V V *J. Phys. Chem. Sol.* **19** 35 (1961)
204. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Статистическая физика Ч. 2* (М.: Наука, 1978) [Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Statistical Physics Vol. 2* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
205. Слезов В В, Сагалович В В *УФН* **151** 67 (1987) [Slezov V V, Sagalovich V V *Sov. Phys. Usp.* **30** 23 (1987)]
206. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 363 (1998)
207. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **70** 75 (1988)
208. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
209. Zhukhovitskii D I *J. Chem. Phys.* **103** 9401 (1995)
210. Zhukhovitskii D I *J. Chem. Phys.* **110** 7770 (1999)
211. Жуховицкий Д И *ЖЭТФ* **121** 396 (2002) [Zhukhovitskii D I *JETP* **94** 336 (2002)]
212. Gibbs J W *The Collected Works* (New York: Longmans and Green and Co., 1928)
213. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945) [Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)]
214. Egelstaff P A *An Introduction to the Liquid State* (London: Academic Press, 1967)
215. Ubbelohde A R *The Molten State of Matter* (Chichester: Wiley, 1978)
216. Байдаков В Г *Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей* (Екатеринбург: Наука, 1994)
217. Hypercube, Inc., <http://www.hyper.com/>
218. Visual Molecular Dynamics, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
219. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <http://lammps.sandia.gov/>
220. Krasnochtchekov P, Averbach R S *J. Chem. Phys.* **122** 044319 (2005)
221. Lümmen N, Kraska T *Nanotechnol.* **16** 2870 (2005)
222. Lümmen N, Kraska T *Phys. Rev. B* **71** 205403 (2005)
223. Krasnochtchekov P et al. *J. Chem. Phys.* **123** 154314 (2005)
224. Kesälä E, Kuronen A, Nordlund K *Phys. Rev. B* **75** 174121 (2007)
225. Морохов И Д, Трусов Л И, Лаповок В Н *Физические явления в ультрадисперсных средах* (М.: Энергоатомиздат, 1984)

Processes involving clusters and small particles in buffer gas

B.M. Smirnov

*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 125412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-499) 190-42 44
E-mail: bmsmirnov@gmail.com*

Processes involving clusters and small particles are considered from the standpoint of interaction of clusters or small particles with atomic particles of a buffer gas. Two opposite interaction regimes are the kinetic (dynamic) and diffusion (hydrodynamic) ones, so that in the first case collisions of a gas atom with a cluster or small particle are analogous to collisions of two atomic particles in a gas, whereas in the diffusion regime a cluster or a small particle strongly interacts simultaneously with many atoms. Criteria and parameters of processes for the kinetic and diffusion regimes are given for transport phenomena in gases involving clusters or small particles, cluster charging in an ionized gas and particle combustion, and nucleation processes including cluster growth as a result of atom attachment to a growing cluster, the coagulation and coalescence processes.

PACS numbers: **36.40**–c, 36.40.Sx, 61.43.Hv, 64.70.D–, 68.37.Hk
Bibliography — 225 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (7) 713–745 (2011)

DOI: 10.3367/UFN.0181.201107b.0713
Received 21 October 2010, revised 11 January 2011
Physics–Uspekhi **54** (7) (2011)