

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Процессы в расширяющемся и конденсирующемся газе

Б.М. Смирнов

Рассмотрены процессы эволюции горячего газа или слабоионизированной плазмы, создаваемой при испарении с поверхности твердого тела под действием высоких потоков энергии, а также вытекающих из сопла. Расширение пара или плазмы в окружающее пространство приводит к их охлаждению и сопровождается цепью процессов с участием как заряженных (электронов, ионов, атомов, заряженных кластеров), так и нейтральных частиц. Рассмотрены режимы эволюции системы, которые приводят к конденсации атомов с образованием больших кластеров как заряженных, так и нейтральных. Проанализированы экспериментальные аспекты создания интенсивных потоков кластеров в рассмотренных режимах и связанные с ними приложения.

PACS numbers: 21.60.G, 47.70.M, 82.40.R

Содержание

1. Введение (665).
 2. Заряженные частицы в расширяющейся плазме (667).
2.1. Генерация слабоионизованного пара вблизи горячей поверхности. 2.2. Нарушение ионизационного равновесия в расширяющейся плазме. 2.3. Распад электронов и образование отрицательных ионов. 2.4. Взаимная нейтрализация положительных и отрицательных ионов.
 3. Большие кластеры в горячем газе (673).
3.1. Равновесные распределения кластеров. 3.2. Тепловой режим расширения конденсируемого пара. 3.3. Процессы испарения и коагуляции кластеров. 3.4. Время жизни возбужденного кластера.
 4. Излучение в горячем газе, содержащем кластеры (683).
4.1. Излучение малых макроскопических капель. 4.2. Сечение фотопоглощения металлических кластеров. 4.3. Кластерные ионы в источниках света.
 5. Рост кластеров в расширяющемся газе (689).
5.1. Образование молекул при расширении атомного газа. 5.2. Эволюция кластеров в расширяющемся ионизованном газе. 5.3. Кинетика процессов конденсации в расширяющемся газе.
 6. Экспериментальные аспекты образования кластеров в расширяющихся пучках (695).
6.1. Кластерные пучки в кластерной физике. 6.2. Экспериментальное исследование интенсивных кластерных пучков.
 7. Заключение (701).
- Список литературы (701).

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН, 127412, Москва, Ижорская ул., 13/19
Тел./факс (095) 190-42-44
E-mail: postmaster@ufn.msk.su

Статья поступила 21 июня 1993 г.,
после доработки 21 февраля 1994 г.

1. Введение

В данном обзоре проанализированы процессы, сопровождающие истечение горячего газа в вакуум или буферный газ в режиме, когда в расширяющемся газе образуются кластеры. Процесс образования кластеров в расширяющемся пучке атомов происходит наиболее эффективно, если в нем присутствуют ионы, которые являются центрами конденсации. Простейший способ создания пучка кластеров связан с облучением поверхности лазерным излучением средней интенсивности, в результате чего температура поверхности достигает нескольких тысяч градусов. Это вызывает интенсивное испарение поверхности, так что давление пара вблизи поверхности составляет десятки и сотни атмосфер. Испаренный материал формирует пучок атомов, в котором в силу высокой температуры поверхности присутствует небольшая примесь ионов. Эти ионы являются далее центрами конденсации. Другой способ получения пучка кластеров использует источник газа или пара, представляющего собой закрытый сосуд, из которого пучок газа (пара) вытекает через сопло. В процессе расширения газовой струи в ней образуются кластеры.

Впервые кластерные пучки были получены в Германии [1–3] при испускании пара, образованного в источнике, через малое сопло в вакуум. В этих работах были разработаны и методы анализа пучка путем измерения масс-спектра ионов, образуемых при соударении кластеров с электронами. Последующее развитие этой техники [5–9] включает в себя как модификацию источника пара и методов формирования пучка, так и методов детектирования пучка кластеров. Использование дополнительной ионизации пучка расширяющегося пара под действием пересекающего его электронного пучка привело к созданию так называемого метода "пучка кластерных ионов" [10–11], который способствовал развитию метода для

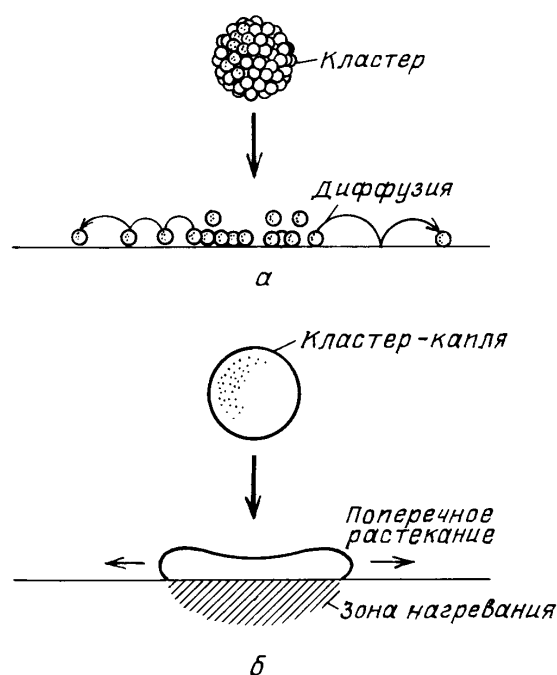


Рис. 1. Модель столкновения кластера с поверхностью при его прилипании к поверхности и растекании по ней [12, 195]. *а* — Кластер после контакта с поверхностью разбивается на отдельные атомы, которые диффундируют по поверхности. *б* — Кластер ведет себя подобно жидкой капле, которая прилипает к поверхности и растекается по ней

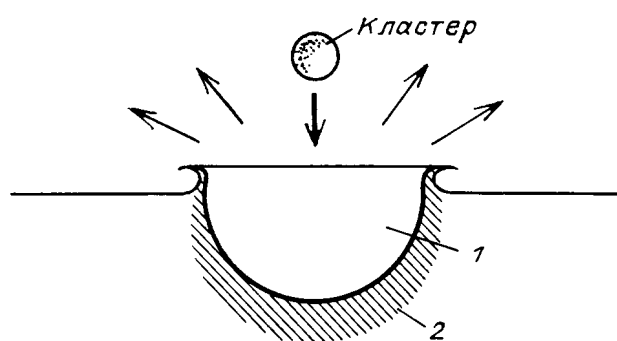


Рис. 2. Столкновение быстрого кластера с поверхностью вызывает появление ударной волны, которая приводит к образованию кратера (1) на поверхности и расплавленной зоны (2) на его границе [12, 195]

прикладных целей. Удобства в применениях пучка заряженных кластеров связаны с возможностью ускорять ионы внешним электрическим полем, достигая соответствующих энергий кластеров в пучке. Это обеспечивает возможность использования кластерного пучка, сталкивающегося с поверхностью твердого тела, для разных целей. На рис. 1, 2 представлен характер взаимодействия ускоренного кластера с поверхностью в зависимости от его энергии [12]. При малых энергиях (рис. 1) кластеры ложатся на поверхность и образуют пленку, при больших энергиях (рис. 2) они создают кратеры на поверхности материала и вызывают его эрозию. Поэтому кластерные пучки используются не только для напыления пленок, но и для чистки поверхности [10]. Кластерные пучки обеспечивают высокие скорости роста пленок вплоть до 74 nm s^{-1} , которые наблюдались для кластеров серебра [13, 14], а максимальная скорость эрозии под действием

сфокусированного пучка кластерных ионов меди составляла [15, 16] 70 nm s^{-1} .

Преимущества кластерного пучка для напыления пленок по сравнению с атомными связано с относительно малым расхождением пучка из-за большой массы кластеров, а также возможностью управления пучком в случае заряженных кластеров. Кроме того, энергия, выделяемая при формировании пленки из кластеров, в несколько раз меньше, чем при формировании пленки из отдельных атомов. Поэтому процесс создания пленок из кластерного пучка проходит эффективнее и мягче, чем из атомного. Это обеспечивает широкое применение кластерного пучка для задач микроэлектроники [5, 10, 11, 17–28].

Наряду с этим возможны и другие применения кластерных пучков, связанные с проблемой термоядерного синтеза [7, 29–31], сборкой новых материалов из кластеров [32, 33], созданием магнитных материалов из кластеров [34, 35] и т.д.

Целью данного обзора является другая сторона проблемы, относящаяся к характеру процессов при расширении пара в пространство. В режимах расширения пара, приводящих к образованию кластеров, эти процессы разнообразны, а их сочетание создает специфические неравновесные условия. Продемонстрируем это на примере расширения и охлаждения слабоионизованного пара, полученного при лазерном облучении поверхности, разбив процессы на несколько групп в соответствии со стадиями эволюции слабоионизованного пара. К первой группе процессов, которая отвечает первой стадии эволюции слабоионизованной плазмы, относятся процессы с участием электронов — ионизация атомов электронным ударом, тройная рекомбинация электронов и атомных ионов, диссоциативная рекомбинация электронов и молекулярных газов, прилипание электронов к атомам с образованием отрицательных ионов. В завершение этой группы процессов плазма, содержащая электроны и атомные ионы, превращается в плазму, содержащую отрицательные и положительные ионы.

Эволюция заряженных частиц в рассматриваемой плазме существенна, ибо далее ионы служат ядрами конденсации в охлаждающейся плазме. Ко второй группе процессов отнесем процессы перезарядки положительных ионов на отрицательных, которые характеризуют потерю заряженных частиц в плазме и приводят к взаимной нейтрализации ионов. Процессы перезарядки ионов происходят одновременно с процессами третьей группы, отвечающими росту и испарению кластеров. При этом отметим, что в данном случае конденсация является процессом роста заряженных кластеров. Согласно классической теории конденсации [36–40] вероятность испарения небольшого незаряженного кластера значительно превышает вероятность его роста. Поэтому большие нейтральные кластеры в слабоионизованном газе образуются не из малых нейтральных кластеров в результате их роста, а из больших заряженных кластеров в результате их коагуляции. В неионизованном паре нейтральные кластеры образуются при большой степени его пересыщения, так что для этого необходимо относительно высокое давление пара в источнике.

Существенной особенностью рассматриваемой системы является ее неравновесность по разным степе-

ням свободы на разных этапах эволюции. Рассмотрим для иллюстрации первую из них, ионизационную неравновесность [41–43]. На первой стадии расширения плазмы, когда температура плазмы достаточно велика, имеет место ионизационное равновесие в плазме, так что плотности электронов и ионов определяются формулой Саха. Время установления этого равновесия обратно пропорционально плотности электронов, т.е. оно резко возрастает с падением температуры плазмы. При определенной температуре оно сравнивается со временем расширения плазмы, так что при более низких температурах имеет место нарушение ионизационного равновесия в плазме, т.е. плотность электронов и ионов определяется не температурой плазмы, а характером ее эволюции. При этом существенно, что последующие процессы с участием электронов протекают в неравновесной плазме и заряженные частицы являются далее центрами конденсации.

Таким образом, анализируя образование кластеров в результате эволюции плазмы и учитывая, что процессы в плазме протекают в определенной последовательности, можно представить более или менее единую физическую картину ее эволюции, несмотря на то, что она управляется многими процессами. Это интересно как с точки зрения понимания характера развития системы, так и в прикладном плане, связанном с оптимальной организацией процесса. Для демонстрации этого рассмотрим один из аспектов проблемы при эволюции рассматриваемой лазерной плазмы. Необратимый распад электронов плазмы может идти по двум каналам — превращению их в отрицательные ионы или диссоциативной рекомбинации их с молекулярными ионами. Если первый канал слабый, то на последующей стадии эволюции в плазме имеется мало ионов, которые являются центрами конденсации. Тем самым для эффективной переработки плазмы в кластеры необходимо, чтобы в ней эффективно образовывались отрицательные ионы. Рассмотрим, например, плазмохимическую переработку соединений металлов, которые на первой стадии нагреваются в плазмотроне до высоких температур, приводящих к их распаду на атомы, и далее образуемая плазма выпускается в пространство. Тогда конденсация атомов металла на ионах приведет к переводу металла в состав кластеров, и таким образом осуществляется разделение элементов. С точки зрения сказанного ранее для эффективного протекания процесса необходимо, чтобы атомы исходных соединений могли образовывать весьма стабильные отрицательные ионы. Например, для получения указанным способом кластеров металлов удобно использовать их соединения с галогенами.

Рассматриваемые процессы, протекающие в расширяющейся струе плазмы, приводят к образованию заряженных и нейтральных кластеров. Если эти кластеры долгое время находятся в ограниченном пространстве, процесс может продолжаться дальше, приводя к образованию структур, состоящих из твердых частиц — фрактальных агрегатов [44–52] и фрактальных нитей [53, 54]. Процесс образования фрактальных агрегатов изучен достаточно хорошо (см., например, обзоры и монографии [52–72]). В частности, образование фрактальных агрегатов в послесвечении газового разряда ведет к резкому увеличению выхода излучения из объема распадающейся плазмы, причем основной вклад в мощность излучения в соответствии с размерами фракталь-

ных агрегатов может давать оптическая область спектра (см., например, обзор [73]). В данном обзоре, однако, мы ограничимся только стадиями процесса, связанными с образованием кластеров. Это имеет отношение к системам, в которых расширяющийся газ или плазма распространяется в форме пучка и в нем происходит конденсация, т.е. образуются кластеры. Данный обзор посвящен анализу протекающих при этом процессов.

2. Заряженные частицы в расширяющейся плазме

2.1. Генерация слабоионизованного пара вблизи горячей поверхности

Начальной стадией рассматриваемых процессов является относительно плотный газ (пар) или равновесная плазма, которые далее расширяются в вакуум или в пространство, занятое буферным газом. В связи с приложениями мы рассмотрим два способа создания потока расширяющейся плазмы. В первом из них сначала в источнике образуется горячий пар (рис. 3, 4), который через сопло выпускается в вакуум или буферный газ. С помощью скимера из потока пара формируется газодинамический поток атомов, в котором под действием внешнего электронного пучка (см. рис. 4) могут быть созданы ионы. В другом случае ионизованный газ создается путем воздействия высоких потоков энергии на поверхность. Нагревание поверхности приводит к испарению ее материала в виде слабоионизованного пара. При этом потоки энергии могут быть перенесены на поверхность в виде лазерного луча, электрического тока, электронного пучка и т.д.

Рассмотрим второй способ создания расширяющейся плазмы более подробно. Тогда более удобным является лазерный способ введения энергии на поверхность, хотя возможен и электрический способ, но он сложнее. Видимо, электрический способ создания испаренных потоков слабоионизованного пара реализуется в катод-

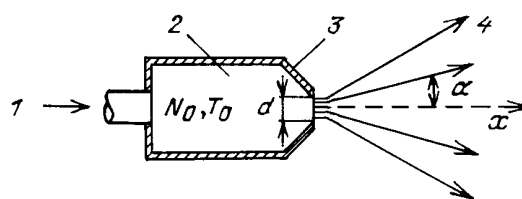


Рис. 3. Схема источника расширяющегося пучка нейтральных кластеров [9]. 1 — поток газа, 2 — камера торможения, 3 — сопло, 4 — граница пучка

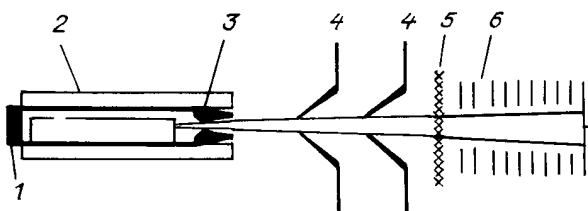


Рис. 4. Схема источника кластерных ионов [209]. 1 — камера, 2 — нагреватель, 3 — сопло, 4 — скимер, 5 — электронный пучок, 6 — ускоритель кластерных ионов. В данной схеме пары цезия образуются в результате испарения жидкого металла, находящегося в камере

ных пятнах дугового разряда. При этом лазерное излучение, создавая поток испаренного материала, не взаимодействует с ним. Это означает, что вводимые мощности относительно невелики, так что лазерное излучение не поглощается испаряемой плазмой. При более высоких потоках лазерного излучения возможен лазерный пробой, вызываемый поглощением лазерного излучения испаряемой слабоионизованной плазмой [74–76]. Избегая эти процессы, мы ограничиваемся потоками лазерного излучения на поверхность, не превышающими 10^7 Вт см^{-2} [74–76].

Отметим еще одну сторону проблемы. Взаимодействие лазерного излучения с нагреваемой им поверхностью носит нелинейный характер. Это может привести к ряду интересных эффектов как в пространственном распределении температуры на поверхности облучаемого объекта, так и в колебаниях температуры со временем (см., например, [77–79]). Далее мы не будем рассматривать эти эффекты, считая распределение температуры на поверхности объекта стабильным.

Рассмотрим вопросы, протекающие вблизи поверхности. Будем считать, что длина пробега испаряемых атомов много меньше размера поверхности. Это позволяет рассматривать задачу эволюции испаряемого материала как одномерную. Подводимый к поверхности поток энергии приводит к ее разогреванию до температуры T_{sur} ¹. Этой температуре отвечает поток испаряемых атомов $j(T_{\text{sur}})$. На испарение атомов тратится практически вся подводимая к поверхности энергия — оценки показывают, что другие каналы отвода энергии от поверхности несущественны. Считая, что распределение испаряемых атомов по скоростям вблизи поверхности является полумаксвелловским, имеем следующее соотношение для баланса потоков энергии у поверхности:

$$P = (\Delta H + 2T_{\text{sur}})j(T_{\text{sur}}), \quad (2.1)$$

где P — поток энергии, поглощаемый поверхностью, ΔH — энергия связи атома в твердом теле при температуре T_{sur} , т.е. энергия связи в макроскопической системе, приходящаяся на один атом, $\Delta H + 2T_{\text{sur}}$ — средняя энергия, которая тратится на испарение одного атома.

Величину $j(T_{\text{sur}})$ определим из условия, что при равновесии вблизи поверхности потоки испаряемых с поверхности атомов и атомов, конденсируемых на нее, равны. Введем параметр ξ — вероятность того, что сталкивающийся с поверхностью атом прилипает к ней. Тогда из условия равновесия пара вблизи поверхности имеем

$$j(T_{\text{sur}}) = \frac{1}{4} \xi N_{\text{sat}}(T_{\text{sur}}) \left(\frac{8T_{\text{sur}}}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (2.2)$$

где $N_{\text{sat}}(T_{\text{sur}})$ — плотность атомов при давлении насыщенного пара, m — масса атома. Уравнения (2.1) и (2.2) характеризуют баланс энергии у поверхности и определяют температуру поверхности при заданном потоке поглощаемой энергии. При этом плотность испаряющихся атомов вблизи поверхности равна $\xi N_{\text{sat}}(T_{\text{sur}})$.

¹ Здесь и далее температура выражается в энергетических единицах, так что часто используемый переводной множитель между единицами энергии и температуры здесь опускается.

Вблизи поверхности, пока расстояние до нее не превышает длины свободного пробега атомов, распределение испаряемых атомов по скоростям является полумаксвелловским, поскольку испаряемые атомы удаляются от поверхности. Далее, поток атомов формируется в газодинамический пучок. Процесс формирования газодинамического пучка изучен в работах [80–82], результатами которых мы далее воспользуемся. Параметры формируемого пучка зависят от давления газа в пространстве, куда направляются испаряемые атомы. Далее мы рассмотрим предельный случай, когда давление испаряемых атомов в пучке велико по сравнению с давлением буферного газа. Тогда испаряемые атомы движутся со звуковой скоростью и параметры пучка отвечают балансу потока атомов и энергии вблизи поверхности и в газодинамическом пучке:

$$j = uN_b, \quad 2T_{\text{sur}} = \frac{1}{2} Mu^2 + \frac{5}{2} T_b, \quad (2.3)$$

где N_b — плотность атомов в пучке, T_b — температура пучка, $u = (\gamma T_b/M)^{1/2}$ — скорость звука, параметр γ — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, которое для атомного газа равно 5/3. Из этих соотношений устанавливается простая связь между параметрами испаряющегося атомного газа до и после формирования пучка:

$$T_b = 0,69 T_{\text{sur}}, \quad N_b = 0,25 N_{\text{sur}}. \quad (2.4)$$

Уравнение (2.3) определяет параметры сформированного пучка. Для демонстрации результатов рассмотрим пример, который в дальнейшем удобно использовать для разных процессов, протекающих в системе, и тем самым дать его в качестве иллюстрации полной физической картины рассматриваемого явления. Таким примером здесь и далее будет плазма, образуемая при лазерном облучении медной поверхности. В статье будут рассмотрены и примеры, связанные с другим способом образования атомного пучка. Примем следующие параметры взаимодействия лазерного излучения с поверхностью: эффективность использования энергии лазерного излучения для испарения атомов (т.е. доля энергии лазерного излучения, которая тратится на испарение атомов) равна 0,3, вероятность прилипания атомов меди к поверхности при их контакте равна $\xi = 0,2$. В табл. I приводятся параметры рассматриваемой медной плазмы вблизи поверхности для характерных значений падающих на поверхность потоков энергии, которые отвечают исследуемому режиму. Давления насыщенных

Таблица I. Параметры медной плазмы, образуемой при облучении медной поверхности лазерным излучением. Используются значения параметров: 30% энергии лазерного излучения поглощается поверхностью и вероятность прилипания атомов меди к поверхности равна $\xi = 0,2$

	Поток энергии излучения, Вт см ⁻²		
	10 ⁷	3 · 10 ⁶	10 ⁶
T_{sur} , К	7340	5440	4410
N_{sur} , 10 ¹⁹ см ⁻³	11	4,1	1,6
P_{sur} , атм	110	30	9,4
T_b , К	4910	3640	2950
N_b , 10 ¹⁹ см ⁻³	2,8	1,0	0,4
P_b , атм	19	5,0	1,6
$N_{\text{e,b}}$, 10 ¹⁴ см ⁻³	160	2,1	0,1

паров меди получены аппроксимацией [83, 84] на более высокие температуры. В использованных обозначениях индексом *sur* отмечены параметры испаряемой плазмы вблизи поверхности, индексом *b* — ее параметры в пучке, $N_{e,b}$ — равновесная плотность электронов в сформированном пучке.

Далее мы будем использовать этот пример для демонстрации результатов по мере анализа разных элементов явления. Поэтому уточним условия анализируемого процесса. Примем мощность лазерного излучения 10 кВт, причем фокусируя это излучение можно получить произвольный поток энергии в рассматриваемом интервале 10^6 – 10^7 Вт см⁻². Характерное время распространения плазмы порядка 10^{-5} с, и этот процесс считается квазистационарным. Это означает, что длительность импульса лазерного излучения превышает время эволюции плазмы $\sim 10^{-5}$ с. Поэтому используемый лазер может быть импульсным или импульсно-периодическим, и приведенные параметры лазера легко достижимы. Например, в случае импульсного лазера с длительностью импульса 10^{-3} с требуется энергия в импульсе 10 Дж. Длина волны генерируемого излучения не имеет принципиального значения и учитывается нами введением коэффициента поглощения излучения поверхностью.

2.2. Нарушение ионизационного равновесия в расширяющейся плазме

Образовавшийся пучок слабоионизованной плазмы движется в направлении от поверхности и расширяется, что приводит к его охлаждению. В зависимости от условий создания пучка, а также параметров сопла и скимера, используемых в источниках пучка, угол, который граница пучка образует с осью симметрии конуса пучка, находится в пределах $\alpha = 5 - 15^\circ$ [85]. Далее, при проведении оценок мы примем $\alpha = 10^\circ$. Закон изменения для плотности потока атомов j на расстоянии x от поверхности в случае лазерного испарения поверхности имеет вид:

$$j(x) = j(0)(1 + x \tan \alpha \cdot R_0^{-1})^2,$$

где R_0 — радиус нагреваемого на поверхности пятна. Учитывая, что расширение газа является адиабатическим, найдем характер изменения его температуры и плотности по мере удаления пучка от испаряемой поверхности. Считая, что испаряемый материал состоит в основном из атомов, имеем связь плотности атомов с температурой в адиабатическом процессе [38, 86–88]

$$N \sim T^{3/2}.$$

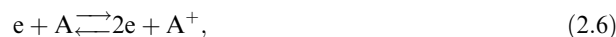
Поскольку плотность потока атомов $j \sim N\bar{v} \sim T^2$ (\bar{v} — направленная скорость пучка), то в соответствии с вышеприведенной формулой для потока в пучке атомов температура пучка изменяется по следующему закону по мере удаления от испаряемой поверхности:

$$T = T_0(1 + x \tan \alpha \cdot R_0^{-1})^{-1}. \quad (2.5)$$

Принципиальное значение имеет эволюция электронной плотности по мере расширения слабоионизованной плазмы в пространство. Действительно, на последующих стадиях расширения плазмы электроны превращаются в отрицательные ионы, которые вместе с поло-

жительными ионами становятся центрами конденсации испаренного материала. При рекомбинации электронов и ионов последующая конденсация невозможна. Поэтому далее мы проанализируем характер эволюции электронной компоненты по мере расширения слабоионизованной плазмы.

При высоких температурах слабоионизованного газа скорость установления ионизационного равновесия относительно велика, так что плотность электронов дается формулой Саха и экспоненциально зависит от температуры плазмы. Поскольку частота установления ионизационного равновесия пропорциональна плотности электронов, она резко падает с уменьшением температуры. При определенной температуре скорость установления ионизационного равновесия сравнивается со скоростью расширения плазмы, и далее ионизационное равновесие нарушается. Ниже мы представим асимптотическую теорию [41–43, 89] для эволюции электронной компоненты, используя то, что ионизационное равновесие поддерживается за счет процессов



где e , A , A^+ — электрон, атом и ион соответственно. Для константы скорости тройной рекомбинации при невысоких температурах используем выражение [90]

$$K(T) = CT^{-9/2},$$

где $C = 2,0 \cdot 10^{-8}$ см⁶ К^{9/2} с⁻¹ [91].

Характерное время установления ионизационного равновесия $\tau_e \sim (KN_e^2)^{-1}$. Согласно формуле (2.5) время охлаждения плазмы за счет расширения равно

$$\tau_T = \left(\frac{d \ln T}{dt} \right)^{-1} = R(u \tan \alpha)^{-1}, \quad (2.7)$$

где R — текущий радиус пучка плазмы. Очевидно, ионизационное равновесие нарушается, когда время установления ионизационного равновесия τ_e сравнивается с временем изменения равновесной плазмы. Здесь $N_s \sim \exp(-J/2T)$ — равновесная плотность электронов, определяемая формулой Саха, поэтому J — потенциал ионизации атомов. Как видно, $d \ln N_e / dt = -(J/T)/\tau_T$, так что нарушение ионизационного равновесия происходит при температурах, когда

$$\tau_e \sim \tau_T \frac{T}{J}. \quad (2.8)$$

При более низких температурах ионизацией атомов электронным ударом можно пренебречь, и в соответствии с (2.6) уравнение баланса для плотности электронов имеет вид (учитываем квазинейтральность плазмы)

$$\frac{dN_e}{dt} = -KN_e^3.$$

Его решение

$$N_e = \left(\int_{t_0}^t K dt \right)^{-1/2}, \quad (2.9)$$

где t_0 — момент времени, в который выполняется условие (2.8).

Для более точного учета нижнего предела в формуле (2.9) используем уравнение баланса для плотности электронов в виде

$$\frac{dN_e}{dt} = KN_e(N_s^2 - N_e^2), \quad (2.10)$$

где N_s — равновесная плотность электронов, определяемая формулой Саха. При медленном изменении температуры это уравнение имеет решение $N_e = N_s$, т.е. соответствует ионизационному равновесию в системе. При быстром изменении температуры $N_s \ll N_e$, поэтому ионизацией атомов можно пренебречь и решение уравнения дается формулой (2.9).

Найдем асимптотическое решение уравнения (2.10). Примем, что переходная область достаточно узкая и будем считать, что в этой области $K = \text{const}$ и $N_s \sim \exp(-\alpha t/2)$, где $\alpha = 2J/(T\tau_T)$, ибо $N_s \sim \exp(-J/2T)$. Тогда уравнение (2.10) принимает вид

$$\frac{dN_e}{dt} = KN_e[N_s^2(0)\exp(-\alpha t) - N_e^2].$$

Его решение при больших t дается выражением

$$N_e^{-2} = 2K\alpha^{-1}[\alpha t - \ln(2KN_s^2(0)\alpha^{-1}) - C], \quad (2.11)$$

где $C = 0,577$ — постоянная Эйлера. Как видно, это решение не зависит от выбранного начального момента времени. Сравнивая его с (2.9), можно определить значение параметра t_0 :

$$\alpha t_0 = C + \ln(2KN_s^2(0)\alpha^{-1}).$$

Для этого момента времени выполняется соотношение

$$KN_s^2(t_0) = \frac{1}{2}\alpha \exp(-C) = \frac{0,28J}{T\tau_T}. \quad (2.12)$$

Как видно, полученное соотношение совпадает с (2.8), но в нем уточнено значение начальной точки отсчета.

Теперь введем в формулу (2.9) температурную зависимость для константы скорости процесса на больших интервалах изменения температуры и времени. Согласно формуле (2.5) имеем $T \sim 1/R$, где R — текущий радиус сечения пучка. Кроме того, $dR/dt \sim u \sim T^{1/2}$, откуда $\tau_T = (d \ln T/dt)^{-1} \sim T^{-3/2}$. Используя эту зависимость, получим из формулы (2.9) с учетом (2.12)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_e^2} &= \frac{1}{3}K(T)\tau_{\text{ex}}(T)\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^6\right] = \\ &= 0,093J\left[\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)^6\right]\left(N_s^2(T_0)T_0\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где температура T_0 отвечает моменту времени t_0 .

Полученные результаты позволяют описать эволюцию электронной компоненты плазмы при расширении ее в пространство. Для демонстрации результатов используем рассматриваемый пример лазерной медной плазмы (см. табл. I). Ее параметры, относящиеся к эволюции электронной и атомной компонент на начальной стадии расширения пучка плазмы, где конденсация испаряемого материала не существенна, представлены в табл. II. Температура T_0 , определяемая формулой (2.12), является границей ионизационного равновесия. Температура T_c при заданном законе изменения плотности

атомов в пучке с температурой $N(T)$ определяется соотношением

$$N(T_c) = N_{\text{sat}}(T_c), \quad (2.14)$$

где $N_{\text{sat}}(T)$ — плотность насыщенного пара при данной температуре. При более низких температурах возможна конденсация атомов на медной поверхности, находящейся при той же температуре.

В табл. II использованы следующие обозначения: N_e — плотность электронов, N_s — равновесная плотность электронов. Как видно, при температуре T_c имеет место сильное нарушение ионизационного равновесия, что ускоряет процесс конденсации при последующем охлаждении плазмы, если ионы являются центрами конденсации пересыщенного пара.

Таблица II. Параметры эволюции лазерной медной плазмы

	Поток энергии излучения, Вт см ⁻²		
	10 ⁷	3 · 10 ⁶	10 ⁶
Радиус облучаемого пятна, мм	0,18	0,33	0,56
T_e , К	3740	3910	4100
$\tau_T(T_e)$, 10 ⁻⁶ с	0,96	1,4	2,6
T_c , К	3270	2720	2360
N_e , 10 ¹⁸ см ⁻³	15	6,4	2,9
$N_e(T_c)$, 10 ¹⁴ см ⁻³	12	5,8	3,0
$N_e(T_c)(N_s(T_c))^{-1}$	6,8	67	600
T_a , К	2990	2670	2400
T_r , К	2740	2450	2250
$Y(T_a)$	2,0	1,9	1,6
$N_i(0)$, 10 ¹⁴ см ⁻¹³	2,0	1,0	0,9
$N_i(\infty)$, 10 ¹³ см ⁻³	2,7	3,3	3,5

2.3. Распад электронов и образование отрицательных ионов

В рассматриваемой расширяющейся плазме электроны и ионы превращаются в кластерные ионы и становятся центрами конденсации, забирая на себя испарившийся материал. Поэтому для эволюции такой системы существенной является стадия превращения электронов в отрицательные ионы, а положительных атомных ионов — в молекулярные. На этой стадии представляют интерес следующие процессы:



Как видно, электроны распадаются по двум каналам (2.15), (2.17), и от конкуренции этих каналов зависит последующая эволюция плазмы. В частности, в предельном случае, когда электроны распадаются в результате диссоциативной рекомбинации (2.15), плотность ионов на последующей стадии эволюции системы становится малой, и конденсация испаренного материала не происходит.

Далее мы рассмотрим версию, когда времена установления равновесий (2.15) и (2.17) значительно меньше времени охлаждения плазмы. Это выполняется, в частности, при эволюции рассматриваемой в качестве примера медной плазмы. В этом случае при каждой текущей температуре плазмы имеется термодинамическое равновесие для процессов (2.15) и (2.17), так что плотности

электронов N_e и отрицательных ионов $[A^-]$, а также плотности атомных $[A^+]$ и молекулярных $[A_2^+]$ ионов связаны между собой формулой Саха:

$$\begin{aligned}\frac{N_e}{[A^-]} &= a \exp\left(-\frac{EA}{T}\right) = X(T), \\ \frac{[A^+]}{[A_2^+]} &= b \exp\left(-\frac{D}{T}\right) = Y(T).\end{aligned}\quad (2.18)$$

Здесь EA — энергия связи электрона в отрицательном ионе, D — энергия диссоциации положительного молекулярного иона, a , b — числовые коэффициенты, слабо (по степенному закону) зависящие от температуры плазмы T ; далее этой зависимостью будем пренебрегать, поскольку существенная для рассматриваемой стадии процесса область температур относительно узкая.

Учитывая квазинейтральность плазмы, введем полную плотность положительно и отрицательно заряженных частиц

$$N_i = N_e + [A^-] = [A^+] + [A_2^+].$$

Как видно, доля электронов от полной плотности заряженных частиц при соответствующей температуре составляет $X/(1+X)$, а доля положительных атомных ионов — $Y/(1+Y)$. При этом диссоциативная рекомбинация приводит к необратимому процессу потери заряда, тогда как прилипание электронов к атому сохраняет полную плотность заряженных частиц, меняя только их сорт. Имеем уравнение баланса для плотности электронов

$$\frac{dN_e}{dt} = -\alpha N_e [A_2^+] + \left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{at},$$

где α — коэффициент диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов, второе слагаемое учитывает переход электронов в отрицательные ионы. Это уравнение баланса удобно переписать для полной плотности заряженных частиц в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = -\alpha N_e [A_2^+] = -\alpha N_i^2 X[(1+X)(1+Y)]^{-1}.$$

Переходя от времени к переменной X , так что

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X}{\tau_T} \frac{EA}{T},$$

приведем уравнение к виду

$$\frac{dN_i}{dX} = -VN_i^2[(1+X)(1+Y)]^{-1},$$

где $V = \alpha \tau_{ex} T/EA$. Решение этого уравнения дает:

$$N_i^{-1} = (N_i(\infty))^{-1} + V \int dX[(1+X)(1+Y)]^{-1}.$$

Отсюда следует, что после прохождения системой области рекомбинации плотность заряженных частиц равна

$$N_i(t = \infty) = N_i(t = 0)[1 + VJN_i(t = 0)]^{-1}, \quad (2.19)$$

где

$$J = \int_0^\infty dX[(1+X)(1+Y)]^{-1}.$$

Искомый интеграл $J = 1$, если $X = Y$. Параметры X и Y изменяются от нуля до бесконечности. Введем значения температур T_a , T_r на основе соотношений

$$X(T_a) = 1, \quad Y(T_r) = 1, \quad (2.20)$$

которые характеризуют область температур, где протекают соответствующие процессы. Имеем $Y = Y(T_a)X^k$, где $k = D/EA$. Искомый интеграл нетрудно вычислить численно. В рассматриваемом случае медной плазмы он составляет $J = 0,5-0,6$.

Табл. II содержит некоторые параметры лазерной медной плазмы, связанные с рассматриваемыми процессами. Из-за отсутствия информации по рекомбинации молекулярных ионов меди были использованы для этого случая значения коэффициентов диссоциативной рекомбинации электронов с ионами аргона Ar_2^+ [92, 93]. Поэтому данные, относящиеся к эволюции плотности заряженных частиц, в этой области параметров носят оценочный характер.

Анализируя эти данные табл. II, обратим внимание на следующее. Область температур, где происходит распад электронной компоненты, расположена ниже температуры T_c , при которой возможна конденсация пара на плоской поверхности. Соответственно, конденсация пара в объеме с образованием кластеров происходит еще при более низких температурах. Кроме того, диссоциативная рекомбинация электронов и молекулярных ионов может привести к уничтожению заметной части заряженных частиц.

2.4. Взаимная нейтрализация положительных и отрицательных ионов.

Поскольку скорость конденсации пропорциональна плотности ионов, которые являются ядрами конденсации, то на стадии конденсации существенную роль играют процессы, приводящие к разрушению ионов. Далее, рассмотрим процессы, связанные с перезарядкой отрицательного иона на положительный, что приводит к взаимной нейтрализации ионов.

Рассмотрим этот процесс, протекающий по схеме



В результате этого процесса электрон отрицательного кластера переходит в поле положительно заряженного кластера. Используем для этого процесса асимптотическую модель [94], отвечающую малой энергии связи электрона в отрицательном ионе. Тогда вероятность перехода электрона является резкой функцией от расстояния наибольшего сближения кластеров. При малых энергиях столкновения сечение процесса (2.21) равно

$$\sigma = \pi \frac{e^2}{\varepsilon} R_0, \quad R_0 \ll \frac{e^2}{\varepsilon}, \quad (2.22)$$

где e — заряд электрона, ε — энергия столкновения, R_0 — расстояние наибольшего сближения, при котором вероятность перезарядки порядка единицы.

Анализ [94] показывает, что при малых значениях $\gamma = (2m_e EA/\hbar^2)^{1/2}$ (EA — энергия сродства кластера к электрону, m_e — масса электрона, \hbar — постоянная Планка) параметр $R_0\gamma$ слабо зависит от других параметров задачи. Это объясняется тем, что переход происходит на хвосте волновой функции электрона в отрицательном ионе, которая экспоненциально $\sim \exp(-r\gamma)$ падает с увеличением расстояния r от кластера. По этой причине параметр $R_0\gamma$ можно считать не зависящим от условий задачи и для рассматриваемых условий принять $R_0\gamma \approx 6$ [94]. Учитывая это и формулу (2.22), получим для константы скорости взаимной нейтрализации, проводя усреднение по максвелловскому распределению кластеров по скоростям

$$k \approx 30 e^2 [(\mu T)^{1/2} \gamma]^{-1}, \quad (2.23)$$

где T — температура, μ — приведенная масса кластеров.

Приведенная масса кластеров, содержащих q_1 и q_2 атомов, равна

$$\mu = m \frac{q_2 + q_1}{q_1 q_2}, \quad (2.24)$$

где m — масса отдельного атома. Таким образом, имеем уравнение баланса для плотности заряженных кластеров

$$\frac{dN_+}{dt} = - \frac{30e^2}{\gamma(mT)^{1/2}} \left\langle \left(\frac{q_1 + q_2}{q_1 q_2} \right)^{1/2} \right\rangle N_+^2. \quad (2.25)$$

Здесь N_+ — плотность заряженных кластеров, учитывается квазинейтральность системы и усреднение отвечает текущему распределению кластеров по размерам. Используя простейшую функцию распределения кластеров по числу атомов q в нем

$$f(q) = \frac{\exp(-q/\bar{q})}{\bar{q}}, \quad (2.26)$$

где \bar{q} — среднее число атомов в кластере, преобразуем уравнение баланса (2.25) к виду

$$\frac{dN_+}{dt} = -k_r N_+^2 \bar{q}^{-1/2}, \quad (2.27)$$

где $k_r = 84e^2/[\gamma(mT)^{1/2}]$.

Отметим, что наряду с условием малости температуры выражение для константы скорости нейтрализации справедливо для не очень больших кластеров. Необходимо, чтобы расстояние между кластерами, на котором происходит переход электрона из поля нейтрального в поле положительного кластера, превышало размер кластера.

Проведем соответствующие оценки для кластеров меди. Энергия сродства атома меди к электрону равна $EA = 1,23$ эВ [95, 96], т.е. $\gamma = 0,3/a_0$, где a_0 — радиус Бора. Работа выхода меди, т.е. энергия сродства к электрону для бесконечно большого кластера равна 4,4 эВ [97], т.е. $\gamma = 0,57/a_0$. Для кластеров с $q < 30$ энергия сродства к электрону менее 3 эВ [98]. На основе этого примем $\gamma = 0,4/a_0$, так что расстояние между кластерами, определяющее сечение взаимной нейтрали-

зации кластеров, равно $R_0 \approx 15a_0$. Число атомов, содержащихся в кластере радиуса R_0 , составляет $q = 4\pi R_0^3 \rho / 3m$, где m — масса атома, ρ — плотность конденсированного материала. Для меди эта величина составляет $q \sim 100$, что и является пределом, выше которого формула (2.23) несправедлива. При этом параметр k_0 в рассматриваемом случае меди составляет $k_r \approx 4 \cdot 10^{-8}$ см³ с для интересующих нас температур, где начинается конденсация.

При больших размерах кластеров расстояние наибольшего сближения, отвечающее взаимной нейтрализации кластеров, равно сумме их радиусов. Тогда из формулы (2.22) получим для сечения взаимной нейтрализации кластеров следующее выражение:

$$\sigma = \pi \frac{e^2}{\varepsilon} (r_1 + r_2), \quad r_1, r_2 \ll \frac{e^2}{\varepsilon}, \quad (2.28)$$

где r_1, r_2 — радиус соответствующего кластера. Соответственно, усредненная по максвелловскому распределению кластеров константа скорости процесса равна

$$k = \left(\frac{8\pi}{T\mu} \right)^{1/2} e^2 (r_1 + r_2). \quad (2.29)$$

Усредняя это выражение с использованием функции распределения (2.26) кластеров по числу атомов в них, получим

$$k = \left(\frac{8\pi}{T\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \left\langle \left(\frac{q_1 + q_2}{q_1 q_2} \right)^{1/2} (q_1^{1/3} + q_2^{1/3}) \right\rangle \approx \approx 13 e^2 T^{-1/2} m^{-1/6} \rho^{-1/3} \bar{q}^{-1/6}, \quad (2.30)$$

где m — масса атома, ρ — плотность конденсированного материала. Представим формулу (2.30) в виде

$$k = k_{\text{rec}} \bar{q}^{-1/6},$$

где

$$k_{\text{rec}} = 13e^2 T^{-1/2} m^{-1/6} \rho^{-1/3}. \quad (2.31)$$

Это дает следующее уравнение баланса для плотности кластерных ионов:

$$\frac{dN_+}{dt} = -k_{\text{rec}} N_+^2 \bar{q}^{-1/6}. \quad (2.32)$$

Здесь N_+, N_- — плотность положительных и отрицательных кластерных ионов, $N_+ = N_-$.

При выводе уравнения баланса (2.32) было использовано допущение (2.22), согласно которому искривление траектории за счет кулоновского взаимодействия ионов существенно изменяет расстояние наибольшего сближения при их столкновении. В общем случае выражение для сечения рассматриваемого процесса вместо (2.22) принимает вид

$$\sigma = \pi e^2 \frac{R_0}{\varepsilon} + \pi R_0^2. \quad (2.33)$$

В рамках жидкой модели для кластеров эффективное расстояние наибольшего сближения равно сумме радиусов сталкивающихся ионов $R_0 = r_1 + r_2$, где r_1, r_2 — радиусы сталкивающихся кластеров. Тогда мы получим для константы скорости коагуляции

$$k_{\text{coag}} = \langle [8T(\pi\mu)^{-1}]^{1/2} \pi(r_1 + r_2)^2 \rangle = 13,5 T^{1/2} m^{1/6} \rho^{-2/3}. \quad (2.34)$$

Используя для сечения процесса выражения (2.33) вместо (2.22), заменим уравнение баланса (2.31) следующим уравнением:

$$\frac{dN_+}{dt} = -(k_{\text{rec}} \bar{q}^{-1/6} + k_{\text{coag}} \bar{q}^{1/6}) N_+^2. \quad (2.35)$$

Значения искомых констант скоростей при температуре T_c , при которой давление слабоионизованной плазмы совпадает с давлением насыщенного пара при данной температуре, представлены в табл. III для рассматриваемого случая лазерной медной плазмы. Они позволяют проанализировать влияние процесса перезарядки отрицательного кластерного иона на положительный во время роста кластеров на характер распада зарядов в системе. Этот анализ будет дан и далее вместе с анализом роста заряженных кластеров.

Таблица III. Параметры и скорости процессов в расширяющейся медной плазме

	Поток энергии излучения, Вт см ⁻²		
	10 ⁶	3 · 10 ⁶	10 ⁷
T_c , К	3270	2720	2360
k_r , 10 ⁻⁸ см ³ с ⁻¹	3,7	4,1	4,4
k_{rec} , 10 ⁻⁸ см ³ с ⁻¹	1,0	1,1	1,2
k_{coag} , 10 ⁻¹⁰ см ³ с ⁻¹	4,6	4,2	3,9
k_0 , 10 ⁻¹¹ см ³ с ⁻¹	6,6	6,0	5,6
$s = N_m(N + N_m)^{-1}$	0,23	0,33	0,44
q_{cr}	340	590	900

Таким образом, эволюция расширяющегося слабоионизованного газа, испаренного с поверхности или образованного другим способом, включает в себя серию последовательных процессов с участием заряженных частиц. Соотношение между временами этих процессов и процессов движения газа создает специфические условия развития системы, так что ее состояние существенно отличается от состояния термодинамического равновесия. Выживание заряженных частиц в такой системе имеет принципиальное значение для конденсации газа на следующей стадии расширения, ибо, далее, ионы становятся ядрами конденсации.

3. Большие кластеры в горячем газе

3.1. Равновесные распределения кластеров

По мере расширения слабоионизованный газ достигает таких параметров, что его давление сравнивается с давлением насыщенного пара при данной температуре. Тогда в расширяющемся газе может начаться конденсация, связанная с образованием и ростом кластеров, причем заряженные частицы будут играть роль ядер конденсации. Соответствующую температуру обозначим T_c . Отметим, что реально процесс конденсации протекает при более низких температурах. В частности, в табл. III представлена доля молекул s в рассматриваемой медной плазме при температуре T_c в случае термодинамического равновесия между атомами и молекулами. Из нее можно заключить, что среднее число атомов в молекулах и кластерах не сильно отличается от единицы. Кроме того, напомним, при температуре T_r ,

приведенной в табл. II, плотность атомных и молекулярных ионов в системе одинакова. Как видно, даже при равновесных условиях переход от атомного пара к паре, содержащему кластеры, происходит при температурах, гораздо меньших T_c .

Другая особенность процесса конденсации связана с неустойчивостью нейтральных кластеров вплоть до большого числа атомов в них. Согласно классической теории конденсации [36–40] в рамках модели жидкой капли существует критический радиус кластера или критическое число атомов в нем, отвечающее минимальному значению функции распределения кластеров по размерам при условии термодинамического равновесия. Определим равновесную функцию распределения кластеров по числу атомов в нем, используя следующие предположения. Во-первых, находясь в рамках модели жидкой капли для кластера, будем считать, что свойства поверхностного слоя кластера такие же, как у макроскопической системы. Во-вторых, равновесие осуществляется в результате прилипания или испарения отдельных атомов.

Используя аналогию поверхности данного кластера и макроскопической поверхности, рассмотрим сначала потоки прилипания и испарения, относящиеся к макроскопической поверхности. Поток прилипания атомов из газовой фазы к макроскопической поверхности равен

$$j_{\text{прил}} = [T(2\pi m)^{-1}]^{1/2} N \xi, \quad (3.1)$$

где первый множитель представляет собой среднюю компоненту скорости атомов, нормальную к поверхности, m — масса атома, N — плотность атомов, ξ — вероятность прилипания к поверхности сталкивающегося с ней атома. Поток испаряемых атомов дается формулой

$$j_{\text{исп}} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{sub}}}{T}\right), \quad (3.2)$$

где параметр A слабо зависит от температуры и определяется свойствами поверхности, ε_{sub} — энергия связи для поверхностного атома, которая совпадает с энергией сублимации для макроскопической системы связанных атомов. При плотности атомов N_{sat} , равной плотности насыщенных паров при данной температуре, потоки прилипания и испарения совпадают (см. формулу (2.2)), т.е.

$$j_{\text{прил}} = [T(2\pi m)^{-1}]^{1/2} N_{\text{sat}}(T) \xi.$$

Для кластеров, моделируемых жидкой каплей, имеем то же выражение (3.1) для потока прилипающих к поверхности атомов, а в выражении для потока испаряемых атомов (3.2) следует использовать энергию связи поверхностного атома с кластером ε_q , зависящую от числа атомов q в кластере. Тем самым формула (3.2) для кластера имеет вид

$$j_{\text{исп}} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_q}{T}\right) = [T(2\pi m)^{-1}]^{1/2} N_{\text{sat}}(T) \xi \exp\left[-\frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}}}{T}\right]. \quad (3.3)$$

При наличии термодинамического равновесия между кластерами, содержащими $q-1$ и q атомов, числа актов

в единицу времени для разрушения и образования кластеров совпадают, т.е.

$$N_q j_{\text{исп}} = N_{q-1} j_{\text{прил}}, \quad (3.4)$$

где N_q — плотность кластеров, содержащих q атомов. Отсюда получаем

$$N_{q-1} \frac{N}{N_q} = N_{\text{sat}} \exp \left[-\frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}}}{T} \right]. \quad (3.5)$$

По своей структуре это соотношение совпадает с распределением Саха. Действительно, оно отвечает равновесию

$$A_{q-1} + A \rightleftharpoons A_q, \quad (3.6)$$

где A — атом, и в этом отношении является полной аналогией распределения Саха для больших значений q . Поэтому левая часть соотношения (3.5) отвечает любым значениям q в случае, если термодинамическое равновесие поддерживается прилипанием отдельных атомов. Правая часть этого соотношения отвечает большим значениям q . Интересно, насколько оно работает при малых q за пределами его применимости. Для этого в табл. IV приводятся значения величины

$$f = \frac{N^2}{N_m N_{\text{sat}}(T)} \exp \left(\frac{D - \varepsilon_{\text{sub}}}{T} \right), \quad (3.7)$$

где N_m — плотность двухатомных молекул, D — энергия диссоциации двухатомной молекулы. Величина f есть отношение левой части распределения Саха в случае равновесия между атомами и двухатомными молекулами к выражению в правой части (3.5), относящейся к большим кластерам. Это отношение было бы равно единице, если бы (3.5) совпадала с распределением Саха для $q = 2$. В табл. IV дается давление насыщенного пара в торр при рассматриваемой температуре. Параметры молекул для меди и серебра взяты соответственно из [100] и [101].

Таблица IV

	$P_{\text{sat}}, \text{торр}$	1	10	100	1000
Ag	T_{sat}, K	1634	1896	2258	2792
	f	1,0	0,96	0,88	0,79
Cu	T_{sat}, K	1596	1820	2114	2525
	f	4,4	4,1	3,9	3,5

Введем степень пересыщения пара

$$S = \frac{N}{N_{\text{sat}}(T)}. \quad (3.8)$$

Тогда формула (3.5) принимает вид [102]

$$\frac{N_q}{N_{q-1}} = S \exp \left[\frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}}}{T} \right]. \quad (3.9)$$

Отсюда находим критический размер кластера q_{cr} , которому отвечает минимальное значение плотности кластеров

$$S \exp \left[\frac{\varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}}}{T} \right] = 1, \quad S > 1. \quad (3.10)$$

Определим критический размер капли для классической теории гомогенной конденсации [36–40], где кластер моделируется жидкой каплей. Тогда число атомов в кластере q связано с его радиусом r соотношением

$$q = 4\pi\rho r^3 (3m)^{-1}, \quad (3.11)$$

где ρ — плотность жидкости, m — масса атома, и полная энергия связи атомов в кластере равна

$$E_q = \varepsilon_{\text{sub}} q - 4\pi r^2 \alpha, \quad (3.12)$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Отсюда получим для энергии связи поверхностного атома в кластере

$$\varepsilon_q = \frac{dE_q}{dq} = \varepsilon_{\text{sub}} - \alpha [32\pi m (3\rho q)^{-1}]^{1/3}.$$

Подставляя это выражение в формулу (3.10), имеем для критического числа атомов в кластере

$$q_{\text{cr}} = 32\pi m^2 \{ 3\rho^2 [\alpha (T \ln S)^{-1}]^3 \}^{-1}, \quad (3.13)$$

или для критического радиуса кластера-капли

$$r_{\text{cr}} = 2\alpha m (\rho T \ln S)^{-1}. \quad (3.14)$$

Полученные выражения соответствуют классической теории гомогенной конденсации. При этом критическому радиусу отвечает минимальная равновесная плотность кластеров. Это означает, что при эволюции пробного кластера по достижении критического размера кластер далее будет расти. Если же размер кластера меньше критического, его последующая эволюция связана с испарением. Критический размер кластера достаточно велик. В табл. III приводятся значения q_{cr} для медной плазмы вблизи температуры T_c и степени пересыщения пара $S = 2$.

Поскольку $\varepsilon_{\text{sub}} \gg T$, то значение критического числа атомов в кластере достаточно велико. В частности, для рассматриваемой медной плазмы, расширяющейся в пространство, $q_{\text{cr}} \sim 10^3$ (см. табл. III). Большие значения q_{cr} означают, что конденсация в реальной расширяющейся плазме может происходить только на ионах, как центрах конденсации. Соответственно, в рассматриваемой расширяющейся плазме происходит рост только заряженных кластеров. Нейтральные кластеры могут образовываться в системе только в результате коагуляции больших заряженных кластеров.

Формулы (3.5) или (3.9) позволяют связать равновесную плотность кластеров при данной температуре с плотностью атомов. Эта связь может быть установлена с экспоненциальной точностью и имеет вид

$$N_q = N S^q \exp \left(-\frac{E_{\text{sur}}(q)}{T} \right), \quad (3.15)$$

где

$$E_{\text{sur}}(q) = \sum_{k=1}^q (\varepsilon_{\text{sub}} - \varepsilon_k),$$

— поверхностная энергия кластера.

Как видно, если использовать разложение E_{sur} по степеням $1/q^{1/3}$ и ограничиться первым членом разложения, то точность полученного результата порядка $\exp(\text{const} \cdot q^{1/3})$. Если ограничиться двумя членами разложения, то точность будет определяться не зависящим от q сомножителем и окажется значительно хуже, чем для случая, представленного в табл. IV. Более точное нахождение предэкспоненциального множителя требует полной информации о системах связанных состояний при всех значениях q .

Обратим внимание на следующее обстоятельство. В соответствии с формулой (3.5) при больших значениях $q > q_{\text{cr}}$ плотность кластеров растет с ростом числа атомов в кластере, т.е. при условиях термодинамического равновесия системы, кластеры, содержащие небольшое число атомов, в том числе и свободные атомы, не вносят вклада в полную массу связанных атомов.

Однако реально имеет место другая ситуация. Привязываясь к плотности атомов при определении плотности кластеров, мы тем самым полагаем, что полное термодинамическое равновесие для кластеров, которое выражается формулой (3.15), не работает для больших q . Это означает, что рассматриваемые времена эволюции данной системы, содержащей атомы и кластеры, когда процесс начинается от системы свободных атомов, малы по сравнению с характерными временами роста нейтральных кластеров больших размеров. При этом соотношение между плотностями кластеров близких размеров, отвечающее формулам (3.5), (3.9), справедливо, ибо время установления равновесия (3.6) относительно мало и не превышает времени установления термодинамического равновесия между атомами и двухатомными молекулами. Этим условиям и отвечают полученные распределения (3.5), (3.9), (3.15) для кластеров больших, но ограниченных размеров.

3.2. Тепловой режим расширения конденсируемого пара

Принципиальной особенностью процесса конденсации является характер отвода энергии, выделяемой при конденсации. Эта энергия относительно велика. Она сравнима с энергией, затрачиваемой на испарение атомов, и значительно превышает кинетическую энергию атомов. Поэтому энерговыделение за счет конденсации меняет характер изменения температуры при расширении газа.

Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим первую стадию процесса конденсации, когда в атомном пучке образуются молекулы. Считая, что пучок расширяется в вакуум, т.е. давление газа в пучке значительно превышает давление буферного газа, в который он истекает, определим характер изменения температуры при адиабатическом расширении пучка. Ранее, когда пренебрегалось образованием молекул, изменение температуры пучка по мере его расширения определялось формулой (2.5).

Изменение внутренней энергии системы при расширении составляет

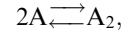
$$dE = dQ + p dV, \quad (3.16)$$

где p — давление газа, V — объем выделенного газа, Q — энергия атомов и молекул, содержащихся в этом объеме. Пусть в этом объеме имеется n_a атомов и n_m молекул.

Для определенности будем считать $\hbar\omega \ll T \ll D$, где $\hbar\omega$ — колебательная энергия, D — энергия диссоциации молекулы. Тогда имеем

$$Q = \frac{3}{2} T n_a + \left(\frac{7}{2} T - D \right) n_m.$$

Кроме того, считая, что равновесие между атомами и молекулами происходит по схеме



имеем, что числа атомов и молекул связаны формулой Саха:

$$n_a^2 n_m^{-1} \sim T^{-1/2} \exp(-D/T),$$

т.е. $(2 dn_a/n_a) - (dn_m/n_m) = (dT/T)(D/T - 1/2)$.

Поскольку этот процесс имеет место при сохранении полного числа ядер, имеем $2dn_a + dn_m = 0$, т.е.

$$\frac{dn_a}{dT} = (n_a^{-1} + n_m^{-1})^{-1} \frac{D/T - 1/2}{2T}. \quad (3.17)$$

Введем полное число атомов и молекул в рассматриваемом элементе газа $n = n_a + n_m$. Имеем

$$\begin{aligned} dQ &= \left[\left(\frac{3n_a}{2} + \frac{7n_m}{2} \right) + \frac{3T}{2} \frac{\partial n_a}{\partial T} + \left(\frac{7T}{2} - D \right) \frac{\partial n_m}{\partial T} \right] dT = \\ &= \left[\frac{3n_a}{2} + \frac{7n_m}{2} + (n_a^{-1} + n_m^{-1})^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(D - \frac{T}{2} \right) \left(D - \frac{11T}{4} \right) \frac{1}{T^2} \right] dT. \end{aligned}$$

Поскольку $n = NV$, где N — плотность атомов и молекул, второе слагаемое в формуле (3.16) имеет вид

$$p dV = -nT \frac{dN}{N}.$$

Отсюда, используя условие адиабатичности процесса $dE = 0$, получим связь между температурой и плотностью газа. Представляя эту зависимость в виде

$$N \sim T^\kappa \quad (3.18)$$

и вводя долю молекул в газе $s = n_m/n$, получим

$$\kappa = \frac{3}{2} + 2s + s(1-s) \left(D - \frac{T}{2} \right) \left(D - \frac{11T}{4} \right) T^{-2}. \quad (3.19)$$

Как видно, в случае $s = 0$ мы имеем рассмотренный ранее закон расширения атомного газа $\kappa = 3/2$. Однако, поскольку $D \gg T$, даже при небольшой концентрации молекул отклонение от этого закона может быть заметным. Для иллюстрации этого выясним, как меняется температура атомов в пучке, движущемся от испаряемой поверхности, при малой концентрации молекул s . При $s = 0$ эта зависимость дается формулой (2.5) $T/T_0 = R/R_0$, где R — радиус пучка, R_0 , T_0 — его радиус и температура в области формирования пучка.

Из условия $jR^2 \sim TNR^2 = \text{const}$ имеем

$$\frac{dR}{R} = - \left(\frac{1}{4} + \frac{\kappa}{2} \right) \frac{dT}{T} = - \left(1 + \frac{s D^2}{2 T^2} \right) \frac{dT}{T}.$$

При этом мы учли $D \gg T$. Поскольку $s \sim \exp(D/T)$, то $dT = -T^2 ds/Ds$ и решение этого уравнения имеет вид

$$\ln \left(\frac{R}{R_0} \right) = \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{s}{2} \frac{D}{T}. \quad (3.20)$$

Отметим, что это выражение справедливо для произвольного $s \ll 1$ и является разложением по малому параметру T/D .

Рассмотрим тепловой режим расширения газа, в котором происходит рост кластеров. В этом случае термодинамическое равновесие между плотностью атомов и плотностью больших кластеров нарушается, так что закон изменения температуры при расширении газа требует знания еще одного параметра, связанного со скоростью роста кластеров. Ориентируясь на задачу, связанную с ростом заряженных кластеров, мы рассмотрим ее в следующей постановке. Будем считать, что эволюция кластеров определяется процессами прилипания атомов к кластерам и испарения атомов из них, т.е. процессами (3.6). Тогда число кластеров в выделенной области не меняется со временем, увеличивается только их объем. Положим, кроме того, что размер кластеров сосредоточен в небольшом интервале $\Delta q \ll \bar{q}$, где $\bar{q}(t)$ — среднее число атомов в кластере, Δq — ширина функции распределения кластеров по числу атомов в нем. Наряду с этим будем считать число кластеров в выделенной области n_{cl} малым по сравнению с числом атомов n_a в ней. В рассматриваемом далее случае, когда конденсация идет на заряженных кластерах, это условие отвечает малой степени ионизации газа или пара. При этих условиях рассмотрим далее тепловой режим расширяющегося газа.

Представим выражение для внутренней энергии (3.16) рассматриваемого элемента газа при заданных условиях. Поскольку давление газа при рассматриваемых условиях создается атомами, второе слагаемое в формуле (3.16), как и ранее, равно

$$p dV = -n_a \frac{T dN_a}{N_a} + T dn_a,$$

где N_a — плотность атомов, $n_a = N_a V$ — их число для выделенного элемента газа. Для первого слагаемого формулы (3.16) имеем следующее выражение:

$$dQ = d \frac{3Tn_a}{2} + d(3T\bar{q}n_{cl}) - d \sum_q E_q n_q. \quad (3.21)$$

Первое слагаемое в этой формуле отвечает кинетической энергии атомов, второе — колебательному возбуждению кластера, так что $n_{cl} = \sum_q n_q$ — полное число кластеров, \bar{q} — среднее число атомов в кластере. При этом считаем кластер макроскопической частицей, энергию колебательных квантов считаем малой по сравнению с тепловой энергией и используем закон Дюлонга и Пти для теплоемкости кластера. В третьем слагаемом формулы (3.21) E_q — полная энергия связи атомов в кластере, состоящем из q атомов. Это слагаемое учитывает внутреннюю энергию кластеров как системы связанных атомов.

Последнее слагаемое в формуле (3.21) имеет вид

$$d \sum_q E_q n_q = \frac{dE_q}{dq} n_{cl} d\bar{q} = \varepsilon_q n_{cl} d\bar{q},$$

где ε_q — энергия связи поверхностного атома с кластером. Для больших значений q , когда кластер становится макроскопической частицей, $\varepsilon_q = \varepsilon_{sub}$, где ε_{sub} — приходящаяся на один атом энергия сублимации макроскопической системы. Используя условие сохранения полного числа атомов в выделенном элементе объема

$$dn_a + n_{cl} d\bar{q} = 0,$$

приведем последующее слагаемое формулы (3.21) к виду

$$d \sum_q E_q n_q = -\varepsilon_{sub} dn_a.$$

Учитывая $\varepsilon_{sub} \gg T$ и пренебрегая членами порядка T/ε_{sub} по сравнению с единицей, получим из уравнения сохранения полной энергии $dE = 0$:

$$\frac{3}{2} \left(1 + \frac{2\bar{q}n_{cl}}{n_a} \right) \frac{dT}{T} - \frac{dN_a}{N_a} - \varepsilon_{sub} \frac{dn_a}{Tn_a} = 0. \quad (3.22)$$

Это уравнение дает связь между плотностью и температурой расширяющегося газа, если задать скорость конденсации атомов на кластерах. Поскольку последняя величина зависит от температуры газа, задача определения характера изменения температуры со временем может стать самосогласованной.

Формальное решение уравнения (3.22) имеет вид соотношения (3.18), где значение параметра κ равно

$$\kappa = \frac{3}{2} (1 + 2\bar{q}c) + c \frac{\varepsilon_{sub}}{T} \frac{d\bar{q}}{dT}, \quad (3.23)$$

где $c = n_{cl}/n_a$ — концентрация ядер конденсации, число которых не изменяется в процессе конденсации. Как видно, при отсутствии кластеров ($c = 0$) формула (3.23) соответствует адиабатическому расширению атомного газа ($\kappa = 3/2$).

Таким образом, наличие кластеров в газе изменяет характер теплового баланса при адиабатическом расширении газа. Это проявляется в выражении для параметра адиабатического расширения (3.2) в двух отношениях. Во-первых, на внутренних степенях свободы кластера сосредотачивается некоторая энергия. Во-вторых, при прилипании атомов к кластеру выделяется энергия, соответствующая энергии образующейся связи.

3.3. Процессы испарения и коагуляции кластеров

Рост заряженных кластеров протекает в результате прилипания к ним атомов. Одновременно с этим происходит испарение атомов с поверхности кластера. Учитывая эти процессы, опишем эволюцию заряженного кластера в пересыщенном паре, используя для него модель жидкой капли.

Получим уравнение баланса для роста большого кластера при учете только процессов прилипания атомов к кластеру. Будем считать, что кластер моделируется жидкой каплей, так что воспринимается сталкивающимся с ним атомом как макроскопическая частица радиуса r . Кроме того, будем считать размер кластера малым по сравнению с длиной свободного пробега атомов. Тогда сечение прилипания атома к кластеру равно $\pi r^2 \xi$, где ξ — вероятность того, что столкнувшийся с поверхностью атом прилипает к ней. Уравнение баланса для числа атомов в кластере $q \gg 1$ с учетом

только процессов прилипания атомов к кластеру принимает вид

$$\frac{dq}{dt} = \bar{v}N \cdot \pi r^2 \xi, \quad (3.24)$$

где $\bar{v} = (8T/\pi m)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость атомов, m — масса атома, N — плотность атомов.

Включим в формулу (3.24) испарение атомов, используя выражения (3.1) и (3.3) для потоков прилипания атомов к кластеру и испарения атомов с его поверхности. Получим

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{8\pi T}{m}\right)^{1/2} r^2 \left\{ N - N_{\text{sat}}(T) \exp\left[-\frac{(\varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}})}{T}\right] \right\}. \quad (3.25)$$

При этом вероятность прилипания атома к кластеру при столкновении с ним мы положили равным единице ($\xi = 1$). В рамках модели жидкой капли введем радиус кластера на основе соотношения (3.11): $r = (3q/4\pi\rho)^{1/3}$, где ρ — плотность жидкости. Усредним уравнение баланса (3.25) по числу атомов в кластере с использованием функции распределения (2.25). Получим на основе формулы (3.25)

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \bar{q}^{2/3} k_0 \left\{ N - N_{\text{sat}}(T) \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{\bar{q}} - \varepsilon_{\text{sub}})}{T}\right] \right\}, \quad (3.26)$$

где

$$k_0 = 1,93\xi T^{1/2} m^{1/6} \rho^{-2/3}. \quad (3.27)$$

Значения констант скоростей для рассматриваемого случая расширения лазерной медной плазмы при температуре T_c представлены в табл. III, а характерные времена эволюции этой плазмы в режиме конденсации приведены в табл. V.

Наряду с рассмотренными процессами роста кластера в результате конденсации и испарения атомов определенную роль в росте кластера играет коагуляция кластеров, т.е. объединение двух кластеров при столкновении. Кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по числу атомов в кластере $f(q, t)$ имеет следующий вид, если пренебречь процессами спонтанного распада кластера на части, в том числе испарением атомов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(q, t)}{\partial t} = & \int_0^q k(q_1, q - q_1) f(q_1, t) f(q - q_1, t) dq_1 - \\ & - f(q, t) \int_0^\infty k(q, q_1) f(q_1, t) dq_1, \end{aligned} \quad (3.28)$$

где $k(q_1, q_2)$ — константа скорости объединения кластеров с числом атомов q_1 и q_2 в кластер с числом атомов в нем $q_1 + q_2$, и функция распределения кластеров по размерам нормирования на N_{cl} — полную плотность кластеров:

$$\int_0^\infty f(q, t) dq = N_{\text{cl}}. \quad (3.29)$$

Интегрируя уравнение (3.28) по q , мы получим уравнение $dN/dt = 0$. Это означает, что кинетическое урав-

Таблица V. Параметры конденсации медной плазмы

	Удельная мощность излучения, Вт см ⁻²		
	10 ⁷	3 · 10 ⁶	10 ⁶
$\tau_r, 10^{-5}$ с	1,5	1,1	0,8
$t_c, 10^{-7}$ с	1,0	2,5	4,6
$\tau_{\text{exp}}, 10^{-6}$ с	4,2	4,4	4,5
$x_c, \text{мм}$	0,08	0,13	0,20
$\kappa, 10^{-17}$ см ³	1,0	4,2	9,4
$N_+, 10^{14}$ см ⁻³	2,0	1,0	0,6
$N_-, 10^{13}$ см ⁻³	1,4	1,4	1,8
$\bar{q}, 10^4$	3,8	3,2	1,6
$r_0, \text{нм}$	4,7	4,5	3,6
$r_0 T_c e^{-2}$	0,9	0,7	0,5

нение в использованной форме соответствует сохранению полной плотности кластеров в процессе их слипания. Такое имеет место при эволюции заряженных кластеров, которые являются центрами конденсации. Поэтому кинетическое уравнение в форме (3.28) описывает эволюцию заряженных кластеров.

Используя условие (2.21), представим константу скорости коагуляции двух кластеров в соответствии с (2.28) в виде

$$k = \left(\frac{8\pi}{Tm}\right)^{1/2} e^2 (r_1 + r_2) = k_c F(q_1, q_2), \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} k_c = & \left(\frac{8\pi}{Tm}\right)^{1/2} e^2 \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{2/3} = \\ & = 3,11 e^2 T^{-1/2} m^{-1/6} \rho^{-1/3} = 0,24 k_{\text{rec}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$F(q_1, q_2) = \left(\frac{q_1 + q_2}{q_1 q_2}\right)^{1/2} (q_1^{1/3} + q_2^{1/3}), \quad (3.32)$$

и константа скорости k_{rec} дается формулой (2.31).

Умножим уравнение (3.13) на q и проинтегрируем по dq (числу атомов в кластере). Получим

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{q}}{dt} = & k_c N \left[\int_0^\infty q dq \int_0^q dq_1 F(q_1, q - q_1) f(q_1, t) f(q - q_1, t) - \right. \\ & \left. - \int_0^\infty q dq \int_0^\infty dq_1 F(q_1, q) f(q, t) f(q_1, t) \right]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Далее мы используем приближенное решение (3.28) для случая, когда константа скорости коагуляции (3.31) не зависит от числа атомов в кластере, т.е. $F(q_1, q_2) = \text{const}$. Тогда решением уравнения (3.28) является $f(q, t) = N_{\text{cl}} \exp(-q/\bar{q})/\bar{q}$. Подставляя его в уравнение (3.33), получим

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = 0,9 k_{\text{rec}} N_{\text{cl}} \bar{q}^{5/6}, \quad (3.34)$$

где константа скорости k_{rec} определена в формуле (2.31). Отметим, что степень расхождения констант скоростей в уравнениях (2.32) и (3.34) характеризует ошибку, к которой приводит использование приближенного решения.

Выполнение проделанных операций для нейтральных кластеров, для которых сечение коагуляции равно $\pi(r_1 + r_2)^2$, где r_1, r_2 — радиусы сталкивающихся кластеров, дает следующее уравнение баланса вместо (3.34):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = 1,1 k_{\text{coag}} N_{\text{cl}} \bar{q}^{7/6}, \quad (3.35)$$

где k_{coag} дается формулой (2.35). Опять различие констант скорости коагуляции в уравнениях баланса (2.33) и (3.35) характеризует точность аппроксимации, которая использовалась при получении результата.

Уравнения (3.34) и (3.35) не имеют практического значения в силу однократного характера процесса взаимной нейтрализации кластеров. Тем не менее проведенное сравнение констант скоростей в уравнениях (2.32) и (3.34), а также в уравнениях (2.33) и (3.35) полезно, поскольку позволяет оценить точность используемого метода усреднения в 10%.

Заметим, что при нарушении условия (2.22), т.е. в случае, когда сечение коагуляции определяется формулой (2.33), уравнение баланса для среднего числа атомов в кластере принимает вид

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = N_c \bar{q}^{5/6} (k_{\text{rec}} + k_{\text{coag}} \bar{q}^{1/3}). \quad (3.36)$$

В табл. V представлены параметры эволюции рассматриваемой медной плазмы, полученные в соответствии с проведенным анализом.

Отметим, что константы скорости (2.35) и (3.27) различаются численным множителем, так что

$$\frac{k_{\text{coag}}}{k_0} = 7, 0.$$

Это означает, что они имеют одну и ту же структуру $k \sim v_a r_a^2$, где $v_a \sim (T/m)^{1/2}$ — тепловая скорость атома, $r_a \sim (m/\rho)^{1/3}$ — размер, отвечающий одному атому, находящемуся в конденсированной системе. Одинаковая зависимость констант скоростей k_{coag} и k_0 от параметров задачи объясняется тем, что из параметров T , m , ρ можно построить только одну комбинацию с размерностью константы скорости. Сами же эти константы скоростей имеют разную природу и выделены из уравнений баланса, отвечающим разным процессам. Действительно, константа скорости конденсации k_0 относится к скорости роста кластера за счет прилипания к нему атомов, которое в отсутствии процессов испарения имеет вид

$$\left(\frac{d\bar{q}}{dt} \right)_{\text{con}} \sim v_a r_q^2 N, \quad (3.37)$$

где $v_a \sim (T/m)^{1/2}$ — тепловая скорость атома, $r_q \sim q^{1/3} r_a$ — размер кластера, N — плотность атомов, и в этом уравнении учтено, что каждое прилипание атома к кластеру увеличивает число атомов в нем на единицу. Уравнение баланса для роста кластеров за счет коагуляции имеет вид

$$\left(\frac{d\bar{q}}{dt} \right)_{\text{coag}} \sim v_q r_q^2 N_n \bar{q}.$$

Здесь $v_q \sim v_a / q^{1/2}$ — характерная скорость кластера, N_n — плотность кластеров и учтено, что слипание двух кластеров увеличивает число атомов в кластере на величину $\sim \bar{q}$. Таким образом,

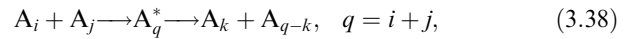
$$\left(\frac{d\bar{q}}{dt} \right)_{\text{con}} \left(\frac{d\bar{q}}{dt} \right)_{\text{coag}}^{-1} \sim N (N_{\text{cl}} \bar{q}^{1/2})^{-1}.$$

Отсюда следует, что, во всяком случае, пока большинство атомов находится в свободном состоянии, рост кластеров определяется прилипанием атомов к ним.

3.4. Время жизни возбужденного кластера

Характер роста кластеров зависит от процесса объединения двух кластеров. Этот процесс сопровождается перестройкой многих связей и поэтому протекает эффективно только в случае, если сталкивающиеся кластеры жидкие. Возбужденный кластер, образующийся в результате слипания двух кластеров, может распасться на части. Далее, мы выясним каналы его распада и время жизни.

Рассматриваемый процесс описывается следующей схемой:



где A — атом. Простейший анализ этого процесса [103, 104] использует его энергетические параметры. Продемонстрируем возможности такого анализа в случае использования модели жидкой капли для кластера. В этом случае энергия связи атомов кластера, содержащего q атомов, равна

$$E = \varepsilon_\infty q - A q^{2/3}, \quad (3.39)$$

где ε_∞ — энергия связи на один атом для макроскопической системы связанных атомов, второй член в правой части формулы (3.39) соответствует поверхностной энергии и пропорционален площади поверхности кластера. Считая кластер сферическим, имеем следующее выражение для энергии, которая тратится на распад кластера в процессе (3.38):

$$\Delta E = A \left[(q - k)^{2/3} + k^{2/3} - q^{2/3} \right]. \quad (3.40)$$

Вероятность процесса распада падает с увеличением этой разности. Как следует из формулы (3.40), $\Delta E(k)$ растет с ростом k , т.е. наиболее вероятные каналы распада возбужденного кластера соответствуют освобождению одного или небольшого числа атомов.

Формула (3.40) справедлива для больших q и k , тогда как наибольший интерес представляют небольшие значения k . Поэтому далее мы используем результаты реалистической модели для кластера, состоящего из атомов с короткодействующим взаимодействием, которая описывает кластеры инертных газов. Если атомы в твердом кластере моделируются твердыми шарами, она отвечает кубической гранецентрированной или гексагональной структуре кластера. На рис. 5 дана зависимость энергии

$$\Delta E(q, k) = E(q) - E(k) - E(q - k), \quad (3.41)$$

которая тратится на процесс распада (3.38) при нулевой температуре для рассматриваемой плотной упаковки атомов в кластере. Используются данные [105, 106] для энергетических параметров этих кластеров. Для малых кластеров предпочтительнее структура икосаэдра, в которой кластеры моделируются мягкими шарами. На рис. 6 приведена зависимость (3.41) для кластеров со структурой икосаэдра в случае, когда взаимодействие между атомами кластера описывается потенциалом

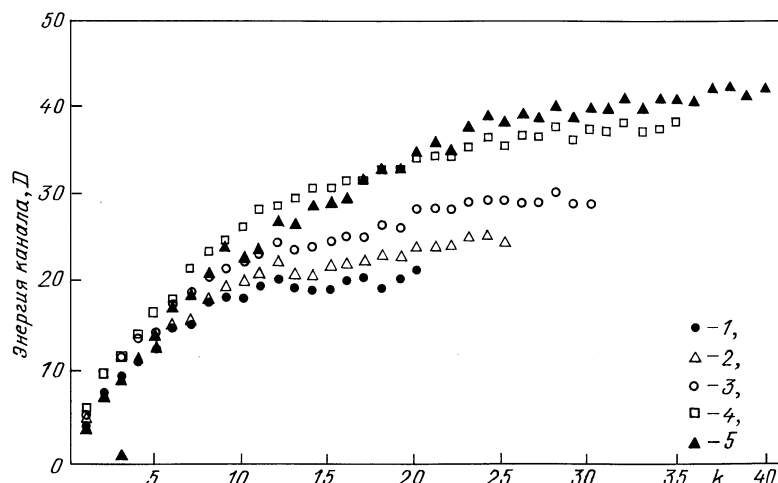


Рис. 5. Энергия, выделяемая при слипании двух кластеров с короткодействующим потенциалом взаимодействия атомов ($A_k + A_{q-k} \rightarrow A_q$). Полное число атомов образующегося кластера q равно 40(1), 50(2), 60(3), 70(4), 80(5). Использованы данные [105, 106]

Леннарда–Джонса. Энергетические параметры этих кластеров взяты из расчетов [107, 108]. Отметим, что на указанных рисунках, как и далее, энергии связи выражены в единицах энергии диссоциации D двухатомной молекулы. Из анализа рис. 5, 6 следует тот же вывод, что и из формулы (3.40), согласно которому предпочтительный канал распада возбужденного кластера соответствует освобождению одного атома.

Далее, мы подсчитаем время жизни долгоживущего комплекса, который образуется в результате слипания двух кластеров. Мы будем опираться на статистическую модель распределения по внутренним степеням свободы кластера. Кластер, состоящий из q атомов, имеет $s = 3q - 6$ колебательных степеней свободы, и переходы между ними устанавливают статистическое равновесие. Для простоты мы примем частоты этих колебаний одинаковыми и равными ω . Тогда для полного числа состояний кластера с энергией возбуждения ΔE получим

$$W_{ps} = \frac{(p + s - 1)!}{p!(s - 1)!}, \quad (3.42)$$

где $p = \Delta E / \hbar\omega$ — полное число колебательных возбуждений системы, s — число колебательных степеней свободы.

Распределение (3.42) может быть получено следующим образом. Возьмем s колебаний (осцилляторов) и p возбуждений, расположив их следующим образом. Первый осциллятор поместим на первое место, а остальные осцилляторы и возбуждения расположим друг за другом случайным образом, получив таким способом некоторую последовательность рассматриваемых элементов. Примем число возбуждений для данного осциллятора равным числу соответствующих элементов, стоящих в полученной последовательности после данного осциллятора и перед следующим. Тогда полное число вариантов для распределения возбуждений по осцилляторам равно числу сочетаний из полного числа случайно расположенных элементов последовательности $p + s - 1$ по числу осцилляторов $s - 1$ и описывается формулой (3.42).

Таким же способом определим число вариантов, при которых энергия возбуждения системы не превышает данную величину $\Delta E = p\hbar\omega$. Это распределение имеет вид

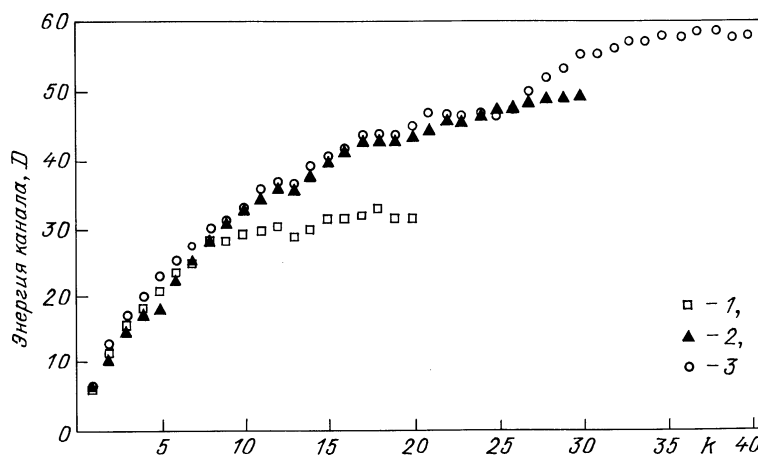


Рис. 6. Энергия, выделяемая при слипании двух кластеров с леннард-джонсоновским потенциалом взаимодействия атомов ($A_k + A_{q-k} \rightarrow A_q$). Полное число атомов образующегося кластера q равно 40(1), 60(2) и 80(3). Использованы данные [107, 108]

$$W'_{ps} = \frac{(p+s)!}{p!s!} \quad (3.43)$$

и может быть получено добавлением к рассматриваемой системе одного осциллятора, который забирает избыточную энергию. Отсюда получим вероятность того, что энергия данного осциллятора превышает величину $\Delta\varepsilon = k\hbar\omega$. Число таких вариантов равно

$$W^k_{ps} = \frac{(p-k+s-1)!}{(p-k)!(s-1)!},$$

а вероятность такой ситуации составляет

$$w_k = \frac{W^k_{ps}}{W_{ps}} = \frac{(p+s-k-1)!}{(p+s-1)!} \frac{p!}{(p-k)!}. \quad (3.44)$$

В частности, в случае $k \leq p$ это дает

$$w_k = \left\{ 1 + \frac{s-1}{1+(s-1)(p-k/2-1/2)^{-1}} \right\}^{-k}. \quad (3.45)$$

На основе полученных формул определим время жизни возбужденного кластера относительно распада с освобождением одного атома. Допустим, освобождение атома имеет место в случае, если энергия возбуждения соответствующего осциллятора, отвечающего колебанию атома в перпендикулярном к поверхности кластера направлению, превышает энергию связи поверхностного атома в кластере². Введем t_0 — среднее время изменения данного распределения возбуждений по осцилляторам. Тогда на основании рассматриваемой статистической модели мы получим для среднего времени, через которое число квантов для данного осциллятора превысит величину k :

$$\tau_k = t_0 \left[1 + (s-1) \left(p + \frac{k}{2} - \frac{1}{2} \right)^{-1} \right]^k. \quad (3.46)$$

Если кластер имеет n_{sur} поверхностных атомов с одинаковой энергией связи, то время жизни возбужденного кластера по отношению к освобождению одного атома равно

$$\tau_k = \frac{t_0}{n_{\text{sur}}} \left[1 + (s-1) \left(p + \frac{k}{2} - \frac{1}{2} \right)^{-1} \right]^k. \quad (3.47)$$

Проанализируем характер процесса объединения двух кластеров. Средняя кинетическая энергия относительного движения кластеров равна

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{\mu v^2}{2} = \frac{3T}{2},$$

где μ — приведенная масса кластеров, v — скорость относительного движения, T — температура, выраженная в энергетических единицах. При этом энергия связи объединяемых кластеров значительно превышает их

тепловую энергию. Поэтому каждый контакт кластеров ведет к их объединению и образованию долгоживущего комплекса. Средняя энергия для каждого осциллятора образующегося долгоживущего комплекса равна T , если $T \gg \hbar\omega$. Таким образом, энергия возбуждения образующегося долгоживущего комплекса равна при $q \gg 1$ с точностью до величин порядка T :

$$\varepsilon = 3qT + \Delta E, \quad (3.48)$$

где q — число атомов кластера, ΔE — энергия, выделяемая при объединении кластеров. Значения этой величины для короткодействующего и леннард-джонсоновского потенциала взаимодействия атомов кластера приведены на рис. 5, 6.

Таким образом, согласно формулам (3.47) и (3.48) время жизни возбужденного кластера по отношению к освобождению одного атома имеет вид ($p = \varepsilon/\hbar\omega$, $s = 3q$, $q \gg 1$):

$$\tau = \frac{t_0}{n_{\text{sur}}} \left[1 + \frac{\hbar\omega}{T + (\Delta\varepsilon/\hbar\omega)} \right]^{\Delta\varepsilon/\hbar\omega}, \quad (3.49)$$

где $\Delta\varepsilon$ — энергия связи освобожденных атомов. Считая, как и в формуле (3.48), $T \gg \hbar\omega$, получим ($\Delta\varepsilon > T$)

$$\tau = \frac{t_0}{n_{\text{sur}}} \exp \left[\Delta\varepsilon \left(T + \frac{\Delta E}{3q} \right)^{-1} \right]. \quad (3.50)$$

Для больших кластеров $q \gg \Delta E/(3\Delta\varepsilon) \sim q^{2/3}$ эта формула дает

$$\tau = \frac{t_0}{n_{\text{sur}}} \exp \frac{\Delta\varepsilon}{T}. \quad (3.51)$$

Как видно, в полученных выражениях отсутствует зависимость от параметра $\hbar\omega$ — энергии кванта для колебательных возбуждений. Поэтому можно ожидать, что время жизни долгоживущего комплекса слабо зависит от распределения колебаний кластера по частотам. Кроме того, температурная зависимость t_0 — степенная и является слабой по сравнению с экспоненциальной зависимостью (3.51) для времени жизни комплекса, которое определяется экспоненциальным множителем $\exp(\Delta\varepsilon/T)$.

Можно получить эту зависимость более простым методом, считая, что освобождение атома имеет место в случае, если энергия его соответствующего колебания превышает энергию связи атома $\Delta\varepsilon$. Вероятность такой ситуации согласно закону Больцмана пропорциональна величине $\exp(-\Delta\varepsilon/T_{\text{eff}})$, где T_{eff} — эффективная температура кластера, которая равна отношению энергии возбуждения кластера к числу колебаний, т.е. $T_{\text{eff}} = (3qT + \Delta E)/3q$. Отсюда получаем температурную зависимость в формулах (3.50) и (3.45).

Для рассматриваемого случая $q \gg 1$ согласно формуле (3.40) имеем $\Delta E \sim q^{2/3}(k \sim q)$, что дает $\Delta E/3q \sim q^{-1/3}$, т.е. $T_{\text{eff}} - T \sim q^{-1/3}$. Отсюда следует, что температура долгоживущего комплекса, образованного при слипании двух кластеров, близка к температуре сталкивающихся кластеров в случае $q \gg 1$.

Время жизни долгоживущего комплекса определяется его распадом с освобождением одного атома, поскольку для освобождения молекул требуется более высокая энергия, а зависимость времени жизни от

² Это соответствует модели Эйнштейна (см., например, [109]), согласно которой каждый атом представляет собой трехмерный осциллятор, колебания которого не зависят от колебаний других атомов.

затрачиваемой энергии резкая. В соответствии с этим соотношение между временами жизни для разных каналов распада имеет вид

$$\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \dots, \quad (3.52)$$

где τ_i — время жизни комплекса по отношению к освобождению i -атомной молекулы. Это соотношение нарушается для больших $i \sim q$, однако большие значения i не вносят вклада во время жизни долгоживущего комплекса.

Время жизни долгоживущего комплекса по отношению к освобождению двухатомной молекулы равно согласно формуле (3.52)

$$\tau_2 = \frac{t_0}{n_2} \exp \left[\Delta \varepsilon_2 \cdot \left(T + \frac{\Delta E}{3q} \right)^{-1} \right], \quad (3.53)$$

где n_2 — число вариантов, на основе которых двухатомная молекула с энергией связи $\Delta \varepsilon_2$ с поверхностью кластера может быть удалена от него. Очевидно, минимальная энергия связи молекулы в случае короткодействующего взаимодействия атомов в кластере равна

$$\Delta \varepsilon_2 = 2\Delta \varepsilon - D, \quad (3.54)$$

где $\Delta \varepsilon$ — энергия связи атома с кластером, D — энергия диссоциации двухатомной молекулы. Если каждый поверхностный атом имеет p ближайших соседей с той же энергией, число таких вариантов равно:

$$n_2 = C_{n_{\text{sur}}}^p = \frac{n_{\text{sur}}!}{p!(n_{\text{sur}} - p)!}, \quad (3.55)$$

где n_{sur} — число поверхностных атомов с минимальной энергией связи. Для кластеров с плотной упаковкой число ближайших соседей, которые принадлежат к той же оболочке, равно $p = 0, 1, 2$. Если $p = 0$, то минимальная энергия связи двухатомной молекулы превышает значение, определяемое формулой (3.54), и время жизни долгоживущего комплекса по отношению к освобождению двухатомной молекулы еще более возрастает.

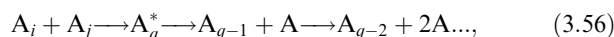
Табл. VI содержит отношение времен жизни долгоживущего комплекса по отношению к освобождению атома и двухатомной молекулы в случае короткодействующего взаимодействия атомов в кластере. Предполагается, что конфигурация атомов в кластере с плотной упаковкой при рассматриваемой температуре та же, что и при нулевой. Это предположение справедливо для твердых кластеров. Отметим, что плавление кластеров с плотной упаковкой имеет место при температуре $T = 0, 3D$ [110, 111]. В результате плавления некоторые поверхностные атомы переходят на свободные возбужденные оболочки. Это приводит к существенному уменьшению времени жизни кластера по отношению к освобождению атома, тогда как время жизни кластера по отношению к освобождению двухатомной молекулы не изменяется столь резко из-за случайного расположения возбужденных атомов. Тем самым одноатомные распады для жидких кластеров еще более существенны, чем для твердых.

Таким образом, долгоживущий комплекс, образующийся в результате слипания двух сталкивающихся кластеров, распадается, в основном, с освобождением

Таблица VI. Отношение τ_1/τ_2 времен жизни возбужденного кластера с короткодействующим взаимодействием атомов по отношению к освобождению атома (τ_1) и двухатомной молекулы (τ_2) [116]

Кластер	$T = 0, 1 D$	$T = 0, 2 D$	$T = 0, 3 D$
A_{55}	$8 \cdot 10^{-22}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
A_{56}	$1 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$
A_{57}	$1 \cdot 10^{-18}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-7}$
A_{58}	$1 \cdot 10^{-21}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-7}$
A_{59}	$1 \cdot 10^{-21}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-7}$
A_{60}	$3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$

одного атома. Поэтому процесс столкновения двух кластеров с образованием долгоживущего комплекса протекает по схеме [116]



и время жизни долгоживущего комплекса растет с каждым последующим распадом. Табл. VII [116] дает времена жизни промежуточных комплексов, которые начинаются с образования кластера A_{60} при указанной температуре. Учитывается уменьшение температуры кластера при каждом последующем распаде.

Таблица VII. Время жизни долгоживущих комплексов, образуемых в результате последовательного распада, начиная с кластера A_{60} при указанной температуре. Времена жизни выражены в единицах t_0 — характерного времени разрушения заданного распределения возбуждений на соответствующих осцилляторах [116]

	$T = 0, 2 D$	$T = 0, 3 D$	$T = 0, 4 D$
τ_{60}	$2 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^{5*})$
τ_{59}	$6 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{4*})$
τ_{58}	$2 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{5*})$
τ_{57}	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^6$
τ_{56}	—	$9 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^6$
τ_{55}	—	$1 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^7$

*) Указанное время жизни отвечает твердому кластеру, тогда как он жидкий при данной температуре и имеет меньшее время жизни

На основе приведенных и из общих соображений сформулируем характер распада долгоживущего комплекса, который образуется в результате слипания двух кластеров. Его распад связан с последовательным освобождением нескольких атомов, причем после вылета каждого атома температура кластера падает и время жизни увеличивается. После освобождения небольшого числа атомов время жизни кластера возрастает на порядки величины, и кластер становится практически стабильным. Так, например, энергия возбуждения кластера A_{60} при температуре $T = 0, 2 D$ позволяет освободиться 7 атомам, тогда как после вылета 3 или 4 атомов время жизни становится практически бесконечным.

Заметим, что полученные выражения для времени жизни возбужденного кластера содержат резкую температурную зависимость, поскольку комплекс образуется при температуре $T \ll D$. Поэтому при оценках времен жизни необходимо использовать реальные значения для энергии связи удаляемых атомов, и грубые модели, как модель жидкой капли для кластера, неприемлемы в данном случае.

Полученные выражения относятся к твердому кластеру, поскольку был использован гармонический характер колебаний. Имеются расчеты времен жизни жидких леннард-джонсоновских кластеров [112–114], используя

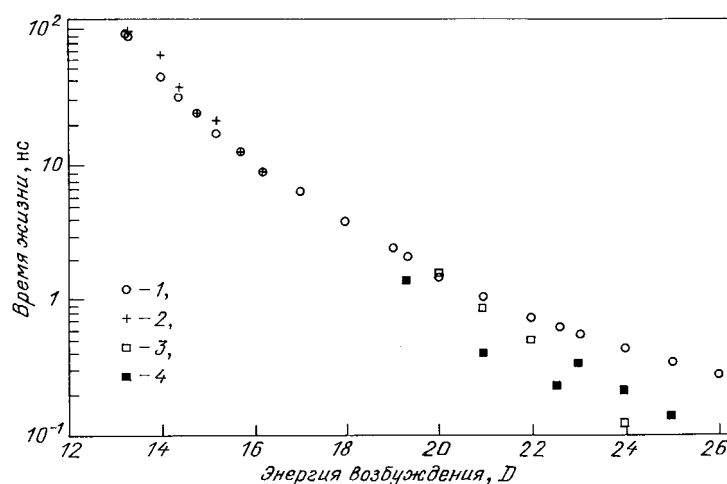


Рис. 7. Время жизни жидкого кластера A_{13} с леннард-джонсовским потенциалом взаимодействия атомов. 1 — формула (3.55); компьютерное моделирование поведения кластера: 2 — [114], 3 — [115], 4 — [116]

щие методы компьютерного моделирования для движений атомов в кластерах. Хотя точность формулы (3.50) для жидкого кластера невысока, далее мы используем ее для сравнения с компьютерными расчетами для жидких леннард-джонсоновских кластеров A_{13} . При этом необходимо учесть, что жидкое состояние леннард-джонсовского кластера A_{13} , который имеет структуру икосаэдра, отвечает переходу одного атома в незаполненный слой, и энергия этого перехода составляет [108, 115] $\varepsilon_0 = 2,86 D$. Распад кластера определяется освобождением этого атома с энергией связи [108] $\Delta\varepsilon = 3,56 D$. Формула (3.50) в этом случае принимает вид

$$\tau = t_0 \exp \left[\frac{(3q - 7)\Delta\varepsilon}{(E_{\text{ex}} - \varepsilon_0)} \right], \quad (3.57)$$

где E_{ex} — энергия возбуждения кластера, и принимается в учет перераспределение энергии между $3q - 6$ колебаниями ($q = 13$). Использовано выражение $t_0 = R_e(2D/m)^{-1/2}$ для характерного времени изменения распределения, где m — масса атома, R_e , D — параметры соответствующей двухатомной молекулы.

На рис. 7 приводятся времена жизни леннард-джонсовского кластера A_{13} , полученные на основе компьютерного моделирования кластера и формулы (3.57). Ошибка при использовании этой формулы растет с ростом энергии возбуждения кластера. Отметим, что расхождение этой формулы с результатами компьютерного моделирования увеличивается в несколько раз, если учесть нелинейные эффекты. Тем не менее эта формула позволяет оценить порядок величины для времени жизни жидкого кластера. Простота данной формулы делает ее удобной для этой цели.

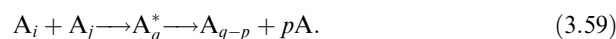
Используем полученные результаты для анализа роста кластеров при расширении и охлаждении пара. Возможны разные механизмы роста кластеров в зависимости от характера взаимодействия атомов и кластеров. Рассмотрим предельные случаи. Если считать поверхность кластера твердой, то рост кластера определяется только процессами прилипания атомов к кластеру и испарения атомов в соответствии со схемой (3.6)



Если считать поверхность кластера мягкой или жидкой, то рост кластера подобен объединению жидких капель и протекает по схеме



Проведенный анализ предлагает промежуточную схему



Оценим число атомов p , освобождающихся в результате данного процесса в случае $i, j \gg 1$. Будем считать, что распад кластера закончится, когда его температура достигнет начальной температуры сталкивающихся кластеров. Тогда мы получим

$$\Delta E = p\Delta\varepsilon, \quad (3.60)$$

где ΔE — энергия, выделяемая при объединении кластеров, $\Delta\varepsilon$ — энергия связи атома в образовавшемся кластере. Максимум энергии ΔE при заданном значении q соответствует $i = j = q/2$. Сделаем оценку для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов. Поверхностная энергия кластера в этом случае равна [105, 106] $7,8 D q^{2/3}$, где D — энергия диссоциации двухатомной молекулы, q — число атомов в кластере, и для большого кластера, как и для макроскопической системы, имеем $\Delta\varepsilon = 6D$, поскольку каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Это дает

$$p \leq \Delta E_{\text{max}}(\Delta\varepsilon)^{-1} = 0,34 q^{2/3}. \quad (3.61)$$

В частности, $p \leq 4$ для $q = 41$ и $p \leq 5$ для $q = 57$. Таким образом, можно считать $p \ll q$, и это позволяет пренебречь p по сравнению с q , что соответствует коагуляционному характеру роста кластеров, который описывается схемой (3.58). Эта схема и определяет характер роста кластеров с жидкой поверхностью.

4. Излучение в горячем газе, содержащем кластеры

4.1. Излучение малых макроскопических капель

Наряду с процессами расширения газа с конденсацией определенный вклад в тепловой баланс системы может дать излучение образующихся кластеров. Действительно, образование кластеров меняет излучательные свойства системы, ибо большие кластеры, как макроскопические частицы, поглощают в широкой области спектра. Поэтому излучение расширяющегося газа или плазмы резко усиливается по мере образования кластеров. Следует оценить, какой вклад в тепловой баланс расширяющегося газа вносит излучение.

При этом отметим, что излучение расширяющегося газа, в том числе слабоионизованного, создается находящимися в нем кластерами. Действительно, температура рассматриваемого газа в масштабах электронных энергий мала, откуда следует и малая концентрация возбужденных атомов в такой системе. Соответственно и мощность излучения в результате радиационных переходов возбужденных атомов весьма мала, во всяком случае, на порядки величины меньше, чем в газовом разряде. Поэтому в отличие от газового разряда возбуждение атомов в рассматриваемой плазме не вносит вклада в ее излучение. Излучение такой плазмы создается находящимися в ней большими кластерами, подобно тому, как свечение углеводородных пламен определяется присутствующей в них сажей [117].

Обсудим, как меняется характер излучения кластера по мере его роста. Спектр поглощения и излучения атомов состоит из отдельных линий. У молекулы эти линии превращаются в полосы, каждая из которых включает в себя большое число линий. Далее, по мере увеличения числа атомов в молекуле-кластере полосы и линии расширяются и пересекаются друг с другом. При большом числе атомов в кластере спектр поглощения представляет собой некоторую область длин волн, в которой вероятность поглощения (или мощность излучения кластера) плавно зависит от длины волны. Тем самым мы переходим к макроскопическому пределу, считая далее, что спектр поглощения не меняется при последующем росте кластера. Такое упрощенное рассмотрение характера излучения кластера не может претендовать на анализ спектра излучения газа, содержащего кластеры, но удобно для оценки вклада излучения в тепловой баланс системы.

Таким образом, исследуя излучательные параметры рассматриваемой плазмы, мы представляем ее как нагретый газ, содержащий частицы-кластеры. Для простоты будем считать эти частицы сферическими. Кроме того, для исследуемой области спектра — оптической и инфракрасной — и рассматриваемых размеров частиц заведомо выполняется условие для длины волны излучения λ :

$$\lambda \gg r_0, \quad (4.1)$$

где r_0 — характерный размер частиц.

Сечение поглощения фотона малой сферической частицы радиуса r в макроскопическом пределе равно [118]

$$\sigma_{\text{полг}}(\omega) = \frac{12\pi\omega r^3 \varepsilon''}{c[(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2]}, \quad (4.2)$$

где ω — частота электромагнитной волны, c — скорость света, ε' , ε'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости материала частицы. Перейдем отсюда к спектральной мощности излучения $P(\omega)$, которая в соответствии с законом Кирхгофа, устанавливающим связь между скоростями процессов излучения и поглощения, равна [118]

$$I(\omega) = 4\pi c \sigma_{\text{полг}}(\omega) i(\omega), \quad (4.3)$$

где $i(\omega)$ — спектральная плотность черного излучения, приходящаяся на единицу объема и единичный интервал телесных углов:

$$i(\omega) = \hbar\omega^3 \left\{ 4\pi^3 c^3 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (4.4)$$

Считая частотную зависимость для диэлектрической проницаемости слабой, определим отсюда полную мощность излучения малой частицы:

$$P(\omega) = \int I(\omega) d\omega = 4\pi r^3 f(\omega) k \sigma T^5 (\hbar c)^{-1}. \quad (4.5)$$

Здесь σ — постоянная Стефана Больцмана, $f(\omega) = 12\varepsilon''[(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2]^{-1}$, и параметр k равен

$$k = \int_0^\infty x^4 (\exp x - 1)^{-1} dx \left(\int_0^\infty x^3 (\exp x - 1)^{-1} dx \right)^{-1} = 3,83.$$

Выбранный способ представления мощности излучения частицы позволяет сравнить полученное выражение (3.38) с выражением для мощности излучения абсолютно черной частицы $P_0 = 4\pi r^2 \sigma T^4$. Как видно,

$$\frac{P_{\text{изл}}}{P_0} = k f r T (\hbar c)^{-1} = 4,9 f \frac{r}{\lambda_m}, \quad (4.6)$$

т.е. это отношение пропорционально малому параметру (4.1) r/λ_m и длина волны $\lambda_m = 0,29 \text{ см К/Т}$ согласно закону Вина отвечает максимальной спектральной мощности излучения для абсолютно черного тела. Отметим, что энергия фотона, отвечающая максимуму спектральной мощности излучения малой частицы несколько (в 1,2 раза) превышает максимальную энергию фотона для черного излучения при данной температуре.

Проанализируем полученный результат с точки зрения излучения горячего газа, содержащего малые частицы. Существенно, что мощность излучения, пропорциональна объему частицы. Это означает, что мощность излучения из единицы объема пропорциональна массе частиц, приходящейся на единицу объема, и не зависит от распределения частиц по размерам. Поэтому для определения мощности излучения из единицы объема достаточно использовать массу вещества, находящуюся в объеме в виде больших кластеров.

Далее, для оценки мощности излучения плазмы будем использовать спектральные параметры сажи [119]. В этом случае [120, 121] $f = 0,9 \pm 0,1^3$, причем указанная ошибка характеризует изменение данного параметра в оптической области частот. Соответственно мощность излучения, приходящаяся на единицу объема излучающих частиц, дается формулой

³ Отметим, что если формально считать ε' , $\varepsilon'' \geq 0$, то максимальное значение параметра $f(\omega)$ составляет $f = 3$ и отвечает $\varepsilon' = 0$, $\varepsilon'' = 2$.

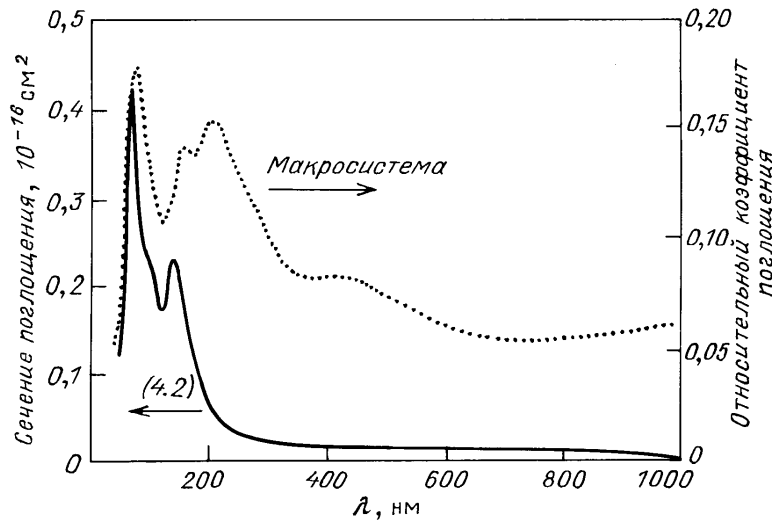


Рис. 8. Сечение фотопоглощения, приходящееся на один атом, для кластеров ниобия, подсчитанное по формуле (4.2) (сплошная линия), а также спектр поглощения для макроскопического ниобия (пунктирная линия) [125]

$$\frac{P_{\text{изл}}}{V} = \gamma T^5, \quad (4.7)$$

где V — объем излучающего материала, который находится в состоянии частиц-кластеров, и параметр γ для сажи равен [122, 123]

$$\gamma = 2,5 \pm 0,2 \text{ Вт (см}^3\text{K}^5\text{)}^{-1}. \quad (4.8)$$

Используем полученное соотношение для оценок. Выясним, какой вклад в баланс энергии кластеров вносит излучение. Для этого напишем уравнение баланса энергии для единицы объема плазмы, связанной с уходом излучения, в виде

$$C_p \frac{dT}{dt} = -P_{\text{изл}} = -C_p T \tau_r^{-1}. \quad (4.9)$$

Определенное таким способом τ_r для рассматриваемого примера медной плазмы представлено в табл. V. Оно рассчитано в соответствии с формулой (3.42), $\tau_r = C_p/4\gamma T^4$ в предположении, что весь медный пар превращается в большие кластеры и процесс излучения происходит при температурах, близких к T_c . Кроме того, использован излучательный параметр сажи (4.8) для меди. Как видно, τ_r значительно превышает характерные времена расширения плазмы. Это означает, что излучение вносит небольшой вклад в тепловой баланс расширяющейся плазмы.

Отметим, что при анализе излучательных параметров кластера мы использовали простейшую модель взаимодействия излучения с кластером, считая кластер макроскопической частицей с простейшим спектром поглощения. Реальный характер этого взаимодействия более сложный и требует использования более полной информации о спектре излучения частицы, который зависит от ее размеров (см., например, [124–126]). В случае излучения металлических кластеров, на которые ориентирован данный обзор, в спектре поглощения имеется сильный резонанс на плазменной частоте электронов металла. Ширина этого резонанса порядка v_F/r_0 , где v_F — скорость Ферми для электронов металла, а r_0 — радиус кластера, который считается макроскопической частицей (см., например, [127]). Все сказанное означает,

что полученные выражения для излучательных параметров кластеров могут быть использованы только в качестве оценочных. В частности, в рассмотренном конкретном случае расширяющейся лазерной медной плазмы эти простые подходы позволяют надежно убедиться, что излучение не вносит вклада в тепловой баланс расширяющегося пучка.

4.2. Сечение фотопоглощения металлических кластеров

Рассмотренная выше грубая модель излучения газа, содержащего малые частицы, является полезной и стала первым шагом для анализа этого процесса. В рассмотренном случае конденсации расширяющегося пара или газа, вытекающего из сопла, эта модель позволяет сделать вывод, что излучение в этой системе не вносит вклад в ее энергетический баланс. Другой важный вывод этого анализа для прозрачной системы — мощность излучения, создаваемого кластерами пропорционально полной массе излучающих частиц, т.е. пропорционально числу атомов, входящих в состав кластеров. Соответственно, сечение поглощения кластера пропорционально числу атомов в нем, и в рамках использованной ранее модели с предположением $f = \text{const}$ сечение поглощения частицы сажи равно

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_0 a \omega \omega_0^{-1}, \quad (4.10)$$

где a — число атомов углерода в частице, и, выбрав $\hbar\omega_0 = 3$ эВ, получим для сечения поглощения на один атом в формуле (4.10):

$$\sigma_0 = m_0 f \omega_0 (4c\rho)^{-1} = 7,7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2,$$

где m_0 — масса атома углерода и ρ — плотность частиц сажи, которая берется той же, что и у графита.

Еще одно заключение, относящееся к излучению малых частиц, — спектр излучения малых частиц может отличаться от спектра излучения для больших систем, состоящих из данного материала. В качестве демонстрации этого утверждения на рис. 8 [124] сечение поглощения кластеров ниобия, деленное на число атомов кластера,

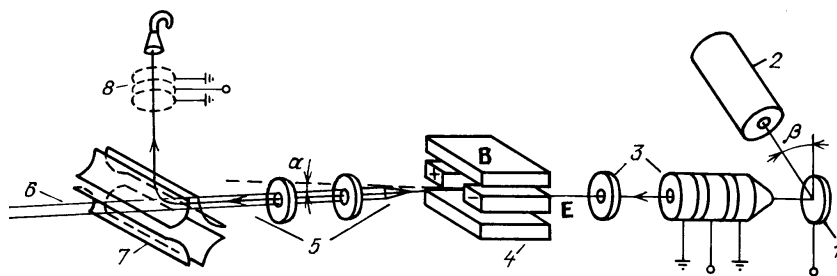


Рис. 9. Схема экспериментальной установки [128] для измерения сечения фотопоглощения кластеров серебра. Кластеры генерируются в результате бомбардировки серебряной мишени 1 ионами ксенона с энергией 25 кэВ, которые создаются в источнике 2. Образованный пучок кластерных ионов фокусируется и ускоряется с помощью ионной оптики 3 и селекционируется по массам при прохождении через фильтр Вина 4. В области взаимодействия 5 пучок заряженных кластеров движется навстречу лазерному лучу 6. В этой области происходит возбуждение заряженных кластеров, и далее пучок проходит через статический квадрупольный дефлектор 7, который действует по принципу селектора по энергиям под действием электрического поля. Поэтому фотодиссоциированные кластеры могут не достигнуть детектора 8. Используется импульсный лазер, и отклонение кластерного пучка во время работы лазера характеризует сечение фотопоглощения кластерных ионов

сравнивается со спектром поглощения макроскопической системы.

В последнее время были развиты методы измерения сечений поглощения кластеров. Эти методы используются для кластеров металлов, так что сначала анализируем характер сечения поглощения для кластера металла. Сначала воспользуемся формулой (4.2) и макроскопическими значениями диэлектрической проницаемости металла. Учитывая, что поглощение определяется электронами и рассматривая электроны металла как квазичастицы, имеем для диэлектрической проницаемости плазмы металла

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau)}. \quad (4.11)$$

Здесь $\omega_p^2 = 4\pi N_e e^2 / m_*$ — плазменная частота для электронов металла, так что N_e — плотность электронов, m_* — эффективная масса электронов в металле, τ — время затухания плазменных колебаний, причем $\omega\tau \gg 1$.

В выражение (4.11) следует внести поправки, учитывающие отличие кластера от макроскопической системы. Первая из них должна учитывать зависимость времени распада плазмона от размера кластера. Обычно это время представляют в виде

$$\tau^{-1} = \tau_\infty^{-1} + v_F L^{-1},$$

где τ_∞ относится к частице бесконечных размеров, v_F — скорость Ферми, L — эффективная длина рассеяния, которая в данном случае определяется размером кластера. Кроме того, конечный размер кластера должен отразиться и на других параметрах взаимодействия электронов с электромагнитной волной. При этом общий характер зависимости от частоты сохранится, а он приводит к резонансному виду сечения, причем резонанс соответствует обращению в нуль выражения $\varepsilon' + 2 = 0$ в формуле (4.2), т.е. имеет место на частоте $\omega_0 = \omega_p \sqrt{3}$. Таким образом, сечение поглощения электромагнитной волны на кластере металла можно представить в виде

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \sigma_0 \Gamma^2 [(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2]^{-1}. \quad (4.12)$$

Причем ширина резонанса Γ и резонансная частота ω_0 несколько зависят от числа атомов в кластере, а макси-

мальное сечение поглощения кластера σ_0 с некоторой точностью пропорционально числу атомов в кластере.

В частности, используя формулу (4.1) для сечения фотопоглощения и выражение (4.11) для диэлектрической постоянной металла, получим следующие выражения для параметров формулы (4.12):

$$\Gamma = \omega_0^2 [\omega\tau(\omega + \omega_0)]^{-1}, \quad \sigma_0 = 4\pi\omega^4 r^3 \tau (c\omega_0^2)^{-1}. \quad (4.13)$$

Эти формулы показывают, что излучение металлических и диэлектрических кластеров имеет одинаковую природу, и сечение фотопоглощения связано с параметрами диэлектрической проницаемости для материала кластера.

Экспериментальные методы измерения сечения поглощения света кластерами используют тот факт, что возбужденный кластер далее распадается, т.е. возбуждение тратится на разрыв связей в кластере. Поэтому сечение фотопоглощения может быть определено из сравнения масс-спектра пучка кластеров до и после облучения. Рис. 9, 10 содержат схемы таких экспериментов. Как видно, принципиальные различия этих схем в том, что для фотопоглощения малых кластеров с целью увеличения времени взаимодействия излучения с кластерами лазерный луч направляется параллельно пучку

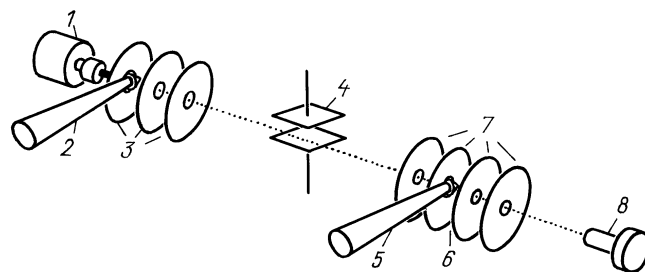


Рис. 10. Схема экспериментальной техники [129] для измерения сечения фотовозбуждения больших кластерных ионов. 1 — источник кластеров, где металлические пары смешиваются с потоком гелия, который поддерживается при температуре жидкого азота; 2 — лазерный пучок для фотоионизации кластеров; 3 — система для ускорения и фокусировки пучка заряженных кластеров; 4 — фильтр для селекции ионов по массам; 5 — лазерный пучок для возбуждения кластерных ионов; 6 — области взаимодействия пучка заряженных кластеров и лазерного луча; 7 — система ускорения и торможения ионов; 8 — времяпролетный масс-спектрометр

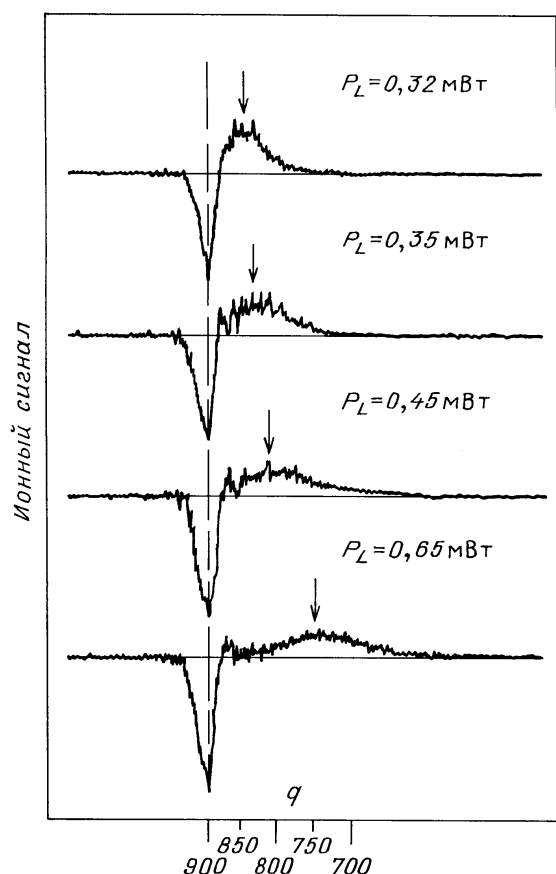


Рис. 11. Изменение масс-спектра заряженных кластеров калия при разных мощностях лазерного излучения [130]; q — число атомов в регистрируемых ионах. В начальный момент времени распределение кластерных ионов по массам характеризуется формой Пуассона с центром, отвечающим иону K_{900}^+ . Стрелками отмечены числа атомов в кластерных ионах, соответствующие максимуму функции распределения

кластеров, тогда как в случае больших кластеров, сечение фотопоглощения которых относительно велико, лазерный луч для возбуждения кластеров направляется перпендикулярно пучку кластеров. Более того, для больших кластеров удобно использовать многоступенчатое возбуждение кластеров. Тогда обработка полученных масс-спектров кластеров после возбуждения основана на том, что сечение фотовозбуждения кластера является монотонной функцией от числа атомов в нем. Тогда изменение масс-спектра кластерных ионов даст информацию о сечении фотовозбуждения. В качестве демонстрации этого утверждения на рис. 11 [130] дается изменение масс-спектра кластерных ионов калия при разных мощностях лазерного излучения, если на начальной стадии распределение кластеров по массам группировалось вокруг ионов, содержащих 900 атомов. Как видно, увеличение мощности лазерного излучения смещает функцию распределения образовавшихся кластерных ионов в сторону меньших масс.

Проанализируем результаты измерения сечения фотопоглощения кластеров, которые представлены на рис. 12–14 для небольших и рис. 15–17 для больших кластеров металла. Мы не будем вдаваться в детали теории (см., например, [124–126, 135]), а рассмотрим характер возбуждения металлических кластеров с практических позиций. Как видно, в большинстве случаев

Таблица VIII. Параметры плазменного резонанса для металлических кластерных ионов

Ион	Литература	$\hbar\omega_0$, эВ	Γ , эВ	σ_0 , 10^{-16} см ²	σ_0/q , 10^{-16} см ²	$\sigma_0\Gamma/q$, 10^{-16} см ² эВ ²
Ag_9^+	[128]	4,02	0,62	8,84	1,0	2,4
Ag_{21}^+	[128]	3,82	0,56	16,8	0,8	1,7
K_9^+	[132]	1,93	0,22	26	2,9	1,2
K_{21}^+	[132]	1,98	0,16	88	4,2	1,3
K_{500}^+	[130]	2,03	0,28	1750	3,5	2,0
K_{900}^+	[130]	2,05	0,4	2500	2,8	2,3
Li_{139}^+	[133]	2,92	0,9	62	0,45	1,2
Li_{270}^+	[133]	3,06	1,15	120	0,44	1,6
Li_{440}^+	[133]	3,17	1,32	280	0,64	2,7
Li_{820}^+	[133]	3,21	1,10	440	0,54	1,9
Li_{1500}^+	[133]	3,25	1,15	830	0,55	2,1

возбуждение кластеров можно описать через возбуждение плазмона, так что сечение возбуждения дается формулой (4.12). Параметры этой формулы для ряда кластеров представлены в табл. VIII. Отметим, что максимальное сечение фотопоглощения для кластеров данного сорта в пределах точности измерений пропорционально числу атомов в кластере. Кроме того, оно уменьшается как с увеличением энергии резонанса, так и с увеличением его ширины. Как следует из табл. VIII, значение параметра $\sigma_0\Gamma\hbar\omega_0$ слабо зависит от сорта кластера. Статистическая обработка данных табл. VIII дает для среднего значения этого параметра

$$\sigma_0\Gamma\hbar\omega_0 = (1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ эВ}^2. \quad (4.14)$$

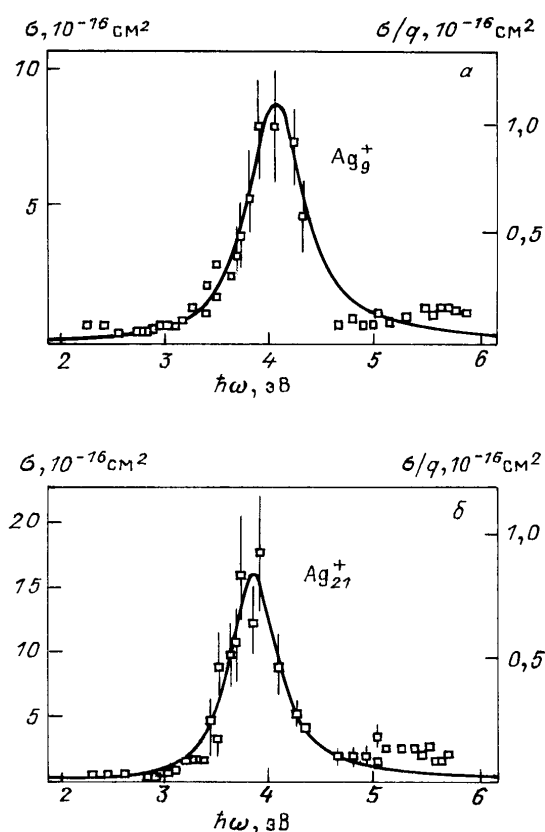


Рис. 12. Сечение фотопоглощения для кластерных ионов серебра [128]. a — Ag_9^+ . b — Ag_{21}^+

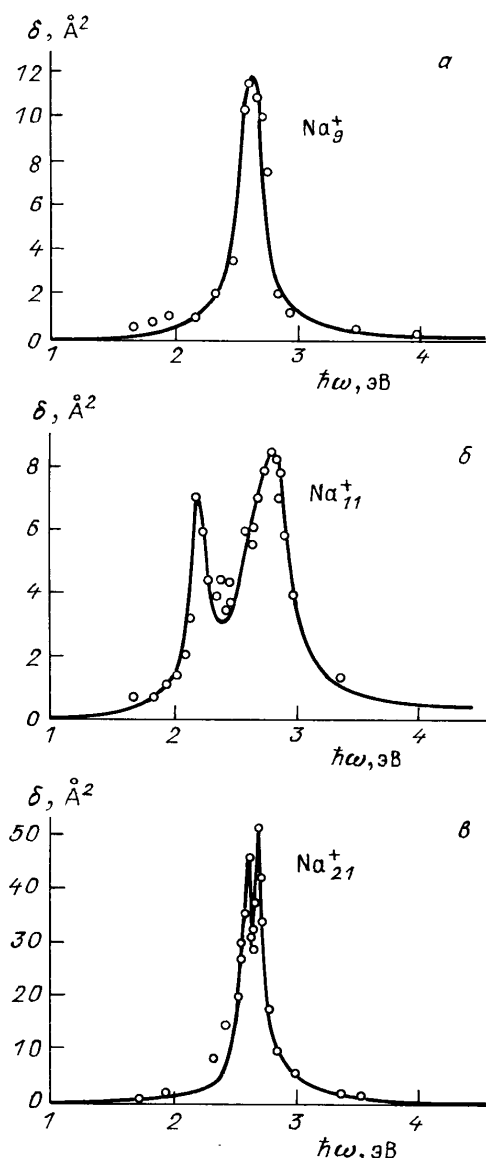


Рис. 13. Сечение фотопоглощения кластерных ионов натрия [131]. а — Na_9^+ . б — Na_{11}^+ . в — Na_{21}^+

Кроме того, из данных табл. VIII следует, что пропорциональность сечения фотопоглощения числу атомов кластера выполняется с точностью примерно 25%. Это соответствует точности измерения абсолютных значений сечения.

В некоторых случаях (см. рис. 13, 16) сечение фотопоглощения кластеров, как функция энергии фотона, имеет дублетную структуру [131, 134, 135]. Простейшая модель для объяснения такой картины процесса [131, 135] вводит наряду с плазменным резонансом на частоте ω_0 одноэлектронный резонанс на частоте ω_e . В соответствии с этим диэлектрическая проницаемость кластера представляется в виде

$$\varepsilon = 1 - \omega_0^2(\omega^2 + i\omega\Gamma)^{-1} - F\omega_e^2(\omega_e^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1}, \quad (4.15)$$

причем ширина плазменного Γ и одноэлектронного F резонансов выражены здесь в единицах частоты. В частности, для кластера Na_{21}^+ параметры этой формулы, описывающие измеренное сечение, следующие:

$$\hbar\omega_0 = 2,62 \text{ эВ}, \hbar\omega_e = 2,65 \text{ эВ}, \Gamma = 0,17 \text{ эВ},$$

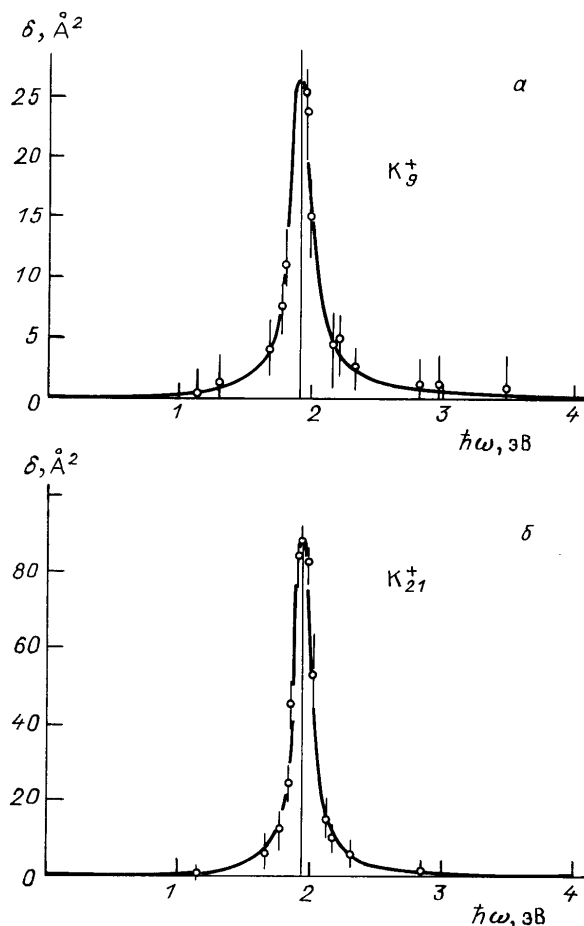


Рис. 14. Сечение фотопоглощения кластерных ионов калия [132]. а — K_9^+ . б — K_{21}^+

$$\gamma = 0,01 \text{ эВ}, F = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Как видно, добавка за счет собственных колебаний валентных электронов входит в это выражение с малым весом.

4.3. Кластерные ионы в источниках света

Представленная выше информация по излучательным свойствам металлических кластеров позволяет проанализировать возможность использования кластеров или кластерных ионов в качестве излучательного элемента источников света. Пока размер кластера много меньше длины волны излучения⁴, излучение кластера создается всеми его атомами. В этом отношении кластер работает более эффективно, чем нить накаливания, излучение которой создается ее поверхностью. Другим преимуществом кластера как излучательного элемента является его возможность работать при более высоких температурах, особенно в случае, если кластеры могут испаряться, т.е. находятся в неравновесных условиях. Эти преимущества кластеров делают перспективным использование их в источниках. Поэтому в настоящее время разрабатываются прототипы ламп на кластерах (например, в работе [136] описаны источники света с использованием кластеров — соединений вольфрама и тория).

Далее, мы рассмотрим общие проблемы неравновесных источников света, где излучающими частицами

⁴ Более правильно сравнивать длину волны излучения с глубиной проникновения электромагнитного излучения в глубь металла.

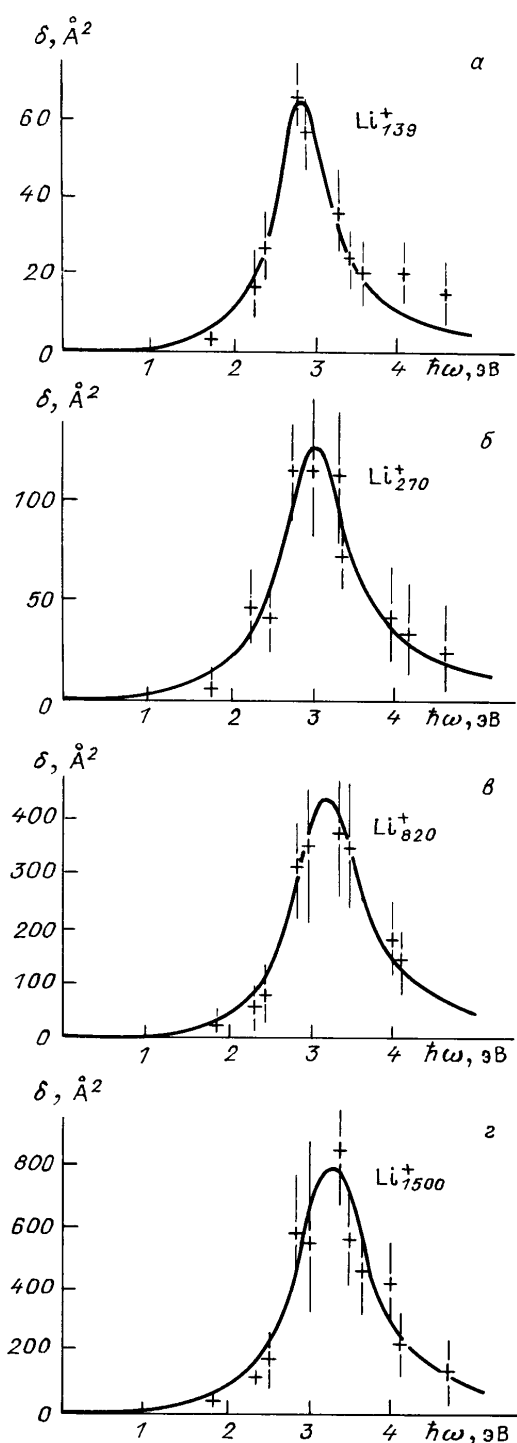


Рис. 15. Сечение фотопоглощения для кластерных ионов лития [133].
 $a - \text{Li}_{139}^+$, $б - \text{Li}_{270}^+$, $в - \text{Li}_{820}^+$, $г - \text{Li}_{1500}^+$

являются кластеры. Подчеркнем, что условием работы таких источников является то, что время жизни кластера должно превышать время, за которое кластер излучает энергию, сравнимую с энергией связи его атомов. Это условие и определяет эффективность работы источника света. Отсюда, в частности, следует, что кластерные пучки, образованные при расширении пара, вытекающего из сопла, не могут быть источниками света, ибо в этом случае время жизни кластеров определяется временем пролета их в источнике и оказывается малым по сравнению с характерными временами излучения. По

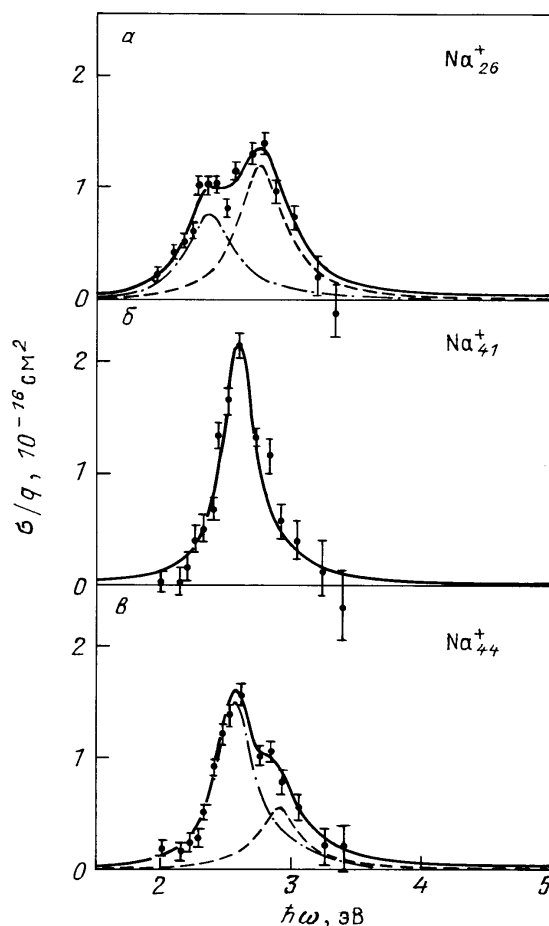


Рис. 16. Сечение фотопоглощения для кластерных ионов натрия [134].
 $a - \text{Na}_{26}^+$, $б - \text{Na}_{41}^+$, $в - \text{Na}_{44}^+$

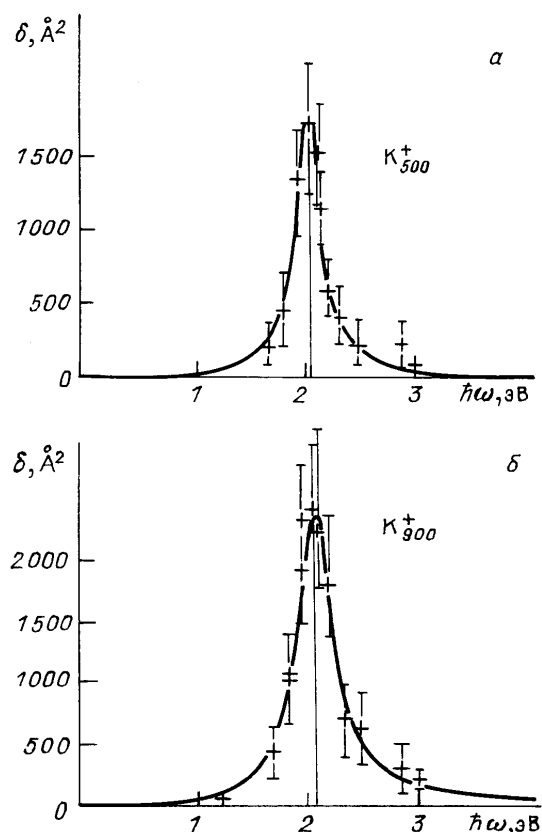


Рис. 17. Сечение фотопоглощения для больших кластерных ионов калия [130]. $a - \text{K}_{500}^+$, $б - \text{K}_{900}^+$

этой причине вклад излучения в тепловой баланс пара, расширяющегося после сопла, относительно мал.

Поэтому кластерный источник света должен быть построен на следующих принципах. В нем должна быть разделена зона генерации кластеров и генерации света. Именно, создадим неоднородную по температуре ячейку, в которой кластеры образуются в холодной зоне и направляются в горячую, где они излучают и испаряются. Испаренный атомный пар возвращается в холодную зону. Очевидно, для этой цели удобно использовать кластерные ионы по двум причинам. Во-первых, они являются ядрами конденсации; во-вторых, ионами удобнее управлять, направляя их в горячую зону с помощью электрического поля. Если такой источник света выполнить для простоты в виде цилиндрической трубки, то его устройство схематически имеет следующий вид. В центре трубки поддерживается высокая температура, а на периферии трубки генерируются ионы пара, которые в буферном газе направляются к центру трубки под действием внешнего поля. Эти ионы в процессе движения превращаются в кластерные ионы, которые, попадая в горячую зону, излучают и испаряются. Атомный пар возвращается в холодную зону. Это создает неоднородное распределение пара по сечению трубки, которое определяется балансом между потоком кластерных ионов к центру под действием электрического поля и диффузией атомов в буферном газе в холодную область, где плотность атомов ниже. В результате такой циркуляции каждый атом пара совершает многократные перемещения в составе кластерных ионов к центру трубки и в свободном состоянии к ее стенкам.

Наряду с такой схемой возможна и более простая, в которой пучок кластерных ионов генерируется в холодной зоне и направляется в горячую зону, где и излучает при однократном использовании атомов кластеров. Этот метод является менее эффективным по сравнению с рассмотренным выше и требует, чтобы время нахождения кластеров в горячей зоне было достаточно продолжительным.

Чтобы оценить принципиальные возможности рассматриваемой системы, сделаем соответствующие оценки для вольфрама, для которого измерены необходимые для этого параметры вплоть до температур ~ 3600 К [84]. В табл. IX приведены соответствующие параметры для кластера, содержащего 10^4 атомов (его радиус равен 3,3 нм), хотя соотношение между временами процессов не зависит от размера кластера в рамках используемых моделей. Время испарения кластера при данной температуре вычислялось из решения уравнения (3.25), в котором пренебрегалось конденсацией. Параметры потока испарения вблизи макроскопической поверхности взяты из [84]. Время излучения представляет собой время, за которое излучается энергия, равная энергии связи атомов в кластере. Если это время мало, то кластеры энергетически выгодны в источнике света даже при однократном использовании. При оценке мы воспользовались моделью серого кластера (4.10) с параметром $\sigma_0 = 3 \cdot 10^{-18}$ см², что соответствует данным табл. IX. Это отвечает значению параметра $f = 1,7$ для вольфрама.

Анализируя данные табл. IX, можно прийти к выводу, что источник света на основе кластерных ионов является перспективным. Он может быть построен и

Таблица IX. Излучательные свойства кластера вольфрама, состоящего из 10^4 атомов и находящегося в горячем буферном газе

	Температура, К			
	3400	3600	4000	4400
Время испарения, 10^{-3} с	0,2	0,03	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$
Время излучения, 10^{-4} с	3	2	1	0,8
Световая температура, К	4400	4700	5300	5700
Световой выход ^{*)} , лм Вт ⁻¹	61	68	79	88

^{*)} Определен на основе цветовой температуры

направлением пучка кластерных ионов в горячую зону — зону свечения при однократном и многократном использовании атомов пара в составе кластерных ионов. Если движение ионов в буферном газе управляется действием электрического поля и связано с их подвижностью, то процесс транспортировки кластерных ионов может быть достаточно продолжительным, так что время жизни кластеров определяется временем их испарения в горячей зоне, а не временем их перемещения. Заметим, что данный источник характеризуется высоким качеством излучения в силу высокой температуры и поскольку излучение создается всеми атомами кластера. По этому параметру он значительно лучше ламп с нитью накаливания. Таким образом, источник света на основе кластеров является перспективным. Хотя он сложнее многих существующих источников света и его создание требует дополнительной информации о кластерах, такой источник будет обладать более высокими выходными параметрами.

5. Рост кластеров в расширяющемся газе

5.1. Образование молекул при расширении атомного газа

Конденсация в расширяющемся газе или паре является неравновесным процессом. Характер этого процесса зависит от соотношения времени расширения и времени формирования кластеров. В частности, при малой плотности пара или газа он расширяется скорее, чем успевает произойти конденсация в объеме, так что на выходе получаем пучок атомного газа. Влияние указанных времен на характер процесса проще всего рассмотреть на случае образования молекул в расширяющемся пучке атомов. Для однокомпонентной системы (в том числе находящейся в буферном газе) этот процесс является первой стадией образования кластеров и позволяет понять закономерности процесса. В плазмохимическом процессе, когда из некоторого соединения получают однокомпонентную систему (например, Ti из TiCl₄) путем разложения этого соединения в плазматроне и, далее, выпуска диссоциированной компоненты в буферный газ или вакуум, процесс образования молекул является конкурирующим по отношению к основному процессу — конденсации одной из компонент (металла) на ионах.

Будем считать, что образование молекул при расширении газа происходит в результате тройного процесса столкновения атомов:



Далее мы проанализируем этот процесс с целью получить информацию о константе скорости процесса. Сде-

лаем общие замечания относительно рассматриваемого процесса. Поскольку атомные частицы А, В, С в этом процессе являются атомами, долгоживущие автораспадные состояния молекул не образуются в нем, и механизм процесса отвечает теории Томсона (см., например, [137, 138]). Тогда молекула АВ образуется в результате одновременного столкновения трех атомов. При этом атом С уносит избыток энергии, так что атомы А и В оказываются в связанном состоянии с энергией связи порядка тепловой энергии сталкивающихся атомов Т. Поэтому сам процесс может происходить в некоторой области расстояний между атомами А и В порядка b , причем этот критический размер определяется соотношением $U(b) = T$, где $U(R)$ — потенциал взаимодействия атомов А и В. Соответственно константа скорости тройного процесса, имеющая размерность $\text{см}^6 \text{с}^{-1}$, может быть оценена по формуле

$$K \sim v \sigma b^3, \quad (5.2)$$

где v — характерная скорость столкновения атомов, σ — сечение упругого столкновения атома С с атомом А или В, которое сопровождается обменом энергией порядка Т.

В частности, в случае ван-дер-ваальсовского дальнего действующего потенциала взаимодействия атомов $U \sim R^{-6}$ температурная зависимость константы скорости тройного процесса имеет вид:

$$K \sim T^{-1/3}. \quad (5.3)$$

Эта зависимость достаточно слабая на фоне тех погрешностей, которые мы имеем при оценке данной величины. Поэтому при простых оценках константы скорости тройного процесса его температурной зависимостью можно пренебречь.

Естественно, мы не располагаем достаточной информацией о значениях констант скоростей тройного процесса с участием интересующих нас атомов в исследуемой области температур. Однако понимание характера этого процесса позволяет занять правильную позицию при оценке константы скорости процесса. Поскольку в силу простой структуры сталкивающихся частиц ассоциация атомов определяется одновременным упругим столкновением трех атомов, то константа скорости процесса слабо зависит как от температуры, так и от сорта сталкивающихся партнеров. В качестве демонстрации этого в табл. X приведены константы скорости тройного образования молекул хлора и азота при комнатной температуре [139]. Из данных этой таблицы следует, что среднее значение константы скорости процесса $2\text{Cl} + \text{A} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{A}$ равно (в ед. $10^{-32} \text{см}^6 \text{с}^{-1}$) $3,2 \cdot 10^{\pm 0,3}$, для процесса $2\text{N} + \text{A} \rightarrow \text{N}_2 + \text{A}$ равно

Таблица X. Константы скорости процесса $2\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{A}_2 + \text{C}$ при комнатной температуре [139]

А	С	К, $10^{-32} \text{см}^6 \text{с}^{-1}$
Cl	Cl ₂	5,6
Cl	He	3,9
Cl	Ar	1,2
Cl	N ₂	4,1
N	N	2,2
N	N ₂	1,5
N	He	2,2
N	Ar	0,93

$1,6 \cdot 10^{\pm 0,2}$, а среднее значение с учетом обоих процессов равно $2 \cdot 10^{\pm 0,3}$. В дальнейшем, рассчитывая на более высокие температуры, при которых протекает исследуемый процесс, мы будем использовать усредненное значение константы скорости процесса:

$$K = 1 \cdot 10^{-32} \text{см}^6 \text{с}^{-1} \cdot 10^{\pm 0,3}. \quad (5.4)$$

Далее, мы определим долю молекул, образующихся из атомного пара в процессе охлаждения пара, при высоких скоростях охлаждения и расширения пара для неравновесных условий протекания процесса. Для простоты ограничимся модельным процессом



и выясним, какая доля атомов превратится в молекулы при быстром расширении смеси, если в начальный момент при высокой температуре молекулы в газе отсутствовали. Поскольку анализ носит качественный характер и нас интересует, как зависит ход процесса от соотношения времен отдельных процессов, будем считать для простоты, что доля молекул на конечной стадии мала. Уравнение баланса для плотности молекул N_m в соответствии со схемой процессов (5.1) имеет вид

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_{\text{дис}} N_m N_a + K N_a^3, \quad (5.6)$$

где N_a — плотность атомов, $k_{\text{дис}}(T)$ — константа скорости диссоциации молекулы при столкновении с атомом, K — константа скорости образования молекул при тройном столкновении атомов.

При равновесных условиях согласно формуле Саха $N_a^2/N_m \sim e^{-D/T}$, где D — энергия диссоциации молекулы. Отсюда $k_{\text{дис}}/K \sim e^{-D/T} \sim e^{-\gamma t}$, где $\gamma = |dT/dt|D/T^2$. Тем самым константа скорости диссоциации экспоненциально уменьшается со временем. На этом фоне пренебрежем зависимостью $K(t)$. Далее, поскольку концентрация молекул мала, процесс образования молекул не влияет на плотность атомов. Зададим плотность атомов в виде $N_a = N_0 e^{-\nu t}$, где параметр ν определяется скоростью расширения газа и $\nu \ll \gamma$. Параметр ν связан с использованным ранее временем расширения газа τ_{ex} соотношением $\nu = 1/\tau_{\text{ex}}$.

На основе вышесказанного приведем уравнение (5.6) к виду

$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt} = & -k_{\text{дис}}^0 N_m N_0 \exp[-(\gamma + \nu)t] + \\ & + K N_0^3 \exp(-3\nu t) - \nu N_m. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Здесь $k_{\text{дис}}^0$ — константа скорости диссоциации в начальный момент времени, N_0 — начальная плотность атомов. Последний член в правой части учитывает расширение газа.

Проанализируем характер развития системы, описываемой уравнением (5.7). В начальный момент времени скорость установления равновесия (5.5) значительно превышает скорость расширения газа $k_{\text{дис}}^0 N_0 \gg \nu$. Поэтому на первой стадии эволюции системы плотность молекул соответствует равновесной при данной температуре, что отвечает решению уравнения (5.7) путем пренебрежения его левой частью. При дальнейшей эволюции системы скорость установления диссоциа-

ционного равновесия экспоненциально падает со временем и равновесие нарушается, когда время его установления сравняется со временем расширения газа. После этого процесс образования молекул становится слабым, так что концентрация молекул при дальнейшем расширении газа не меняется со временем. Поэтому уравнение (5.7) удобно переписать для концентрации молекул $c_m = N_m/N_a = N_m e^{v t}/N_0$, которое имеет вид

$$\frac{dc_m}{dt} = -k_{\text{дис}}^0 c_m N_0 \exp[-(\gamma + v)t] + K N_0^2 \exp(-2vt).$$

Асимптотическое решение того уравнения с учетом соотношений $k_{\text{дис}}^0 N_0 \gg \gamma \gg v$ следующее:

$$c_m(\infty) = \frac{K N_0^2}{2v} \left(\frac{k_{\text{дис}}^0 N_0}{\gamma + v} \right)^{2v/(\gamma+v)}. \quad (5.8)$$

Второй множитель правой части (5.8) всегда меньше единицы, хотя его зависимость от параметров задачи слабая. Он учитывает тот факт, что молекулы в основном образуются в момент времени, когда характерные времена процессов сравниваются и концентрация образующихся молекул пропорциональна квадрату плотности атомов N_a^2 в этот момент времени. Соответственно, малый параметр задачи равен $K N_a^2/v$. При этом принято во внимание, что $v = d \ln N / dt \sim d \ln T / dt$ и $\gamma \cong (D/T) d \ln T / dt$, т.е. $\gamma \gg v$.

Из полученного результата можно сделать заключение о характере образования молекул в расширяющемся газе. При малой плотности атомов образование молекул, и тем более конденсация, исключены, поскольку разлет газа происходит скорее, чем процессы ассоциации атомов. Это регулируется малым параметром $K N_a^2/v$. Тем самым рассматриваемые процессы конденсации в расширяющемся газе и плазме протекают при относительно высоких давлениях газа или относительно малых скоростях расширения.

5.2. Эволюция кластеров в расширяющемся ионизованном газе

Полученные уравнения баланса позволяют проанализировать характер эволюции расширяющейся плазмы в процессе образования и роста кластеров. Далее, представим такой анализ для расширяющегося ионизованного газа, учитывая, что в процессе конденсации имеет место рост только заряженных кластеров, т.е. ионы являются центрами конденсации. В этом случае при оптимальных режимах конденсации кластерные ионы содержат большое число атомов $\bar{q} \gg 1$. Будем считать, что это условие сопровождается и сам процесс. Кроме того, мы будем ориентироваться на параметры рассматриваемой лазерной медной плазмы.

Сравнивая уравнения баланса (3.26) и (3.31), находим, что вклад коагуляции в рост кластеров невелик. Действительно, это выполняется при условии

$$(N - N_{\text{sat}}) N_c^{-1} \gg k_{\text{rec}} k_0^{-1} \bar{q}^{-1/6}. \quad (5.9)$$

Используя данные табл. III, получим, что согласно этому условию плотность атомов в плазме должна превышать на 4 порядка плотность ионов, что реально выполняется в силу слабой ионизации плазмы. Отсюда, разделив уравнение (2.32) на (3.26), получим характер изменения плотности кластерных ионов по мере их

роста:

$$\frac{dN_+}{d\bar{q}} = -\frac{\kappa N_+^2}{\bar{q}^{5/6}}, \quad \kappa = \frac{k_{\text{rec}}}{k_0 N_c}. \quad (5.10)$$

Решение этого уравнения дает:

$$N_+ = N_0 (1 + 6\kappa N_0 \bar{q}^{1/6})^{-1}, \quad (5.11)$$

где N_0 — плотность заряженных частиц до начала конденсации. Как видно, характер эволюции ионов зависит от величины параметра $\beta = 6\kappa N_0 \bar{q}^{1/6}$. В случае $\beta \gg 1$ плотность кластерных ионов по окончании конденсации не зависит от их начальной плотности. В табл. V даются значения этого параметра для рассматриваемых режимов эволюции лазерной медной плазмы, а также другие параметры эволюции лазерной плазмы, полученные в предположении, что коэффициент диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов меди равен нулю.

Проследим за эволюцией больших кластеров. Согласно уравнениям (2.31) и (2.35) уравнение баланса для плотности нейтральных кластеров N_n имеет вид

$$\frac{dN_n}{dt} = k_{\text{rec}} N_+^2 \bar{q}^{-1/6} - k_{\text{coag}} N_n^2 \bar{q}^{1/6}. \quad (5.12)$$

Оценки показывают, что для рассматриваемого режима коагуляция нейтральных кластеров несущественна, так что в соответствии с (3.22) и (3.11) имеем

$$\frac{dN_n}{d\bar{q}} = \frac{k_{\text{rec}} N_+^2}{k_0 N_c \bar{q}^{5/6}}. \quad (5.13)$$

Приближенное решение этого уравнения имеет вид

$$N_n = \frac{6k_{\text{rec}} N_+^2 \bar{q}^{1/6}}{k_0 N_c} = 6\kappa N_+^2 \bar{q}^{1/6}. \quad (5.14)$$

Рассмотрим специальный режим эволюции рассматриваемой системы, который в конечном итоге приводит к переработке всего испаренного материала в кластеры. Этот режим представляет особый интерес в прикладном отношении. В данном случае время конденсации не очень велико, так что весь испаренный материал, образующий на первой стадии пучок атомов с малой примесью заряженных частиц, на конечной стадии входит в состав кластеров, главным образом, заряженных. Тогда среднее число атомов в кластере по завершении процесса конденсации \bar{q} связано с конечной плотностью кластеров N_+ и начальной плотностью атомов N_c соотношением:

$$(N_n + 2N_+) \bar{q} = N_c, \quad (5.15)$$

а характерное время конденсации, как это следует из уравнения (3.26), равно

$$t_c = 3\bar{q}^{1/3} (k_0 N_c)^{-1}. \quad (5.16)$$

В табл. V представлены значения параметров для рассматриваемой лазерной медной плазмы в рамках используемой модели. Из анализа этих значений видно, что использованные допущения качественно выполняются. Кроме того, в табл. V приводятся значения параметра $e^2 r_0 / T$ (r_0 — радиус образовавшегося кластера), который в рамках упрощенной версии (2.22) полагается малым. Как видно, более правильным является отказаться от предположения о малости этого

параметра, заменив сечение столкновения положительно и отрицательно заряженных ионов выражениями (2.33) вместо (2.22).

На основе проведенного анализа можно построить физическую картину исследуемого явления, которая состоит в следующем. По мере расширения и охлаждения плазмы атомы пара конденсируются на ионах. Тем самым испаренный материал, который на первой стадии процесса в основном состоит из атомов, на последней его стадии входит в состав кластерных ионов.

5.3. Кинетика процессов конденсации в расширяющемся газе

Ранее мы проанализировали характер конденсации в расширяющемся ионизованном газе в режиме, когда конденсация происходит только на ионах как на центрах конденсации и осуществляется в результате прилипания и испарения только одного атома. Тогда при благоприятных условиях все атомы прилипали к ионам, так что весь атомный пар превращался в содержимое заряженных кластеров. Поскольку процессы коагуляции с участием образующихся кластеров при рассмотренных условиях оказались малоэффективными, то концентрация нейтральных кластеров на конечной стадии процесса относительно мала.

Этот режим описывает эволюцию лазерной плазмы, образуемой в результате облучения поверхностей. Концентрация ионов в такой системе определяется процессами испарения облучаемой поверхности и последующей эволюцией расширяющегося ионизованного газа. Она относительно мала, что и определяет характер протекающих далее процессов конденсации. При генерации расширяющегося пучка атомов в источниках пучков условия конденсации становятся другими. Температура в источнике ниже, чем температура облучаемой лазером поверхности, так что в расширяющемся атомном пучке ионы практически отсутствуют. Они могут быть созданы далее и ускорить процесс кластеризации пучка. Анализ протекающих в пучке процессов позволяет выбрать для этой цели оптимальное расстояние от сопла. Однако и в отсутствии ионизации кластеризация пучка происходит на нейтральных частицах, ибо пар в пучке сильно пересыщен.

Далее мы рассмотрим конденсацию с участием нейтральных частиц при расширении и охлаждении плотного атомного пучка. Наряду с прилипанием и испарением отдельных атомов включим в процесс объединение и распад кластеров по разным каналам:



$v(l, m)$ — частота распада кластера, содержащего $m + l$ атомов, на два кластера с m и l атомами, $k(l, m)$ — константа скорости слипания двух кластеров. При этом константа скорости объединения двух кластеров $k(l, m)$ связана с частотой распада $v(l, m)$ кластера, содержащего $m + l$ атомов, на два кластера m и l (в том числе испарения одного атома) принципом детального равновесия:

$$\frac{v(l, m)}{k(l, m)} = \frac{N_l^{\text{eq}} N_m^{\text{eq}}}{N_{l+m}^{\text{eq}}} \exp \left[\frac{-E_{\text{sur}}^l - E_{\text{sur}}^m + E_{\text{sur}}^{l+m}}{T} \right], \quad (5.18)$$

где индекс eq отмечает, что плотности кластеров отвечают термодинамическому равновесию и поэтому определяются формулой (3.15). В формуле (5.18) $N_{\text{sat}}(T)$ — плотность насыщенных паров при данной температуре, E_{sur}^q — поверхностная энергия кластера, содержащего q атомов.

Уравнение баланса для плотности кластеров в соответствии со схемой процессов (5.17) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(q, t)}{\partial t} = & -f(q, t)\tau_{\text{ex}}^{-1} - \alpha f(q, t) + \\ & + \sum_{p=1}^{q-1} k(q-p, p)f(q-p, t)f(p, t) - \\ & - f(q, t) \sum_{p=1}^{q-1} v(q-p, p) - f(q, t) \sum_{p=1}^{\infty} k(q, p)f(p, t) + \\ & + \sum_{p=1}^{\infty} f(p+q, t)v(p, q). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения учитывает расширение газа в процессе его эволюции, τ_{ex} — время расширения газа. Второе слагаемое в правой части уравнения учитывает способ нормировки функции распределения кластеров. Если функция распределения нормирована на плотность кластеров N_{cl}

$$\sum_{q=1}^{\infty} f(q, t) = N_{\text{cl}}, \quad (5.20)$$

второе слагаемое отсутствует $\alpha = 0$.

Проанализируем на основе системы уравнений (5.19) рассмотренную в предыдущем параграфе эволюцию ионизованного газа, когда конденсация осуществляется на ионах и приводит к образованию больших заряженных кластеров, а процессы коагуляции при столкновении заряженных кластеров несущественны. Тогда система включает в себя две компоненты — атомы и большие заряженные кластеры. Будем считать, что расширение газа не влияет на характер развития системы и пренебрежем процессами коагуляции, т.е. ограничимся схемой процессов (3.6). Тогда, умножив уравнения баланса (5.19) на q и просуммировав их по q , получим

$$\frac{d}{dt} \sum_{q=2}^{\infty} qf(q, t) = \sum_{q=1}^{\infty} f(q, t)\kappa_q \left[N - N_{\text{sat}}(T) \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_q}{T} \right) \right], \quad (5.21)$$

где $\kappa_q = k(1, q-1)$ и $\Delta \varepsilon_q = E_{\text{sur}}(q+1) - E_{\text{sur}}(q) = \varepsilon_q - \varepsilon_{\text{sub}}$. При этом мы считаем, что основной вклад в распределение кластеров по числу атомов q в них вносят большие q , причем плотность свободных атомов N может находиться в любом соотношении с плотностью атомов $\bar{q}N_{\text{cl}} = \sum qf(q, t)$, содержащихся в кластерах.

Если ширина функции распределения кластеров по числу атомов значительно меньше \bar{q} — среднего числа атомов в кластере, то уравнение (5.21) можно записать в виде

$$-\frac{dN}{dt} = N_i \frac{d\bar{q}}{dt} = N_i \kappa_{\bar{q}} \left[N - N_{\text{sat}}(T) \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_{\bar{q}}}{T} \right) \right]. \quad (5.22)$$

Здесь N_i — плотность ионов, являющихся центрами конденсации. Мы пренебрегли изменением плотности атомов и кластеров в результате расширения газа и считали плотность ионов N_i не изменяющейся со временем. Это дает $\sum q N_q + N = \bar{q} N_i + N = \text{const}$. Уравнение (5.22) совпадает с уравнением (3.25) при соответствующем выборе константы скорости процесса и усреднении для распределения кластеров по числу атомов в нем. Проведенное сравнение позволяет лучше понять условия, которым соответствует рассмотренный характер эволюции кластерных ионов.

Проанализируем теперь характер роста нейтральных кластеров при охлаждении и расширении нейтрального газа. В этом случае при наличии термодинамического равновесия функция распределения кластеров по числу атомов имеет минимум при критическом числе атомов в кластере $q_{\text{кр}}$, определяемом формулой (3.13). Характерное время конденсации при заданной температуре обратно пропорционально значению функции распределения кластеров (3.15) в минимуме и оказывается достаточно большим.

Это обстоятельство сохраняется и при расширении газа или пара в пространство, но проявляется несколько иначе. По мере расширения и охлаждения пара степень его пересыщения возрастает и фактор пересыщения (3.8) достигает сотен. Соответственно критический размер кластера уменьшается. Для кластеров, размер которых превосходит критический, процессы прилипания к ним атомов протекают эффективнее процессов испарения. Поэтому такие кластеры растут достаточно эффективно, а число этих кластеров резко возрастает по мере увеличения степени пересыщения пара. Конечная стадия этого процесса и возможность образования больших кластеров зависят от скорости роста кластеров и скорости расширения газа.

Поскольку скорость роста кластеров пропорциональна начальной плотности атомов газа, продукт расширения в пространство нейтрального атомного газа зависит от его начальной плотности, как и от времени расширения. Если плотность атомов газа мала, то процесс идет по схеме, рассмотренной в п. 5.1. Конечный продукт содержит атомный газ с небольшой примесью молекул, доля которых будет расти по мере увеличения начальной плотности атомов газа. При больших плотностях атомов газа конечным продуктом процесса являются кластеры, размер которых тем больше, чем выше начальная плотность атомов газа и чем больше время его расширения.

Рассмотрим асимптотический режим образования кластеров, когда их размеры достаточно велики, а характер роста определяется процессами (5.17). В этом случае можно пренебречь процессами испарения по сравнению с процессами коагуляции. Если для кластеров использовать модель жидкой капли, то рост кластеров за счет коагуляции описывается уравнением (5.19), а уравнение баланса для плотности кластеров дается следующим уравнением Больцмана:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(q, t)}{\partial t} = & -f(q, t)\tau_{\text{ex}}^{-1} - \alpha f(q, t) + \\ & + \int k(q_1, q - q_1)f(q - q_1, t)f(q_1, t) dq_1 - \\ & - f(q, t) \int k(q, q_1)f(q_1, t) dq_1. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Здесь $k(q_1, q_2)$ — константа скорости слипания двух сталкивающихся кластеров, содержащих, соответственно, q_1 и q_2 атомов. Кроме того, функция распределения $f(q, t)$ нормирована условием

$$N = \int q f(q, t) dq, \quad (5.24)$$

где N — полное число атомов в кластерах. Значение параметра α в уравнении (5.23) следует из условия нормировки (5.24). Для определения этого параметра положим $\tau_{\text{ex}} = 0$, т.е. будем считать, что суммарная плотность свободных и связанных атомов сохраняется со временем. Тогда, умножая уравнение (5.23) на q и интегрируя по q , получим на основании указанного условия

$$\alpha N = \int \frac{q_1 + q_2}{2} f(q_1, t) f(q_2, t) dq_1 dq_2. \quad (5.25)$$

Для произвольного значения τ_{ex} полученное уравнение принимает вид

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{\text{ex}}}, \quad (5.26)$$

и имеет следующее решение:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ex}}}\right). \quad (5.27)$$

Умножим уравнение (5.23) на q^2 и проинтегрируем по q . Получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\int q^2 f(q, t) dq \left(\int q f(q, t) dq \right)^{-1} \right] = \\ = \int \left[\frac{(q_1 + q_2)^2}{2} + q_1 q_2 - \frac{1}{2} \alpha (q_1 + q_2) \right] f(q_1, t) f(q_2, t) dq_1 dq_2. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Далее мы используем это уравнение для описания эволюции кластеров.

Подсчитаем константу скорости слипания двух сталкивающихся кластеров с мягкой поверхностью:

$$A_{q_1} + A_{q_2} \longrightarrow A_{q_1+q_2}. \quad (5.29)$$

Будем считать кластеры сферическими частицами, а их плотность равной плотности макроскопической системы связанных атомов ρ . Тогда получим для константы скорости слипания кластеров в соответствии с формулой (2.35)

$$\begin{aligned} k(q_1, q_2) = & \pi(r_1 + r_2)^2 [8T(\pi\mu)^{-1}]^{1/2} = \\ = & k_0(q_1^{1/3} + q_2^{1/3})^2 (q_1 + q_2)^{1/2} q_1^{-1/2} q_2^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

где константа скорости k_0 дается формулой (3.27):

$$k_0 = \pi \left[3m(4\pi\rho)^{-1} \right]^{2/3} \left[8T(\pi m)^{-1} \right]^{1/2} = 1,93 T^{1/2} m^{1/6} \rho^{-2/3}. \quad (5.31)$$

Здесь r_1, r_2 — радиусы сталкивающихся кластеров, содержащих q_1 и q_2 атомов соответственно, m — масса атома, ρ — плотность макроскопической системы,

радиус $(3m/4\pi\rho)^{1/3}$ отвечает отдельному атому, μ — приведенная масса сталкивающихся кластеров. Это выражение отвечает модели жидкой капли для кластера и будет использовано далее при анализе характера роста кластеров в расширяющемся газе.

Выберем простейшую функцию распределения кластеров по размерам (ср. с (2.26)):

$$f(q, t) = N_0 \exp\left(-\frac{q}{\bar{q}}\right) \left(\frac{1}{\bar{q}^2}\right), \quad (5.32)$$

где $\bar{q}(t)$ — среднее число атомов в кластерах в данный момент времени. Использование формул (5.32) и (5.30) приводит уравнение (5.28) к виду

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = 8k_0\bar{q}^{1/6}N. \quad (5.33)$$

Решение уравнения (5.33) с учетом характера изменения плотности атомов в кластерах (5.27) приводит к следующему среднему числу атомов в кластерах по окончании процесса:

$$\bar{q} = 10(k_0N_0\tau_{\text{ex}})^{6/5}, \quad \bar{q} \gg 1. \quad (5.34)$$

Формула (5.34) представляет собой асимптотическое выражение для среднего числа атомов в кластерах, которая справедлива при наличии малого параметра:

$$N_0k_0\tau_{\text{ex}} \gg 1. \quad (5.35)$$

При этом условии время роста кластера значительно превышает время расширения газа, что оправдывает использованные асимптотические соотношения между параметрами. Используя модель жидкой капли для кластера, мы учли (см. п. 3.4), что распад большого возбужденного кластера, образовавшегося при слипании двух кластеров, не изменяет характер роста кластеров в расширяющемся газе.

Учтем влияние медленности процесса (5.5) на характер роста кластеров. Введем долю атомов газа, которые

образуют молекулы:

$$\xi = 2c_m(\infty)(1 + 2c_m(\infty))^{-1} = KN_0^2\tau_{\text{ex}}(1 + KN_0^2\tau_{\text{ex}})^{-1}. \quad (5.36)$$

Считая, что далее только эти атомы принимают участие в образовании кластеров, заменим в формуле (5.34) N_0 на ξN_0 :

$$\bar{q} = 10(k_0N_0\xi\tau_{\text{ex}})^{6/5}, \quad \bar{q} \gg 1. \quad (5.37)$$

Формула (5.37) требует также большой величины параметра $k_0N_0\tau_{\text{ex}}$, и если этот параметр недостаточно велик, процесс роста кластеров ограничивается первой стадией процесса (5.5). Действительно, процесс (5.5) является трехчастичным, тогда как процесс (5.30) парный. Поэтому скорость процесса (5.5) существенно меньше, чем процесса (5.30), и поэтому процесс (5.5) может задерживать рост кластеров в расширяющемся газе. В пределе очень больших значений параметра $k_0N_0\tau_{\text{ex}}$ формулы (5.34) и (5.37) совпадают.

Используя модель жидкой капли для кластера, мы считаем, что всякий контакт двух кластеров сопровождается перестройкой связей внутри них и ведет к образованию стабильного кластера сферической формы. Это упрощенный взгляд на характер столкновения двух кластеров. Реальный процесс сложнее по двум причинам (см., например, [103, 104, 140]). Во-первых, перестройка внутренних связей кластера может быть затруднена, и во всяком случае, требует относительно большого времени. Во-вторых, образующийся комплекс может быть нестабильным и распасться на фрагменты до полной перестройки комплекса. В результате модель жидкой капли не работает для описания столкновения двух кластеров близких размеров. Эти обстоятельства уменьшают значения константы скорости процесса по сравнению с соответствующими моделями жидкой капли и затормаживают процесс.

Чтобы оценить влияние указанных факторов, рассмотрим другой предельный случай, когда процессы коагуляции с участием кластеров запрещены, так что переходы осуществляются в результате прилипания и испарения отдельных атомов (3.6). Тогда по мере роста кластеров плотность атомов падает, и далее свободные атомы для кластеризации могут быть получены за счет распада молекул и малых кластеров. Поэтому средний размер кластеров при завершении процесса невелик даже при высоких плотностях в начале процесса.

Это иллюстрируется данными рис. 18–20, где представлены результаты расчета для эволюции системы при данных условиях [141]. Рис. 18 дает зависимость среднего размера кластера от начальной плотности атомов, на рис. 19 представлена зависимость среднего размера кластера от текущей температуры в процессе эволюции системы, а рис. 20 дает функцию распределения кластеров по числу атомов в них в разные моменты времени роста кластеров. Отметим, что при больших значениях начальной плотности газа данный режим, отвечающий схеме процессов (3.6), принципиально отличается от режима (5.37), когда коагуляция кластеров описывается моделью жидкой капли. Действительно, в рассматриваемом режиме среднее число атомов в кластере в завершение процесса слабо зависит от начальной плотности атомов в отличие от результата (5.37), отвечающего

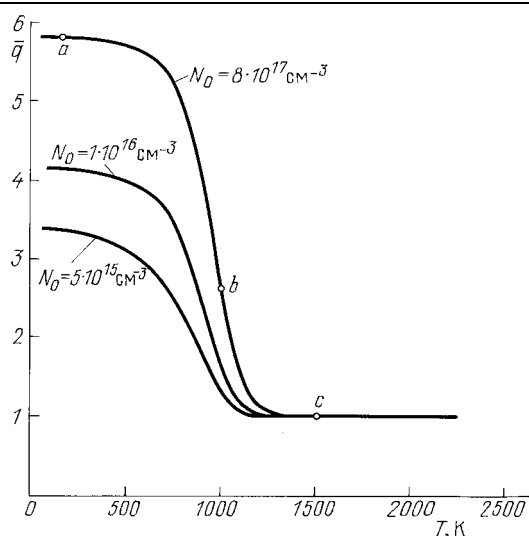


Рис. 18. Среднее число атомов в кластере как функция текущей температуры в процессе расширения пара серебра после сопла. Указана начальная плотность атомов, начальная температура пара равна 2300K [141]

объединению двух кластеров при столкновении подобно жидким каплям.

6. Экспериментальные аспекты образования кластеров в расширяющихся пучках

6.1. Кластерные пучки в кластерной физике

Сверхзвуковое расширение газа составляет основу для генерации кластерных пучков. Такие источники позволяют производить кластерные пучки более высокой интенсивности и с более низкой температурой по сравнению с эффузионными источниками. Поэтому кластерные пучки, полученные при расширении газа, используются не только для технологических целей, но также для исследования свойств самих кластеров, когда к пучку кластеров предъявляются другие требования. Далее, при анализе этих проблем мы сосредоточим внимание на источниках металлических кластеров и начнем с описания генераторов кластеров и кластерных ионов, которые используются для измерения параметров кластеров.

Для генерации металлических кластеров используются два типа источников пара. В случае щелочных металлов и ряда переходных металлов пары образуются в печи или нагретом тигле, после чего выпрыскиваются в поток буферного газа, обычно гелия. Последующее прохождение через сопло и расширение в вакуум этого пучка приводит к образованию в нем металлических кластеров [142–146]. Для большинства переходных металлов используется лазерное испарение металла. Типичная схема эксперимента для этого случая представлена на рис. 21 [147–151]. При этом обычно лазерное излучение фокусируется на металлической проволоке или диске, и испаренные атомы попадают в поток буферного газа, где из них образуются кластеры. Размеры кластеров могут управляться параметрами генератора, в том числе и давлением буферного газа. Извлечение из пучка кластерных ионов заданного размера выполняется стандартными методами, использующими соответствующие фильтры и масс-спектрометры.

Для испарения металлической мишени используется не только лазерное излучение, но также и бомбардировка ионами. На рис. 22 приводится типичная схема такого метода [152]. Ионы инертного газа для распыления металлической мишени ускоряются до энергии 22 кэВ и проходят через фильтр Вина для очистки. Фильтр Вина представляет собой селектор ионов по скоростям. Он содержит магнит и перпендикулярное ему отклоняющее электрическое поле. Эта техника используется для изучения спонтанного и столкновительного распада кластерных ионов.

Кластеры и кластерные ионы, полученные указанными методами, могут быть использованы для анализа их различных параметров, а также процессов с их участием. Ранее (раздел 4) мы рассматривали фотопоглощение кластерных ионов, которое исследуется на основе данных методов. Пучки кластеров и кластерных ионов позволяют измерить потенциалы ионизации кластеров, электронное сродство кластеров, энергию связи атомов, энергии возбуждения, оптические параметры кластеров и т.д., причем эта информация относится к кластерам и кластерным ионам с разным числом атомов. В качестве демонстрации этого на рис. 23 приводится

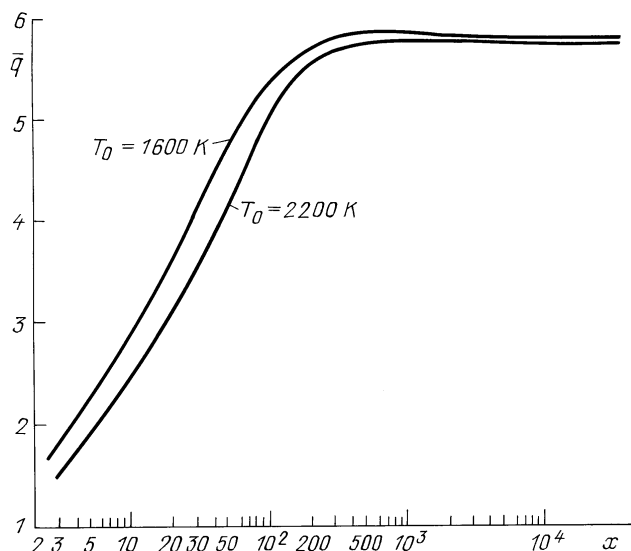


Рис. 19. Среднее число атомов в кластере после окончания процесса как функция параметра $x = N_0 k_0 \tau_{ex}$ [141]

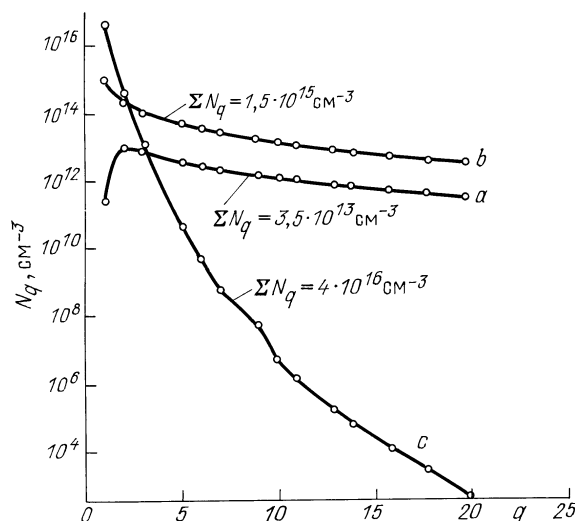


Рис. 20. Функция распределения кластеров по числу атомов в них в точках a, b, c , отмеченных на рис. 18. Указана суммарная плотность кластеров и атомов в данный момент времени

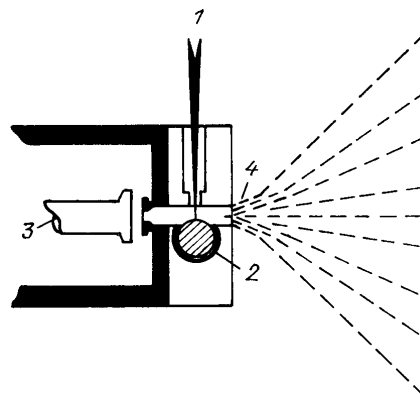


Рис. 21. Схема экспериментальной установки для лазерной генерации пучка металлических кластерных ионов. 1 — лазерное излучение для испарения мишени, 2 — проволока-мишень, 3 — поток буферного газа, 4 — сопло

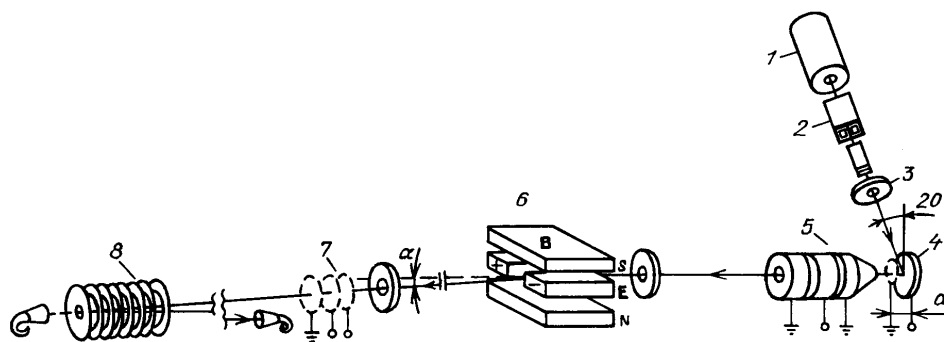


Рис. 22. Схема экспериментального оборудования [152] для изучения распада кластерных ионов (спонтанного и столкновительного), образованных при распылении мишени под действием пучка ионов инертного газа с килоэлектронвольтовыми энергиями. 1 — источник ионов, 2 — фильтр Вина для очистки пучка ионов, 3 — прерыватель, 4 — мишень, 5 — ионная оптика, 6 — фильтр Вина для разделения кластерных ионов, 7 — область столкновения кластерных ионов с атомами или молекулами вводимых газов, 8 — времяпролетный рефлектор для регистрации кластерных ионов

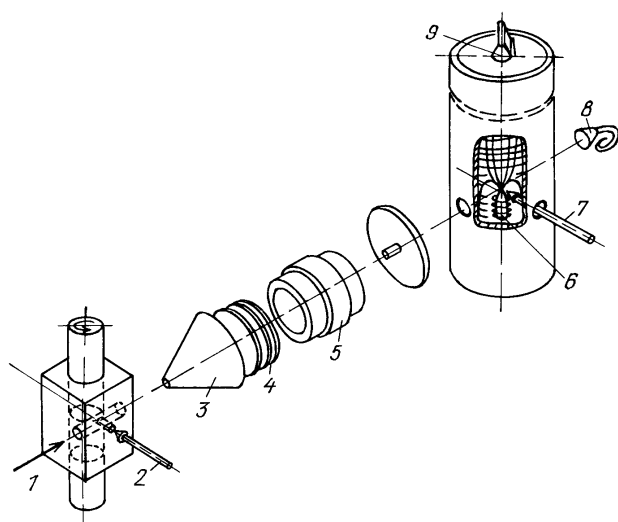


Рис. 23. Схема экспериментальной техники для генерации селективных кластерных пучков, используемых для анализа фотоэлектронной спектроскопии кластеров [153–155]. 1 — поток буферного газа, 2 — лазер для испарения металлической мишени, 3 — скиммер, 4 — ускоряющие сетки, 5 — ионная оптика, 6 — магнит, 7 — лазер, 8 — детектор ионов, 9 — детектор электронов

схема установки [153–155] для исследования фотоэлектронной спектроскопии кластеров. В этой схеме пучок отрицательно заряженных кластерных ионов образуется в результате лазерного облучения поверхности, так что испаренный материал уносится потоком буферного газа и проходит через сопло. Далее, отрицательно заряженные кластеры ускоряются до энергий в несколько сотен электрон-вольт и селективируются времяпролетным масс-спектрометром. В дрейфовой камере отрицательно заряженные кластерные ионы с заданным числом атомов разрушаются под действием лазерного излучения. Время дрейфа электронов в сильном магнитном поле характеризует их энергию, так что времяпролетный спектр электронов дает распределение электронов по энергиям. Тем самым данный метод позволяет определить как энергию связи электрона в кластере при оптимальной конфигурации атомов в нем, так и распределение кластеров по энергиям связи электронов из-за разных конфигураций атомов в кластере.

Магнитный времяпролетный фотоэлектронный спектрометр заслуживает особого внимания, ибо он позволяет измерять энергии электронов с хорошей точностью. Его концепция [156, 157] использует циклотронный характер движения электронов в сильном магнитном поле. Свободное движение электрона имеет место только в направлении магнитного поля, и если начальное направление движения электрона почти перпендикулярно магнитному полю, движение электрона вдоль магнитного поля происходит медленно. Времяпролетный спектр электронов позволяет восстановить его скорость вдоль магнитного поля и отсюда распределение электронов по энергиям.

Богатая информация относится к измерению потенциалов ионизации кластеров. Зависимость потенциала ионизации от размера кластера позволяет выделить наиболее стабильные структуры кластеров и соответствующие им магические числа. Фотоэлектронный спектр пучка кластеров, содержащий нейтральные кластеры разных размеров, также позволяет выделить магические числа кластеров. Такие эксперименты с использованием различных модификаций были выполнены для многих кластеров, а именно, для кластеров щелочных металлов и их соединений [143–145, 155–166], кластеров серебра [167], кластеров меди [168], кластеров щелочноземельных металлов [169, 170], кластеров алюминия [171–170], кластеров индия [172, 173, 177], кластеров никеля [180], кластеров железа [181], кластеров ванадия и ниобия [182] и т.д. Эти эксперименты дали информацию как по вертикальным потенциалам ионизации кластеров, так и по масс-спектрам образующихся кластерных ионов. В качестве демонстрации этих результатов на рис. 24 приводятся вертикальные потенциалы ионизации кластеров меди [168].

Другой способ анализа стабильности кластеров основан на изучении их химической активности, которая зависит как от структуры, так и от размера кластера. Химическая активность кластеров коррелирует с их потенциалом ионизации. Связь химической активности кластеров с другими его параметрами была изучена для кластеров переходных металлов. Рис. 25 дает зависимость химической активности кластеров ванадия и ниобия по отношению к молекуле дейтерия от размера кластера [182], а на рис. 26 представлена константа скорости кластеров железа к молекулой дейтерия как функция размера кластера [183].

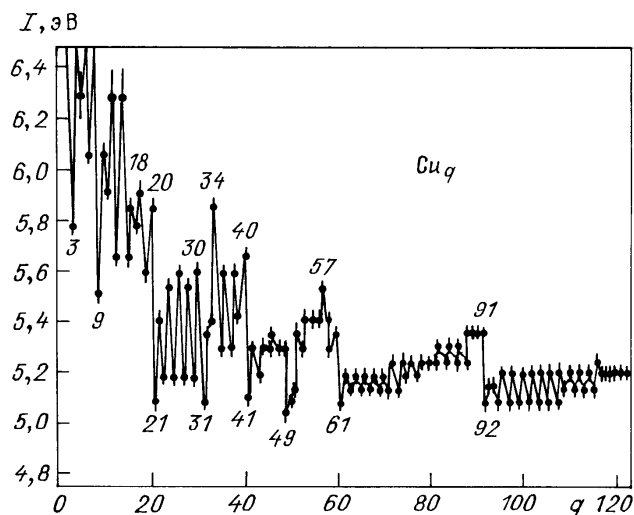


Рис. 24. Вертикальные потенциалы ионизации кластеров меди [168]

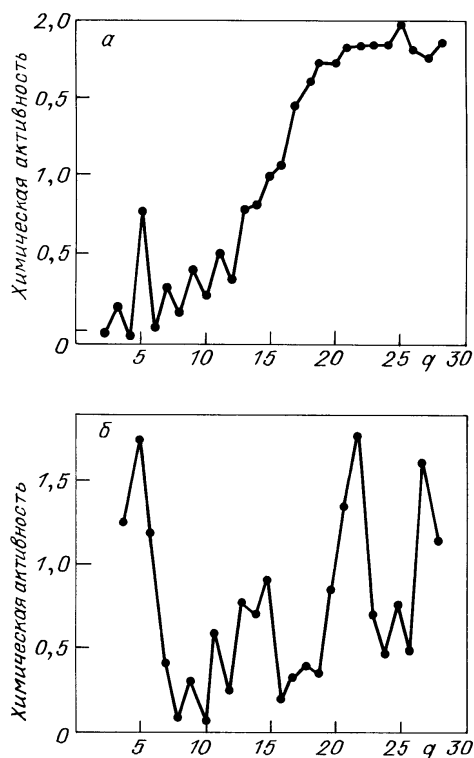


Рис. 25. Химическая активность кластеров ванадия (а) и ниобия (б) по отношению к молекуле дейтерия как функция размера кластера [182]

Отметим, что при получении пучка ионов заданного размера проблема теплоотвода в пучке не стоит столь остро, как при переработке атомного пучка в кластерный. Действительно, для последующего использования получаемого пучка кластерных ионов данного размера необходимо, чтобы его интенсивность превышала пороговую для данного эксперимента. Поэтому несущественно, если основной вклад в интенсивность создаваемого пучка вносят атомы, а кластеры рассматриваемого размера отвечают хвосту функции распределения. По этой причине условия получения селективных кластерных пучков не соответствуют оптимальным условиям получения интенсивных кластерных пучков, ибо на

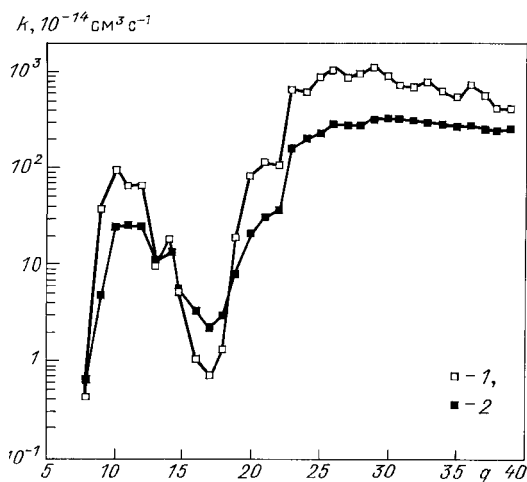


Рис. 26. Константа скорости химической реакции кластеров железа с молекулами дейтерия [183] для разных размеров кластера. 1 — холодные кластеры, 2 — нагретые кластеры

первый план выходит чистота проведения эксперимента, а не интенсивность пучка кластерных ионов данного размера.

Далее, в качестве одного из примеров рассмотрим измерение подвижности кластерных ионов заданного размера в гелии, выполненное для углерода [191], кремния [192, 193] и алюминия [194]. Этот пример интересен в двух отношениях. С одной стороны, он устанавливает связь рассмотренных в данной статье методов получения пучков кластерных ионов с измерениями параметров как самих кластерных ионов, так и процессов, в которых они участвуют. С другой стороны, он позволяет оценить применимость для кластера модели жидкой капли, которая была использована выше при анализе разных процессов с участием кластеров.

Метод измерения подвижности кластерных ионов с заданным числом атомов включает в себя следующие элементы. Кластерные ионы образуются в результате облучения проволоки, находящейся в непрерывном потоке гелия, импульсным лазером. Поток гелия поддерживается при низкой температуре (~ 180 К), что уменьшает загрязнение и увеличивает выходной сигнал. Образованные кластерные ионы фокусируются на вход квадрупольного масс-спектрометра, который выделяет из пучка кластерные ионы заданного размера. Далее, эти ионы фокусируются на вход дрейфовой камеры, куда они могут инжектироваться с разными начальными энергиями. Подвижность ионов определяется по времени их движения в дрейфовой камере.

На рис. 27 представлена относительная подвижность кластерных ионов алюминия Al_q^+ с $q = 5-73$ при комнатной температуре [194]. Далее, мы приведем анализ результатов, который дан в этой работе. Как видно, подвижность кластерных ионов, как функция числа атомов в них, имеет осцилляционную структуру, что не укладывается в рамки используемой в этой статье модели жидкой капли для кластеров. В рассматриваемой работе [194] анализируется степень и характер этого расхождения для подвижности кластерных ионов. В рамках модели жидкой капли для кластера процесс столкновения атома гелия с кластерным ионом описывается как столкновение кластера — твердой формы, радиус которой дается формулой (3.11), и атома гелия — твердой

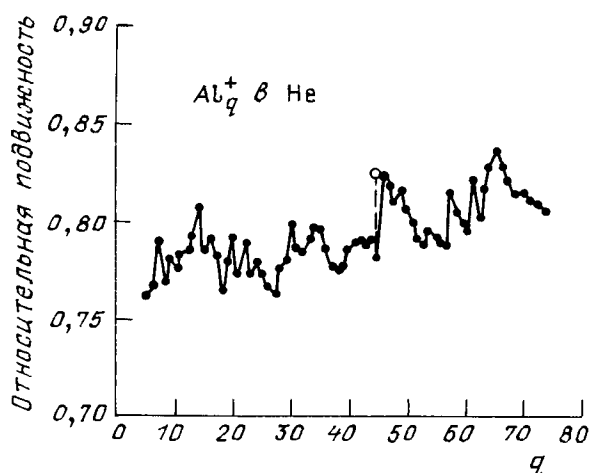


Рис. 27. Относительная подвижность кластерных ионов алюминия в гелии при комнатной температуре [194]

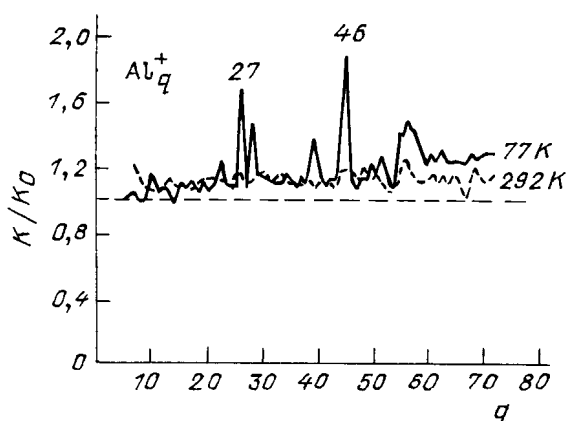


Рис. 28. Отношение измеренной подвижности кластерных ионов алюминия в гелии к подсчитанной в рамках модели твердых сфер при двух температурах как функция числа атомов в кластере [194]

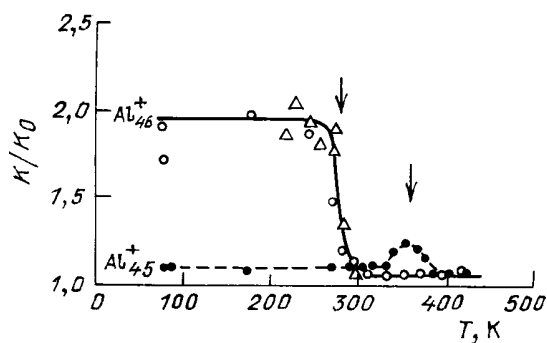


Рис. 29. Температурная зависимость для отношения измеренной подвижности кластерных ионов Al_{45}^+ и Al_{46}^+ в гелии к подсчитанной в рамках модели твердых сфер [194]. Стрелками указаны температуры, соответствующие перестройке структуры кластеров

сферы, радиус которой равен 0,11 нм. Обозначим соответствующую подвижность кластерного иона, как K_0 . На рис. 28 приводится отношение измеряемой подвижности кластерного иона K к этой величине при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Как следует из рис. 28, при некоторых значениях числа атомов в кластерном ионе имеется сильное отклонение измеряемой величины от соответствующей модели твердой сферы. Это расхождение пропадает с повыше-

нием температуры. Данный факт свидетельствует о присутствии структур кластерных ионов, которые отличны от сферической и реализуются при низкой температуре. На рис. 29 дается температурная зависимость для отношения подвижностей, измеренной и подсчитанной в рамках модели сферы и для числа атомов в кластере, при котором обсуждаемый эффект наиболее выражен. Температура, при которой отношение подвижностей становится равным единице, характеризует величину энергии возбуждения от оптимальной несферической структуры к структуре сферической. Соответствующие данные представлены в табл. XI [194].

Таблица XI. Параметры возбуждения сферических кластеров алюминия [194] в случаях, когда основное состояние кластера имеет другую структуру

Число атомов в кластере, q	Температура возбуждения сферической структуры, К	Энергия активации, эВ
27	245	0,49
45	345	0,71
46	275	0,55

Таким образом, приведенный пример показывает, как рассмотренные в данной работе методы получения кластерных пучков из расширяющегося пара или газа могут быть использованы для конкретных измерений с пучками кластеров одинаковых размеров. Для таких измерений не нужны столь интенсивные потоки кластеров, однако требуются более чистые условия эксперимента. Кроме того, данный пример показывает, что хотя модель жидкой капли, используемая для кластера в данной работе, является грубой и не всегда реализуется, она хорошо работает в среднем. Эта модель тем лучше соответствует действительности, чем больше размер кластера и выше температура.

6.2. Экспериментальное исследование интенсивных кластерных пучков

Кластерные пучки находят широкое применение в микроэлектронике для изготовления покрытий и создания поверхностей и контактов со специфическими свойствами (см., например, [10, 11, 17–28]). Они используются для создания металлических, полупроводниковых, а также диэлектрических пленок, состоящих из окислов, карбидов и галогенидов металлов. Техника кластерных пучков позволяет создавать органические покрытия на диэлектрической подложке [22]. Ускорение заряженных кластеров до высоких энергий открывает возможности для приложений другого рода, когда столкновение кластеров с поверхностью приводит к его эрозии. Сюда относятся методы очистки поверхности снятием поверхностного слоя атомов [10, 12, 195], распыление материала или изменение его структуры [9, 12, 195], разработка методов термоядерного синтеза [29–31, 196, 197].

Во всех перечисленных случаях кластерные пучки образуются из потока горячих атомов при испускании пара через сопло в пространство. Простейшая схема используемой установки [9] представлена на рис. 4. Протекающие при этом процессы проще, чем при испарении атомного пара с поверхности. Однако в области формирования пучка вблизи сопла эти параметры зависят как от расстояния от сопла, так и от

расстояния от его оси. Для атомного газа эти параметры моделируются [4, 198]. При этом для атомного газа скорость пучка, как только он сформируется, равна

$$v = \left(\frac{5T_0}{m} \right)^{1/2}, \quad (6.1)$$

где T_0 — температура в камере, m — масса атома газа, а асимптотические выражения для плотности атомов N и температуры T вдали от сопла на расстоянии x от него имеют вид (см. [4, 198])

$$N = 0,15 N_0 \left(\frac{d}{x} \right)^2, \quad T = 0,282 T_0 \left(\frac{d}{x} \right)^{4/3}. \quad (6.2)$$

Здесь N_0 — плотность атомов в камере, d — диаметр сопла и данные выражения работают для $x > 4d$.

Эти выражения относятся к атомному газу. В рассматриваемом случае, когда в пучке атомов происходит кластеризация, эти соотношения должны измениться. В частности, выделение энергии при кластеризации изменяет баланс энергии пучка даже при его расширении в буферном газе, так что температура пучка выше, чем дает формула (6.2), даже при расширении пучка в буферном газе. Кроме того, выражения (6.2) относятся к асимптотическому поведению параметров пучка, которое имеет место при относительно большом ($x > 4d$) расстоянии от сопла. На меньших расстояниях от сопла распределение параметров пучка по сечению неоднородное, а именно в этой области происходит кластеризация пучка. К этому следует добавить, что параметры пучка вблизи сопла зависят от его профиля [199]. Для гиперболического и прямого конического сопла они несколько отличаются [199]. Все указанные обстоятельства усложняют теоретический анализ параметров пучка при наличии кластеризации.

Удобный способ анализа кластеризации в расширяющемся пучке был развит Хагеной [13, 14, 198–202] на основе анализа законов подобия в пучке и использования экспериментальных данных. Он ввел приведенный скейлинговый параметр конденсации, который далее будем называть параметром Хагены и который имеет вид

$$\Gamma^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_{ch}}, \quad \Gamma = N_0 d^q T_0^{0,25q-1,5}, \quad \Gamma_{ch} = r_{ch}^{3-q} T_{ch}^{0,25q-1,5}, \quad (6.3)$$

$$r_{ch} = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3}.$$

Здесь N_0 , T_0 — параметры газа при выходе из сопла, m — масса атома, d — диаметр сопла, ρ — плотность конденсированного материала, T_{ch} — энергия сублимации материала, приходящаяся на один атом и выраженная в градусах К, значения параметра q находятся в пределах 0,5–1 и выбираются так, чтобы закон подобия оптимальным образом аппроксимировал эксперимент. В среднем наилучшее его значение $q = 0,85$. Табл. XII содержит значения величины Γ_{ch} для ряда систем [201] при этом значении параметра q . Анализ различных систем показывает, что кластеризация имеет место при $\Gamma^* > 200$.

По сути дела приведенный параметр конденсации Хагены является отношением скорости конденсации к скорости расширения пучка, полученных полуэмпирическим методом. Действительно, представим безразмерный параметр процесса кластеризации в виде $x = v_{con} \tau_{ex}$,

Таблица XII. Значения приведенного параметра Хагены для некоторых паров и газов [200]

Газ, пар	$\Gamma_{ch}, 10^{14} \text{ м}^{-2,15} \text{ К}^{-1,29}$	Газ, пар	$\Gamma_{ch}, 10^{14} \text{ м}^{-2,15} \text{ К}^{-1,29}$
Ar	347	Ga	5,8
Kr	210	In	5,6
Na	11,5	Ge	3,4
K	9,1	Rb	6,4
Cs	7,8	Fe	5,0
Cu	6,3	Ni	6,6
Ag	6,0	Zn	17,8
Au	4,3	Cd	16,9
Al	5,5	Hg	32,4

где v — частота кластеризации в пучке, τ_{ex} — время расширения пучка. Определим частоту кластеризации на основе соотношения $v_{con} = N_0 k_0$, где N_0 — начальная плотность атомов в пучке, а константа скорости k_0 определяется формулой (2.35). Далее, согласно формуле (2.7) имеем

$$\tau_{ex} = R(u \tan \alpha)^{-1},$$

где R — радиус пучка, u — скорость пучка, α — угол раствора пучка. Таким образом, для безразмерного параметра, характеризующего кластеризацию в атомном пучке, имеем

$$x = C N_0 d (\tan \alpha)^{-1}, \quad (6.4)$$

причем в случае серебра $C = 2,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Очевидно, безразмерный параметр x должен соответствовать параметру Хагены. Действительно, параметр Хагены вводился как полуэмпирический параметр с целью обобщить экспериментальные данные, тогда как безразмерный параметр x следует из теоретического описания процесса в рамках модели жидкой капли для кластера. Тем самым оба параметра несут одинаковую смысловую нагрузку, характеризуя процесс кластеризации пучка и основываясь на разной информации о нем. Поэтому, если использованная при теоретическом анализе процесса модель жидкой капли кластера правильно описывает реальную ситуацию, то безразмерный параметр x должен соответствовать параметру Хагены. Эти параметры имеют близкие численные значения. Так, для условий экспериментов Хагены [202] для кластеризации пучка атомов серебра ($T_0 = 2200 - 2400 \text{ К}$, $p_0 = 18 - 140 \text{ кПа}$, $d = 0,35 - 1 \text{ мм}$, $\alpha = 5 - 8,5^\circ$) отношение этих параметров составляет

$$\frac{x}{\Gamma} = 1,0 \pm 0,2. \quad (6.5)$$

Полученное соответствие между безразмерным параметром x и параметром Хагены свидетельствует о том, что модель жидкой капли для кластера способна правильно описывать характер кластеризации атомного пучка при его расширении и охлаждении после прохождения через сопло.

Сравним экспериментальные данные для кластеризации аргона с теоретическими моделями предыдущей главы. Мы используем формулу (5.36) для доли конденсированной фракции и формулу (5.39) для среднего размера кластера. Используя асимптотические выражения Хагены [4, 198] для параметров газа после сопла (см. формулу (6.2)) и граничные условия вблизи сопла, аппроксимируем параметры газа в промежуточной области выражениями

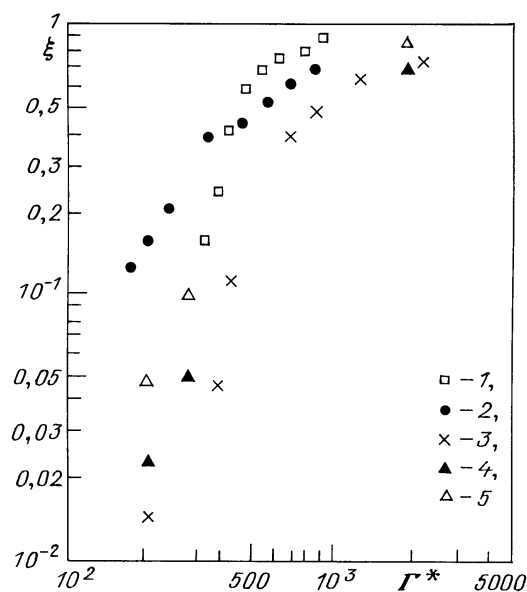


Рис. 30. Доля конденсированной фракции (молекулы, кластеры), образуемой при расширении аргона и ксенона после прохождения сопла, как функция параметра Хагены. Эксперименты: 1 — [203], 2 — [204], 3 — [205]; формула (5.36): 4 — константа скорости трехчастичного процесса образования молекул принимается равной $K = 1 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, 5 — константа скорости тройного процесса $K = 2 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$

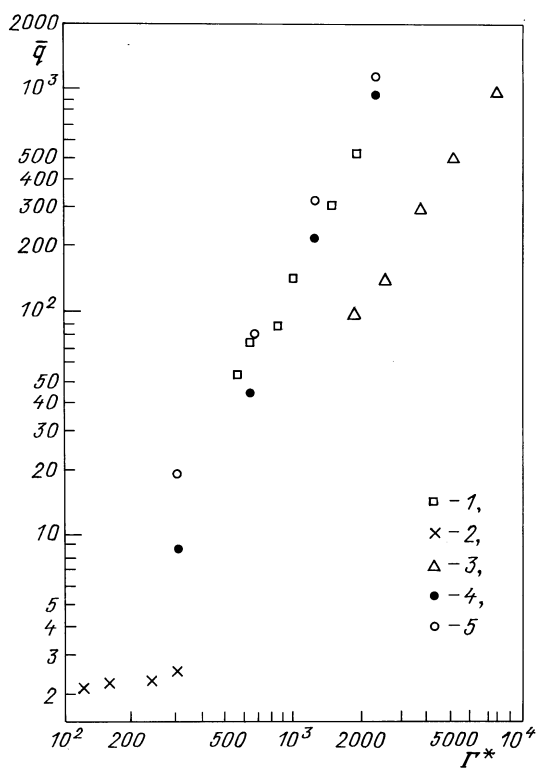


Рис. 31. Среднее число атомов в кластерах аргона, полученных в результате расширения аргона прохождения сопла, как функция параметра Хагены. Эксперименты: 1 — [203], 2 — [206], 3 — [207]; формула (5.37): 4 — константа скорости трехчастичного процесса образования молекул принимается равной $K = 1 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, 5 — константа скорости тройного процесса $K = 2 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$

$$T = T_0 \left[1 + 3,55 \left(\frac{x}{d} \right)^{4/3} \right]^{-1}, \quad N = N_0 \left[1 + 6,7 \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (6.6)$$

где x — расстояние от сопла, d — диаметр сопла. Кроме того, принимаем скорость потока равной $v_T = (5T/m)^{1/2}$, где m — масса атома. Учет влияния тепловыделения за счет процесса кластеризации путем замены начальной температуры газа T_0 величиной $T_0 + (2\varepsilon/3)$, где ε — энергия связи атомов в кластере, деленная на число атомов. Это соответствует замене начальной кинетической энергии атома $3T_0/2$ величиной $(3T_0/2) + \varepsilon$ (температура выражена в энергетических единицах). В частности, вместо начальной температуры аргона $T_0 = 300 \text{ К}$ мы используем в случае образования больших кластеров величину $T_0 = 780 \text{ К}$.

На основе совокупности данных [139] для константы скорости трехчастичного процесса (5.5) (см. также табл. X) мы выбираем в соответствии с формулой (5.4) $K = 1 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ и точность этого выбора дается множителем 2. Рис. 30 дает зависимость доли конденсированной фазы от параметра Хагены и позволяет оценить приемлемость используемой величины. Рис. 31 содержит зависимость среднего размера кластеров аргона от параметра Хагены, если кластеры образуются в результате свободного расширения газа после сопла. Основываясь на данных [203] для температуры кластера, принимаем температуру кластеризации, находящейся в интервале 30–40 К. Тогда параметр τ_{ex} определяется на таком расстоянии от сопла, где температура газа достигает этой величины.

Давайте проанализируем результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных. В обоих случаях наблюдается резкая зависимость среднего размера кластеров аргона от параметра Хагены, т.е. простая модель способна описать основные особенности процесса. Пороговый характер процесса кластеризации в рамках этой модели объясняется малой величиной константы скорости трехчастичного процесса образования молекул (5.5) по сравнению с константой скорости (5.30) слипания двух жидких кластеров. Особенности этой модели могут быть включены в общую схему кластеризации [141] в расширяющемся газе. С другой стороны, сравнение показывает некоторое расхождение разных экспериментальных данных в рамках схемы Хагены. Это требует более тщательного анализа экспериментальных данных и их зависимости от условий процесса.

Рассматривая формирование кластерного пучка из источника пара, мы считаем, что этот пар протекает через сопло в состоянии атомного пара. Тогда при кластеризации атомов выделяется энергия их связи, так что для полной кластеризации пара необходим буферный газ, атомы или молекулы которого забирали бы на себя избыток энергии, выделяемой при кластеризации. Действительно, практически все источники кластерных пучков используют буферный газ. Исключение составляют работы [208, 209], где кластерные пучки цезия производились в результате электрического нагревания жидкого цезия, и образующийся пар выпускался далее через сопло (см. рис. 4). Видимо, условия испарения в этом случае таковы, что образующийся пар содержит капли. Тогда кластеризация пара после сопла не вызывает большого удельного энергосвободного выделения и приводит к перераспределению по размерам кластеров.

Большие кластеры могут быть получены без использования буферного газа при облучении поверхности ионным пучком килоэлектронвольтных энергий (см., например, [12, 152, 210–216]). Тогда от поверхности отрываются осколки, которые являются большими кластерами. Хотя эта методика используется для получения кластеров металлов и солей, она характеризуется невысокими интенсивностями потоков кластеров. Для такой методики получения кластерных потоков рассматриваемые здесь процессы кинетики кластеров несущественны.

7. Заключение

Истечение газа или пара в окружающее пространство является удобным методом создания интенсивных кластерных пучков. Это явление включает в себя совокупность ряда неравновесных процессов, характер которых влияет на конечный результат эволюции системы. Выполненные экспериментальные исследования вместе с теоретическим анализом протекающих процессов свидетельствуют о больших возможностях этого метода как в плане получения интенсивных кластерных пучков для различных прикладных задач, так и для совершенствования современных методов измерения параметров кластерных ионов и процессов, в которых они участвуют. Поскольку переход от расширяющегося газа к кластерному пучку управляется универсальными законами, можно ожидать, что эти процессы реализуются и в естественных условиях, вызывая специфические явления в природе. Кроме того, понимание процессов кластеризации в расширяющихся пучках поможет более успешному их применению как для научных, так и для прикладных целей.

Эта работа частично поддержана Национальным научным фондом США через грант для Института теоретической атомной и молекулярной физики при Гарвардском университете и Смитсоновской астрофизической обсерватории.

Список литературы

- Becker E W, Bier K, Henkes W *Zs. Phys.* **146** 333 (1956)
- Henkes W *Naturforschung* **16a** 842 (1961)
- Henkes W *Naturforschung* **17a** 786 (1962)
- Hagena O F *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* (Ed. Wegener P P) (New York: Dekker, 1974) p. 93
- Takagi T *Pure and Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
- Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические молекулярные ионные и кластеризованные пучки* (Л.: Наука, 1989)
- Becker E W *Laser Part. and Beams* **7** 743 (1989)
- Золкин А С, Шухов Ю С *Препринт ИТФ СО РАН* № 258 (1991)
- Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **3** 2374 (1992)
- Takagi T *J. Vac. Sci. and Technol. A* **2** 382 (1984)
- Takagi T *Ionized Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Noyes Publications, N. J., 1988)
- Gspann J *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Eds Jena P, Rao R K, Khanna S N) (Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 1992) Vol. II, p. 1115
- Hagena O F, Knop G, Ries R *KfK Nachr.* **23** 136 (1991)
- Hagena O F, Knop G, Linker G *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Eds Jena P, Rao R K, Khanna S N) (Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 1992) Vol. II, p. 1233
- Henkes P R W, Klingelhöfer R *J. de Phys.* **50** 159 (1989)
- Henkes P R W, Klingelhöfer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
- Takagi T, Yamada I, Sasaki A *J. Vac. Sci. and Technol.* **12** 1228 (1979)
- Yamada I, Usui H, Takagi T *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1980)
- Yamada I, Inokawa H, Takagi T *J. Appl. Phys.* **56** 2746 (1984)
- Takaoka G H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. and Technol. A* **3** 2665 (1985)
- Takagi T, Takaoka H, Kuriyama Y, Matsubara K *Thin Solid Films* **126** 149 (1985)
- Usui H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. and Technol. A* **4** 52 (1986)
- Yamada I, Takaoka H, Usui H, Takagi T *J. Vac. Sci. and Technol. A* **4** 722 (1986)
- Takagi T *Vacuum* **36** 27 (1986)
- Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B* **46** 397 (1990)
- Hug S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. and Technol.* **5** 771 (1990)
- Takaoka G H, Inshikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. and Technol. A* **8** 840 (1990)
- Sosnowski M, Usui H, Yamada I *J. Vac. Sci. and Technol. A* **4** 8 1470 (1990)
- Beuler R J, Fridlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 289 (1989)
- Леонас В Б *УФН* **160** (11) 135 (1990)
- Beuler R J, Chu Y Y, Fridlander G, Friedman L, Alessi G, LoDestro V, Thomas J P *Phys. Rev. Lett.* **63** 1289 (1989)
- Jena P, Khanna S N, Rao B K, Manninen M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 3 (1991)
- Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
- de Heer W A, Milani P, Chatelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
- Khanna S N, Linderroth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
- Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
- Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Наука, 1975)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика. Ч. 1* (М.: Наука, 1976) с. 579
- Dunning W S, Nucleation (Ed. Zettlemoyer A C) (New York: Dekker, 1969) ch. 1
- Abraham F F *Homogeneous Nucleation Theory* (New York: Academic Press, 1974)
- Smirnov B M, Tischenko N P *Plasma Chem. and Plasma Proces.* **11** 561 (1991)
- Смирнов Б М *TBT* **29** 185 (1991)
- Smirnov B M *Plasma Chem. and Plasma Proces.* **12** 177 (1992)
- Forrest S R, Witten T A *J. Phys. A* **12** L109 (1979)
- Granqvist C G, Buhrman R A *J. Appl. Phys.* **47** 2200 (1976)
- Niklasson G A et al. *Bull. Am. Phys. Soc.* **28** 528 (1983)
- Niklasson G A, Yatsuya S, Granqvist C G *Sol. State Commun.* **59** 579 (1986)
- Niklasson G A, Granqvist C G *Phys. Rev. Lett.* **56** 256 (1986)
- Niklasson G A et al. *J. Appl. Phys.* **62** 259 (1987)
- Niklasson G A, Torebring A, Larsson C, Granqvist C G *Phys. Rev. Lett.* **60** 1735 (1988)
- Лушников А А, Пахомов А В, Черняева Г А *Докл. АН СССР* **292** 86 (1987)
- Lushnikov A A, Maksimenko V V, Pakhomov A V *J. Aerosol Sci.* **20** 865 (1989)
- Lushnikov A A, Negin A E, Pakhomov A V *Chem. Phys. Lett.* **175** 138 (1990)
- Лушников А А, Негин А Е, Пахомов А В, Смирнов Б М *УФН* **161** (2) 113 (1991)
- Kinetics of Aggregation and Gelation* (Eds. Family F, Landau D P) (Amsterdam: North-Holland, 1984)
- On Growth and Form* (Eds. Stanley H E, Ostrowsky N) (The Hague: Martinus Nijhoff, 1985)
- Herrmann H J *Phys. Rep.* **136** 155 (1986)
- Sander L M *Nature* **322** 789 (1986)
- Liu S H *Sol. State Phys.* **39** 206 (1986)
- Fractals in Physics* (Eds. Pietronero L, Tosatti E) (Amsterdam: North-Holland, 1986); перевод: *Фракталы в физике* (М.: Мир, 1988)
- Sander L M, Cates M E *Science* **322** 789 (1986)
- Jullien R, Botet R *Aggregation and Fractal Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1987)
- Meakin P *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* **13** 143 (1987)
- Botet R, Jullien R *Ann. de Phys. (France)* **13** 153 (1988)
- Meakin P *In Phase Transitions and Critical Phenomena* (Eds. Domb C, Lebowitz J L) (New York: Academic Press, 1988) Vol. 12, p. 335

66. *Universalities in Condensed Matter* (Eds. Jullien R, Peliti L, Rammal R, Bocara N) (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
67. *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics* (Eds. Landau D P, Mon K K, Schuttler H B) (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
68. Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989; 1991)
69. Smirnov B M *Phys. Rep.* **188** 1 (1990)
70. Takayasi H *Fractals in the Physical Sciences* (Manchester, University Press, 1990)
71. Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
72. *On Clusters and Clustering: From Atoms to Fractals* (Ed. Reynolds R J) (Amsterdam: North-Holland, 1991)
73. Смирнов Б М *УФН* **163** (7) 113 (1993)
74. Данышиков Е В, Дымшаков В А, Рязанов А В *Квант. электроника* **12** 1863 (1985)
75. Воробьев В С, Максименко С В *ТВТ* **25** 430 (1987)
76. Воробьев В С *УФН* **163** (12) 430 (1993)
77. Бункин Ф, Кириченко Н А, Лукьянчук Б В *УФН* **138** 45 (1982)
78. Бункин Ф, Кириченко Н А, Лукьянчук Б В *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47** 2000 (1983); **48** (1984); **49** 1054 (1985)
79. Карлов Н В, Бункин Ф, Лукьянчук Б В *Лазерная термохимия*. (М.: Наука, 1992)
80. Анисимов С И, Имас Я А, Романов Г С, Ходыко Ю В *Действие излучения большой мощности на металлы* (М.: Наука, 1970)
81. Бронин С Я, Полищук В П *ТВТ* **22** 7550 (1984)
82. Брыкин М В, Воробьев В С, Шелюхаев Б П. *ТВТ* **25** 468 (1987)
83. *Справочник по неорганическим соединениям* (Под ред. Ефимова А Н) (М.: Наука, 1983)
84. *Chemical Physics. Reference Book*. 67 Ed. (New York: McGraw Hill, 1989)
85. Launder B E, Spalding D B *Mathematical Models of Turbulence* (London: Academic Press, 1972)
86. Леонтович М А *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (М.: Наука, 1983)
87. Тер Хаар Д, Вергеланд Г *Элементарная термодинамика* (М.: Мир, 1968)
88. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976)
89. Smirnov B M *Trends in Physics. Proceedings EPS-8* (Ed. Kaczer J.) pt. i, p. 112
90. Биберман Л М, Воробьев В С, Якубов И Т *Кинетика низкотемпературной плазмы* (М.: Наука)
91. Смирнов Б М *ТВТ* **24** 239 (1986)
92. Fox J N, Hobson R M *Phys. Rev. Lett.* **17** 161 (1966)
93. Cunningham A J, Hobson R M *Phys. Rev.* **185** 98 (1969)
94. Smirnov B M *Negative Ions* (New York: McGraw Hill, 1982)
95. Hотор Н, Lineberger W C *Chem. Phys. Ref. Data* **14** 731 (1985)
96. Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
97. Фоменко В С *Эмиссионные свойства металлов* (Киев: Наукова думка) с. 36
98. Zheng L S et al. *J. Chem. Phys.* **85** 1681 (1986); Pettiette C L et al. *J. Chem. Phys.* **88** 5377 (1988)
99. Huber K P, Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure. Contents of Diatomic Molecules* (New York: Reinhold, 1979)
100. Beutel V et al. *J. Chem. Phys.* **98** 2699 (1993)
101. Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, Craycraft M J, Liu Y, Smalley R E *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
102. Смирнов Б М *TBT* **14** (4) 547 (1993)
103. Seifert G, Schmidt R, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 231 (1991)
104. Seifert G, Schmidt R, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 237 (1991)
105. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 177 (1992)
106. Смирнов Б М *УФН* **162** (12) 97 (1992)
107. Northby J A *J. Chem. Phys.* **87** 6166 (1987)
108. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **32** 161 (1971)
109. Kubo R *Statistical Mechanics* (Amsterdam: North-Holland, 1965)
110. Cheng H P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
111. Cheng H P, Li X, Whetten R L, Berry R S *Phys. Rev. A* **46** 791 (1992)
112. Roman C E, Garzon I L. *Zs. Phys. D* **20** 163 (1991)
113. Weerasinghe S, Amar F G *Zs. Phys. D* **20** 167 (1991)
114. Smith R W *Zs. Phys. D* **21** 57 (1991)
115. Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **88** 3910 (1989)
116. Smirnov B M *J. Chem. Phys.* (1994) (in press)
117. Faraday M *The Chemical Nature of Candle* (New York: Crowell, 1957)
118. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1981)
119. Кондратьев К Я, Васильев О В, Ивлев Л С *Влияние аэрозоля на перенос излучения* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1973)
120. Смирнов Б М *Аэрозоли в газах и плазме* (М.: ИВТАН, 1990)
121. Смирнов Б М *Проблема шаровой молнии* (М.: Наука, 1988)
122. Луизова Л А, Смирнов Б М, Хахаев А Д *Докл. АН СССР* **309** 1359 (1989)
123. Луизова Л А, Смирнов Б М, Хахаев А Д, Чугин В П *ТВТ* **28** 897 (1991)
124. Kresin V *Phys. Rev. B* **42** 3247 (1990)
125. Yu M, Dignam M J *J. Chem. Phys.* **96** 3370 (1992)
126. Menezes W J C, Knickelbein M B *J. Chem. Phys.* **98** 1856 (1993)
127. Krebig U, Genzel L *Surf. Sci.* **156** 678 (1985)
128. Tiggesbäumker J, Köller L, Lutz H O, Meiwes-Broer K H *Chem. Phys. Lett.* **190** 42 (1992)
129. Brechignac C, Cahuzac Ph, Carlier F, Leygnier J, Roux J Ph, Sarfati A *Zs. Phys. D* **26** 1 (1993)
130. Brechignac C, Cahuzac Ph, Kebaili N, Leygnier J, Sarfati A *Phys. Rev. Lett.* **68** 3916 (1992)
131. Brechignac C, Cahuzac Ph, Carlier F, de Frutos M, Leygnier J. *Chem. Phys. Lett.* **189** 28 (1992)
132. Brechignac C, Cahuzac Ph, Carlier F, Leygnier J *Chem. Phys. Lett.* **164** 433 (1989)
133. Brechignac C, Cahuzac Ph, Leygnier J, Sarfati A *Phys. Rev. Lett* **70** 2036 (1993)
134. Pedersen J, Borggreen J, Chowdhury P et al. *Zs. Phys. D* **26** 281 (1993)
135. Selby K, Kresin V, Masui J, Vollmer M, Scheidemann A, Knight W D *Zs. Phys. D* **19** 41 (1991)
136. Weber B, Scholl R J. *Illuminating Eng. Soc.* (Summer 1992), p. 93
137. Смирнов Б М *Ионы и возбужденные атомы в плазме* (М.: Атомиздат, 1974)
138. Смирнов Б М *Введение в физику плазмы* (М.: Наука, 1982)
139. Кондратьев В Н *Константы скорости газофазных реакций* (М.: Наука, 1971)
140. Schmidt R, Lutz H O *Phys. Rev. A* **45** 7981 (1992)
141. Smirnov B M, Strizhev A Ju *Phys. Scripta* **49** 615 (1994)
142. Sattler K, Muhlbach J, Reckhagel E *Phys. Rev. Lett* **45** 821 (1980)
143. Kappes M M, Kunz R W, Schumacher E *Chem. Phys. Lett.* **91** 413 (1982)
144. Knight W D, Clemmer K, de Heer W A, Saunders W A, Chou M Y, Cohen M *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
145. Martin T P *J. Chem. Phys.* **81** 4426 (1984)
146. Castleman A W, Keese R G *Zs. Phys. D* **3** 167 (1986)
147. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
148. Hopkins J P, Langridge-Smith P R R, Morse M D, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1984)
149. Liu Y, Zhang L, Tittel F K, Curl R F, Smalley R E. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
150. Milani P, de Heer W A *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1835 (1990)
151. Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, Craycraft M J, Liu Y, Smalley R E *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987); *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
152. Begemann W, Dreier S, Meiwes-Broer K H, Lutz H O *Zs. Phys.* **3** 183 (1986)
153. Ganteför G, Gaesa M, Meiwes-Broer K H, Lutz H O *Zs. Phys. D* **9** 253 (1988)
154. Ganteför G, Gaesa M, Meiwes-Broer K H, Lutz H O *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **86** 2483 (1990)
155. Lutz H O, Meiwes-Broer K H *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B* **53** 395 (1991)
156. Kruff P, Read F H *J. Phys. E* **16** 313 (1983)
157. Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, Craycraft M J, Liu Y, Smalley R E *Chem. Phys. Lett.* **138** 119 (1987)
158. Bergman T, Martin T P *J. Chem. Phys.* **90** 2848 (1989)
159. Bjornholm S, Borggreen J, Echt O, Hansen K, Pedersen J, Rasmussen H D *Phys. Rev. Lett.* **65** 1627 (1990)

160. Martin T P, Bergmann T, Göhlich H, Lange T. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
161. Göhlich H, Lange T, Bergman T, Martin T P *Phys. Rev. Lett.* **65** 748 (1990)
162. Bjornholm S, Borggreen J, Echt O, Hansen K, Pedersen J, Rasmussen H D *Zs. Phys. D* **19** 47 (1991)
163. Pedersen J, Bjornholm S, Borggreen J, Hansen K, Martin T P, Rasmussen H D *Nature* **353** 733 (1991)
164. Martin T P, Bjornholm S, Borggreen J, Brechignac C, Cahuzac Ph, Hansen K, Pedersen J *Chem. Phys. Lett.* **186** 53 (1991)
165. Martin T P, Bergmann T, Göhlich H, Lange T *Zs. Phys. D* **19** 25 (1991)
166. Göhlich H, Lange T, Bergman T, Näher U, Martin T P *Chem. Phys. Lett.* **187** 67 (1992)
167. Alameddini G, Hunter J, Cameron D, Kappes M M *Chem. Phys. Lett.* **192** 137 (1992)
168. Knickelbein Q Q *Chem. Phys. Lett.* **192** 129 (1992)
169. Martin T P, Bergmann T, Göhlich H, Lange T *Chem. Phys. Lett.* **176** 343 (1991)
170. Martin T P, Näher U, Bergmann T, Göhlich H, Lange T *Chem. Phys. Lett.* **183** 119 (1991)
171. Jarrold M F, Bower J E, Kraus J S *J. Chem. Phys.* **86** 3876 (1987)
172. Gateföör G, Gaussa M, Meiwes-Broer K H, Lutz H O *Zs. Phys. D* **9** 253 (1988)
173. Taylor K J, Pettiette C L, Craycraft M J, Chesnovsky O, Smalley R E *Chem. Phys. Lett.* **152** 347 (1988)
174. Schrier K E, Persson J L, Honea E C, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **64** 2539 (1990)
175. Persson J L, Whetten R L, Cheng H P, Berry P S *Chem. Phys. Lett.* **186** 215 (1991)
176. Martin T P, Näher U, Schaber H *Chem. Phys. Lett.* **199** 470 (1992)
177. Pellarin M, Baguenard B, Broyer M, Lerme J, Vialle J, Perez A *J. Chem. Phys.* **98** 944 (1993)
178. Lerme J, Pellarin M, Vialle J L, Baguenard B, Bordas C, Broyer M *Zs. Phys. D* **26** 92 (1993)
179. Pellarin M, Baguenard B, Bordas C, Broyer M, Lerme J, Vialle J *Zs. Phys. D* **26** 137 (1993)
180. Knickelbein M B, Yang S, Riley S J *J. Chem. Phys.* **93** 94 (1990)
181. Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A, Johnston K H *J. Chem. Phys.* **81** 3846 (1984)
182. Kaldor A, Cox D M, Trevor D J, Zakin M R *Zs. Phys. D* **3** 195 (1986)
183. Richtsmeier R, Parks E K, Liu K, Pobo L G, Riley S J *J. Chem. Phys.* **82** 3659 (1985)
184. Whetten R L, Cox D M, Trevor D J., Kaldor A *Phys. Rev. Lett.* **54** 1494 (1985)
185. Powers D E, Hansen S G, Geusic M E, Michalopoulos D L, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **88** 1622 (1988)
186. Klots T D, Winter B J, Parks E K, Riley S J *J. Chem. Phys.* **92** 2110 (1990)
187. Parks E K, Klots T D, Riley S J *J. Chem. Phys.* **92** 3813 (1990)
188. Parks E K, Winter B J, Klots T D, Riley S J *J. Chem. Phys.* **94** 1882 (1991)
189. Klots T D, Winter B J, Parks E K, Riley S J *J. Chem. Phys.* **95** 8919 (1991)
190. Parks E K, Winter B J, Klots T D, Riley S J *J. Chem. Phys.* **96** 8267 (1992)
191. von Helden G, Hsu M T, Kemper P R, Bowers M T *J. Chem. Phys.* **95** 3895 (1991)
192. Jarrold M F, Constant V A *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994 (1991)
193. Jarrold M F, Bowers J E *J. Chem. Phys.* **96** 9180 (1992)
194. Jarrold M F, Bowers J E *J. Chem. Phys.* **98** 2399 (1993); *Zs. Phys. D* **9** 253 (1988)
195. Gspann J *Zs. Phys. D* **26** 174 (1993)
196. Beuler R, Friedman L *Chem. Rev.* **86** 521 (1986)
197. Matthew M W, Beuler R J, Ledbetter M, Friedman L *J. Phys. Chem.* **90** 3152 (1986)
198. Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
199. Hagena O F, Knop G *Proc. 18 RGD Symposium* (Vancouver, Canada, 1992)
200. Hagena O F *Zs. Phys. D* **4** 291 (1987)
201. Hagena O F *Zs. Phys. D* **17** 157 (1990)
202. Hagena O F *Zs. Phys. D* **20** 425 (1991)
203. Farges J, de Feraudy M F, Raoult B, Torchet G *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
204. Birkhofer H P, Haberland H, Winterer M, Worsnop D R *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **88** 207 (1984)
205. Wörmer J, Guzielski V, Stapelfeldt J, Möller T *Chem. Phys. Lett.* **159** 321 (1989)
206. Buck U, Meer H *Surface Sci* **156** 275 (1985)
207. Hagena O F, Obert W J *J. Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
208. Gspann J *Zs. Phys. D* **3** 143 (1986)
209. Gspann J *Zs. Phys. D* **20** 421 (1991)
210. Barlak T M et al. *J. Chem. Phys.* **85** 3840 (1981)
211. Barlak T M et al. *J. Am. Phys. Soc.* **104** 1212 (1982)
212. Ens W, Beavis R, Standing K G *Phys. Rev. Lett.* **50** 27 (1983)
213. Martin T P *Phys. Rep.* **95** 169 (1983)
214. Martin T P *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **88** 300 (1984)
215. Fayet P, Wöste J *Zs. Phys. D* **3** 177 (1986)
216. Regemann W et al. *Zs. Phys. D* **12** 229 (1989)

PROCESSES IN EXPANDING AND CONDENSING GASES

B.M. Smirnov

Institute of High Temperatures, Russian Academy of Sciences

13/19, Izhorokaya, Moscow, 127412, Russia

Tel./Fax (095) 190-4244.

E-mail: postmaster@ufn.msk.su

The evolution of a hot gas or a weakly ionised plasma formed as a result of evaporation from a solid surface by the action of electric currents, laser radiation, electron beam, or flow through a nozzle is considered. Vapour or plasma expansion in space leads to its cooling and is being accompanied by a chain of processes involving both charged particles (electrons, molecular ions, cluster ions) and neutral ones (molecules, clusters). Conditions for the formation of large clusters, production of intense cluster beams and their applications are reviewed.

Bibliography — 216 references

Received 21 June 1993, revised 21 February 1994