

ИНДЕКС УДК 533.9

ПРОЦЕССЫ РОСТА КЛАСТЕРОВ В КЛАСТЕРНОЙ ПЛАЗМЕ.

Гончаров А.В.

Институт высоких температур РАН, 127412, г. Москва, Россия, Ижорская 13/19.gavhrp@yandex.ru.**Аннотация**

В данной работе рассматриваются процессы нуклеации кластеров в плазме. Подробно рассмотрена модель процесса коалесценции: найдены аналитические выражения для основных параметров системы. Кроме того, рассматривается процесс коагуляции для слабо заряженных кластеров. В рассматриваемых моделях полагается, что кластеры находятся в жидком состоянии.

PROCESSES OF CLUSTER GROWTH IN THE CLUSTER PLASMA

Cluster nucleation processes in plasma are reviewed. The coalescence process model is discussed in detail. Also we obtain the analytic expressions for general parameters of system in consideration. Furthermore, weak charged cluster coagulation is analyzed. Note, clusters are assumed in liquid state in this paper.

Введение

Все более широкое применение кластеров на практике [1] дает новый толчок к изучению этих объектов и процессов, происходящих с ними и с их участием [2-4]. Кроме того, кластеры интересны и с точки зрения фундаментальной науки – их изучение, как ожидается, позволит более полно понять процессы фазовых переходов и самоорганизации в сложных, дисперсных системах.

Существует ряд способов генерации кластеров, но практически все они основываются на том факте, что кластеры являются промежуточной стадией между газовой и конденсированной фазой для данного материала. Одним из наиболее эффективных методов генерации считается генерация кластеров в кластерной плазме.

Кластерная плазма представляет собой смесь, состоящую из слабо-ионизированного буферного газа (обычно это инертный газ, например аргон) и пара атомов кластеризуемого материала. Пар металла может быть получен в плазме различными путями, к примеру, как следствие испарения поверхности металла под действием лазерного излучения и дальнейшим выведением полученного пара из области испарения потоком буферного газа, или же вследствие термической диссоциации металл-содержащих соединений. Очевидно, что если температура пара металла (и соответственно плазмы) будет ниже критической, и, кроме того, пар будет пересыщен, то при этих условиях следует ожидать конденсацию пара. Можно выделить два этапа конденсации пара в кластеры, время их протекания существенно зависит от первоначальной пресыщенности. Первой стадией является появление зародышей кластеров в паре, вследствие, к примеру, трех-частичных столкновений или тепловых флуктуаций плотности пара, и их рост за счет прилипания атомов к поверхности – поверхностный рост кластеров. Эта стадия возможно только при условии сильной пересыщенности пара металла, так чтобы вероятность появления зародышей кластеров была не мала, а так же, чтобы процессом испарения атомов с поверхности кластеров можно было пренебречь в сравнении с процессом конденсации. Вторая стадия наступает после падения пересыщения. На этой стадии можно выделить два процесса обеспечивающих рост кластеров: процесс коалесценции и процесс коагуляции. Первый из упомянутых процессов возможен при наличии слабого пресыщения пара. В этом случае говорить о преобладании процесса конденсации атомов на поверхность кластера не правомерно,

конкуренция между процессами конденсации и испарения становится значительной. Скорости конденсации и испарения атомов на поверхность кластера, как будет показано далее, зависят от его размера, качественным отличием процесса коалесценции является наличие для рассматриваемой системы характерного размера – размера кластера при котором скорости конденсации и испарения становятся равными. Второй процесс, который может происходить на поздней стадии, является процесс коагуляции. Этот процесс заключается в росте кластеров, вследствие их столкновении и последующем слиянии. Данный процесс может протекать как при наличии пара металлических атомов, так и в его отсутствии. Отметим, что процесс коагуляции может идти параллельно с процессами поверхностного роста и коалесценции.

В данной работе будут исследованы процессы, протекающие на второй стадии конденсации: коалесценция и коагуляция. Такого рода исследования производились ранее для других систем. В частности, для процесса коалесценции в твердых растворах такого рода исследования проводились Лифшицем Е.М. и Слезовым В.В. Алгоритм, разработанный в теории Лифшица – Слезова, будет использован в данной работе для анализа процесса коалесценции. Интерес к процессу коагуляции был вызван изучением процессов протекающих в атмосфере, жидких растворах, и т.д. Наиболее развитой и к тому же распространенной теорией в данной области является теория Смолуховского. Анализ процесса коагуляции будет вестись в соответствие с теорией Смолуховского.

1. Основные характеристики жидких кластеров

Кластер представляет собой систему, состоящую из сравнительно небольшого числа связанных атомов. Данный объект, как говорилось выше, является промежуточной стадией между атомарным (молекулярным) паром и конденсированной фазой для данного материала. Для кластеров, по этой причине, обнаруживаются как специфические свойства, так и свойства характерные для макроскопических систем. В частности кластер может находиться в твердой и жидкой фазе, что характерно для макроскопической системы. Но в тоже время, например, свойства кластера находящегося в твердом состоянии являются сильно специфическими – многие параметры, характеризующие кластер, в таком состоянии становятся немонотонными функциями от размеров, что совершенно не характерно для макроскопических систем.

С точки зрения фундаментальной науки кластеры, находящиеся в твердом состоянии представляют большой интерес. Но при изучении различных процессов, в том числе и теоретическом изучении, бывает удобно использовать жидкие кластеры. В частности, при решении задачи о коагуляции для твердых кластеров необходимо учитывать процесс пререконфигурации, в случае слияния кластеров находящихся в жидком состоянии можно полагать, что процесс переконфигурации занимает очень малое время и им можно пренебречь.

Таким образом, для упрощения решаемых в данной работе задач предполагается, что кластеры находятся в жидком состоянии.

Для теоретического описания жидких кластеров удобно использовать модель жидкой капли.

Введем ряд характеристик для кластеров находящихся в жидком состоянии исходя из модели жидкой капли [5].

Полная энергия связи кластера по данной модели состоит из двух членов: первый член отвечает за объемную энергию, второй, за поверхностную ее часть:

$$E = \varepsilon_0 n - A \cdot n^{2/3}.$$

В данной формуле под ε_0 понимается энергия сублимации макроскопической системы приходящаяся на один атом, A – коэффициент поверхностного натяжения, n – число атомов составляющих кластер. Если число атомов составляющих кластер представляет собой большую величину, на столько, что удаление или присоединение

нескольких атомов к кластеру не существенно изменяет его размер, то удельную энергию связи можно найти по следующей формуле:

$$\frac{dE}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{2A}{3n^{1/3}}.$$

В достаточно хорошем приближении плотность жидкого кластера можно полагать равной плотности макроскопической жидкости. Исходя из этого приближения, связь между размером и числом атомов в кластере записывается следующим образом:

$$r(n) = r_w n^{1/3}.$$

Здесь r_w – радиус Вигнера-Зейца:

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

выражающий размер пространства приходящегося на один связанный атом.

Модель жидкой капли позволяет в простом виде записать сечение процесса прилипания атома к кластеру, размер которого много больше радиуса действия межатомных сил. Для такого кластера каждое столкновение приводит к прилипанию атома. Сечение же имеет вид:

$$\sigma = \pi \cdot r^2.$$

При таком сечении скорость процесса выражается формулой:

$$v(n) = N \cdot v \cdot \sigma(n).$$

Под v в данной формуле понимается тепловая скорость движения атомов металла, под N – концентрация свободных атомов металла. Подставляя формулу для сечения можно выражение для скорости переписать в следующем виде:

$$v(n) = N \cdot k_0 \cdot n^{2/3}.$$

Данная формула дает явную зависимость скорости прилипания от размеров кластера, в данном случае от числа связанных атомов. Константа k_0 называется приведенной константой скорости прилипания [6-8]:

$$k_0 = \sqrt{\frac{8k_b T \pi}{m}} \cdot r_w^2$$

эта константа является универсальной для кластеров данного материала, она не зависит от размера кластера и в тоже время имеет достаточно простую зависимость от температуры.

На поверхности кластера происходит, как отмечалось выше, и процесс испарения атомов. В состоянии динамического равновесия скорости конденсации и испарения атомов должны быть равны, исходя из этого соображения, и учитывая искривленность поверхности кластера, можно записать выражение для скорости испарения:

$$v_{ev}(n) = N_{sat} \cdot k_0 \cdot n^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{2A}{3k_b T \cdot n^{1/3}}\right),$$

где N_{sat} – концентрация атомов метала в насыщенном паре.

В случае больших кластеров, для которых отрыв или присоединение нескольких атомов приводит к незначительному изменению размера, зависимость размера от времени выражается в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = v(n) - v_{ev}(n).$$

2. Кинетика процесса коалесценции

Процесс коалесценции представляет собой рост частицы рассматриваемой системы вследствие установления равновесия между частицей и ее собственным паром. При этом происходит перетекание вещества от одной частицы системы к другой.

Процесс коалесценции возможен в различных системах. Так, например, рост островков на поверхности происходит вследствие коалесценции. В этом случае, вследствие малой подвижности, а возможно и вовсе неподвижности островков, единственным способом роста становится обмен атомами между островками через пар. Другим примером процесса коалесценции является рост заряженных кластеров, когда их сближение невозможно из-за кулоновского взаимодействия.

Коалесценция, как отмечалось ранее, является достаточно изученным процессом для ряда систем [9,10]. Так наиболее близкой к рассматриваемой в данной работе задаче является коалесценция, рассмотренная в работе [11].

Алгоритм, применяемый далее для решения задачи, как в данной работе, так и в работе [11], является аналогичным тому, который применялся в теории Лифшица – Слезова [9].

Задача формулируется следующим образом:

Имеется система, состоящая из пара свободных металлических атомов с начальной концентрацией N , в этом паре находятся кластеры, начальная концентрация которых N_{cl} . Концентрация связанных в кластерах атомов металла обозначим как N_b . Введем в рассмотрение функцию распределения кластеров по размерам: $f(t,n)$, нормированную на число кластеров в системе. Необходимо определить закон изменения функции распределения от времени.

Процесс коалесценции можно представить как дрейф кластеров в пространстве размеров. В этом случае, дифференциальное уравнение, выражающее временную зависимость функции распределения кластеров по размерам, записывается в виде:

$$\frac{\partial f(t,n)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} [v_n \cdot f(t,n)].$$

Здесь v_n представляет собой скорость дрейфа в пространстве размеров. Данная величина выражается через скорости конденсации и испарения следующим образом:

$$v_n = v(n) - v_{en}(n) = k_0 n^{2/3} \left[N(t) - N_{sat} \exp\left(\frac{2A}{3k_b T \cdot n^{1/3}}\right) \right].$$

Связь между функцией распределения и концентрацией связанных атомов выражается через интеграл:

$$N_b(t) = \int_0^{\infty} n \cdot f(t,n) dn.$$

Для замыкания системы уравнений, описывающих процесс коалесценции, достаточно дописать связь между концентрациями связанных и свободных атомов. Эта связь выражается уравнением:

$$N(t) = Q - N_b(t).$$

В данной формуле Q – полная концентрация атомов металла.

Таким образом, для описания процесса коалесценции имеем систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f(t, n)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} [v_n(N, T) \cdot f(t, n)] \\ N_b(t) = \int_0^{\infty} n \cdot f(t, n) dn \\ N(t) = Q - N_b(t) \end{array} \right.$$

Данная система не удобна для анализа. По этой причине можно провести следующие преобразования:

Введем в рассмотрение новую искомую функцию, связанную с исходным выражением:

$$F(t, n) = n^{2/3} f(t, n).$$

Далее, новой координатой будет переменная вида: $x = n^{1/3} \cdot \frac{3k_b T}{2A}$, время будет выражаться через безразмерную величину:

$$\tau = t \cdot \frac{N_{sat} k_0}{3\delta}$$

$$\delta = \frac{2k_b A}{3T}$$

Приведенные концентрации будет обозначаться как $\sigma(t)$, с соответствующим индексом, например: $\frac{N_b(\tau)}{N_{sat}} = \sigma_b(\tau)$.

После вышеописанных преобразований исходная система примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[F(\tau, x) \cdot \left\{ \sigma(\tau) - \exp\left[\frac{1}{x}\right] \right\} \right] \\ \sigma_b(\tau) = C \int_0^{\infty} x^3 F(\tau, x) dx \\ \sigma(\tau) = \Omega - \sigma_b(\tau) \\ C = \frac{3\delta^4}{N_{sat}} \end{array} \right.$$

Отметим, что связь между приведенной концентрацией и критическим размером выражается уравнением:

$$\sigma(\tau) = \exp\left(\frac{1}{x_{cr}}\right).$$

На достаточно больших временах протекания процесса система входит в автомодельный режим, забывая о начальном состоянии. Нас будет интересовать решение соответствующее этому режиму. В этом случае – при условии больших времен – размеры кластеров, в том числе и критический размер, представляют собой большие величины, а значит, соответствующие экспоненты могут быть разложены в ряд. Оставим в

рассмотрении лишь члены разложения вплоть до первого. Исходя из указанных соображений, система примет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[F(\tau, x) \cdot \left\{ \frac{1}{x_{cr}} - \frac{1}{x} \right\} \right] \\ \sigma_b(\tau) = C \int_0^{\infty} x^3 F(\tau, x) dx \\ \sigma(\tau) = \Omega - \sigma_b(\tau) \\ C = \frac{3\delta^4}{N_{sat}} \end{cases} \quad (1)$$

Сходная система анализировалась и в работах Лифшица – Слезова. Воспользуемся аналогичным алгоритмом анализа.

Во-первых, необходимо отдельно рассмотреть уравнение для скорости дрейфа в новых обозначениях оно записывается следующим образом:

$$v_x = \frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{x_{cr}} - \frac{1}{x} \quad (2)$$

Для анализа произведем замену: в качестве новой временной переменной примем переменную вида: $\xi = 2 \ln(x_{cr}(\tau))$; а в качестве искомой функции будет выступать отношение:

$$u(\tau) = \frac{x(\tau)}{x_{cr}(\tau)}$$

В таких координатах выражение (2) примет вид:

$$\frac{d[u^2]}{d\xi} = \gamma(u-1) - u^2,$$

$$\text{где } \gamma = \frac{dt}{x_{cr} dx_{cr}} > 0.$$

Правая часть уравнения имеет максимум в точке: $u_{\max} = \frac{\gamma}{2}$, и принимает в ней значение:

$$\frac{du^2}{d\xi} = \frac{\gamma^2}{4} - \gamma \quad (3)$$

В зависимости от значения γ график функции (рис. 1) может пересекать ординату в двух точках, касаться ординаты в точке максимума, либо же вообще не пересекать ординату (соответствующие графики изображены на рис. 1 а, б, в). Исходя из тех же соображений, что излагаются в работе [9], физический смысл имеет только случай касания графика оси ординат в точке максимума, т.е. случай, в котором значение правой части в максимуме равняется 0. Этому случаю, соответственно, удовлетворяют значения: $\gamma_0 = 4$, $u_{\max} = 2$.

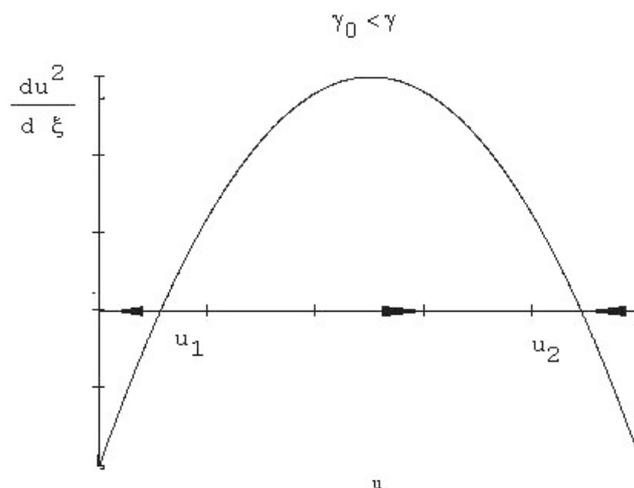


Рис. 1а

В случае, изображенном на рис. 1а (соответствует $\gamma > \gamma_0$), точки, находящиеся слева от u_1 , движутся налево и, достигнув начала координат, исчезают. Точки, находящиеся справа от u_1 , движется к точке u_2 , асимптотически приближаясь к ней справа и слева. Следовательно, все кластеры, размер которых больше $u_1 x_{cr}$, асимптотически приближаются к размеру $u_2 x_{cr}$, который в свою очередь стремится с течением времени к бесконечности. Этот случай противоречит уравнению сохранения полной концентрации атомов металла.

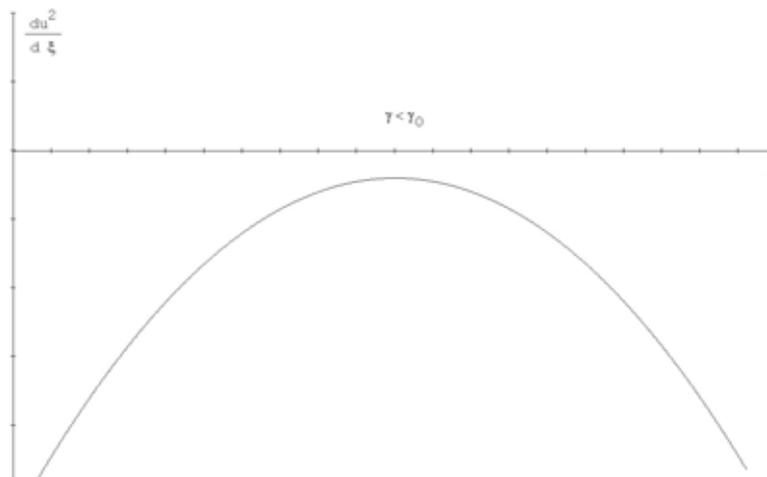


Рис. 1б

В случае если $\gamma < \gamma_0$ (рис. 1б) все точки движутся влево и, достигая начала координат, исчезают. Этот случай также противоречит уравнению сохранения.

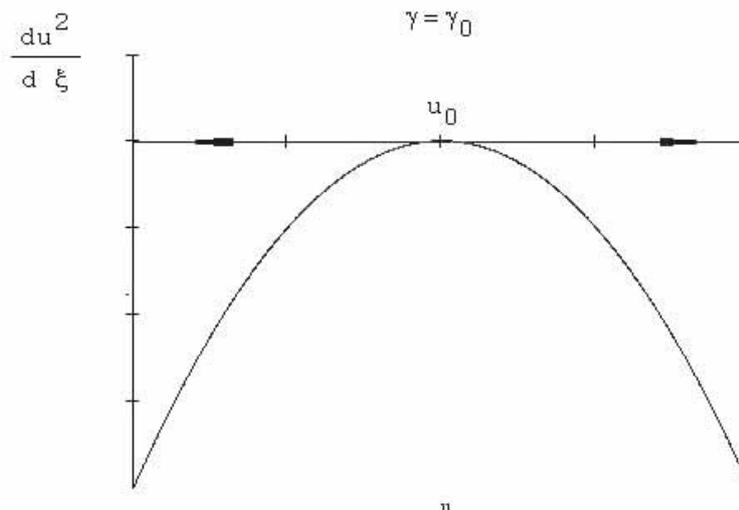


Рис. 1в

При условии $\gamma = \gamma_0$ (рис. 1в) уравнение сохранения выполняется.

Зависимость критического размера от времени, таким образом, имеет вид:

$$x_{cr}(\tau) = \left(\frac{\tau}{2} + x_{cr}^2(0) \right)^{1/2}.$$

Выбрав из физических соображений значение γ , можем записать выражение для скорости дрейфа, в новых обозначениях:

$$\frac{du}{d\xi} = - \frac{(u - 2)^2}{2u}.$$

Переход к новым координатам искомой функции распределения выражается следующими соотношениями:

$$F(\tau, x) dx = \varphi(\xi, u) du$$

$$F(\tau, x) = \frac{\varphi(\xi, u)}{x_{cr}}.$$

Кинетическое уравнение в новых обозначениях выражается формулой:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial u} (v_u \varphi) = 0.$$

Известно, что общим решением данного уравнения является функция вида:

$$\varphi(\xi, u) = \frac{\chi(\xi - \xi(u))}{-v_u}, \quad \xi(u) = \int_0^u \frac{du}{v_u},$$

где χ – произвольная функция своего аргумента.

Для определения функции χ воспользуемся уравнением сохранения из системы уравнений (1). Кроме того, учтем, что при стремлении времени к бесконечности приведенная концентрация свободных атомов металла стремится к единице: $\tau \rightarrow \infty, \sigma(\tau) \rightarrow 1$. Получаем уравнение для определения функции χ :

$$\frac{C}{\Omega - 1} \exp\left(\frac{3}{2}\xi\right) \int_0^u u^3 \varphi(\xi, u) du = 1. \quad (4)$$

Для того чтобы левая часть уравнения была постоянной величиной необходимо, чтобы искомая функция имела вид:

$$\chi(\xi, u) = A \cdot \exp\left(-\frac{3}{2}\xi + \frac{3}{2}\xi(u)\right)$$

$$\varphi(\xi, u) = A \cdot e^{\frac{-3}{2}\xi} P(u)$$

где

$$P(u) = \begin{cases} \frac{16 \cdot u \cdot \exp\left[\frac{3u}{u-2}\right]}{(u-2)^5}, & u < 2 \\ 0, & u > 2 \end{cases}$$

График функции $P(u)$ изображен на рис. 2.

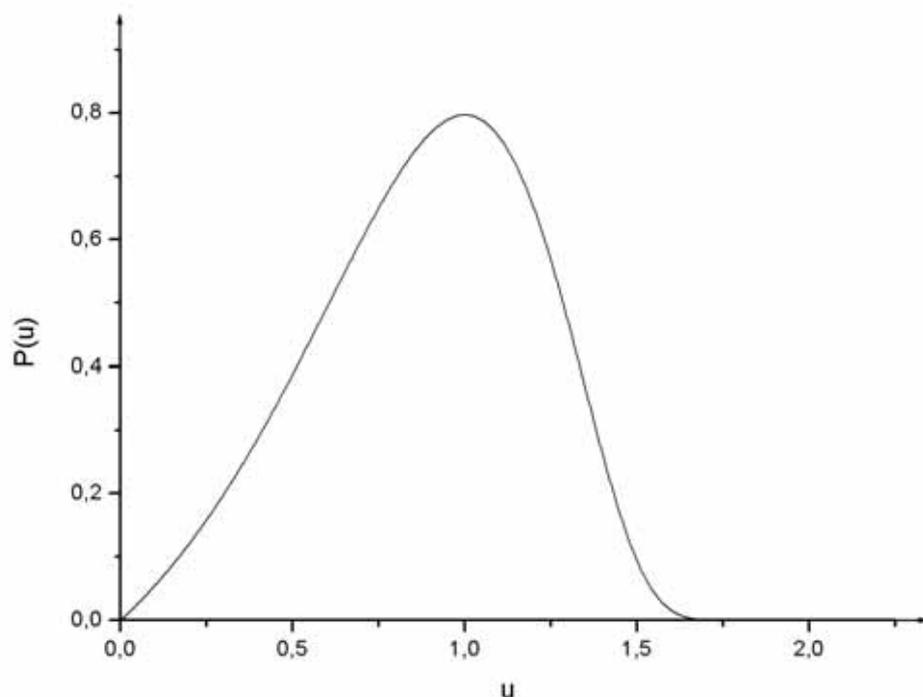


Рис. 2
График зависимости $P(u)$

Для определения постоянной A подставим полученную функцию распределения в (4). Находим для константы:

$$A = \frac{1,045(\Omega - 1)}{C}.$$

Таким образом, поставленную задачу – определение закона изменения со временем функции распределения кластеров по размерам – можно считать решенной.

Зная функцию распределения и закон изменения критического размера можно определить ряд величин, характеризующих рассматриваемую систему.

Возвращаясь к исходным координатам, имеем выражение, определяющее эволюцию критического размера со временем:

$$n_{cr}(t) = \left(\frac{N_{sat} k_0 \delta \cdot t}{6} + \frac{\delta^2}{\left(\frac{N(0)}{N_{sat}} - 1 \right)^2} \right)^{3/2}.$$

Выражение для изменения концентрации кластеров в системе с течением времени имеет вид:

$$N_{cl}(t) = N_{sat} \frac{1.045(\Omega - 1)}{n_{cr}(t)}.$$

Концентрация свободных атомов металла в системе падает по закону:

$$N(t) = N_{sat} \left(1 + \left[\frac{N_{sat} k_0 t}{6\delta} + \frac{1}{\left(\frac{N(0)}{N_{sat}} - 1 \right)^2} \right]^{-1/2} \right).$$

Изменение концентрации связанных кластеров выражается уравнением:

$$N_b(t) = N_{sat} \Omega - N(t).$$

Еще одним характерным параметром системы является средний размер, его изменение со временем описывается выражением:

$$\bar{n}(t) = \frac{N_b(t)}{N_{cl}(t)} = \frac{n_{cr}(t)(N_{sat} \Omega - N(t))}{1.045(N_{sat} \Omega - N_{sat})}.$$

3. Кинетика процесса коагуляции слабо-заряженных кластеров

Процесс коагуляции представляет собой процесс роста частиц в системе вследствие их столкновения и последующего слияния.

Данный вид роста, как и коалесценция, может происходить в различных системах. Изначально процесс коагуляции был изучен в жидких растворах. Дальнейшее развитие теории данного процесса происходило при изучении процессов происходящих в атмосфере. Даже в твердых растворах возможен процесс коагуляции, в такого рода системах этот процесс имеет ряд особенностей.

Наиболее распространенной теорией процесса коагуляции в дисперсных системах является теория Смолуховского [12]. Система может быть описана с помощью данной теории в том случае, если она удовлетворяет условиям перечисленным ниже:

1. Дисперсная система должна быть достаточно разрежена, чтобы в ходе рассмотрения можно было пренебрегать процессами столкновения трех и более частиц.
2. Характерное время сближения и слияния двух частиц должно быть много меньше характерного времени изменения спектра масс дисперсной системы.
3. Должны существовать некоторые случайные силы, перемешивающие систему, так что поведение частиц между актами коагуляции можно было считать статистически независимыми.

Как оказалось, данным требования могут удовлетворять различные системы, в которых наблюдается процесс коагуляции, благодаря чему теория получила широкое распространение.

Что касается кластерной плазмы, то ранее был изучен процесс коагуляции в случае незаряженных кластеров. В данной работе изучается процесс коагуляции слабозаряженных кластеров, что отражается на основных параметрах и характере процесса.

Кластерная плазма с малой концентрацией кластеров отвечает перечисленным выше требованиям, по этому для описания процесса коагуляции воспользуемся теорией Смолуховского.

Основным уравнением данной теории является интегро-дифференциальное уравнение, определяющее закон изменения функции распределения кластеров по массе со временем:

$$\frac{\partial f(m_k)}{\partial \cdot t} = - \int_0^{\infty} \beta(m_k, m_j) f(m_k) f(m_j) dm_j + \\ + \frac{1}{2} \int_0^{m_k} \beta(m_k - m_j, m_j) f(m_k - m_j) f(m_j) dm_j$$

В данном уравнении под $f(m)$ понимается функция распределения, m_k – масса кластера состоящего из k атомов, $\beta(m_k, m_j)$ – ядро кинетического уравнения, его физический смысл – скорость ассоциации частиц с массами m_k, m_j .

Данное уравнение может быть записано для функции распределения кластеров по любому интересующему параметру после необходимых подстановок. Далее в данной работе рассматривается функция распределения кластеров по числу связанных атомов (для краткости по размеру).

Для исследования данного уравнения необходимо определить ядро. Как указывалось ранее, физический смысл ядра кинетического уравнения - это скорость ассоциации кластеров, следовательно, вид ядра полностью определяется характером процесса сближения и столкновения, то есть связан с сечением процесса столкновения кластеров.

Для решения данной задачи предположим, что кластеры представляют собой сферические капли с некоторым зарядом. Кроме того, будем полагать, что в процессе сближения и столкновения заряды сталкивающихся кластеров перераспределяться не успевают. Как отмечалось ранее, кластеры, для которых рассматривается процесс коагуляции, находятся в жидком состоянии, следовательно, процесс слияния можно считать мгновенным и не рассматривать.

В этих предположениях сечение процесса столкновения записывается следующим образом:

$$\sigma_{k,j} = \begin{cases} \pi \cdot r_{\min}^2 \left(1 - \frac{2 \cdot U(|r_{\min}|)}{m \cdot v_{\infty}^2} \right), & \frac{m \cdot v_{\infty}^2}{2} > U(|r_{\min}|) \\ 0, & \frac{m \cdot v_{\infty}^2}{2} \leq U(|r_{\min}|) \end{cases}$$

В данной формуле введены следующие обозначения:

$$m = \frac{m_n m_j}{m_n + m_j} \text{ – приведенная масса,}$$

$$v_{\infty}^2 = (v_{n,\infty} - v_{j,\infty})^2 \text{ – относительная скорость сближения частиц на бесконечном удалении,}$$

$$U(|r_{\min}|) = \frac{k_e \cdot Z_n Z_j e^2}{R_n + R_j} \text{ – потенциал взаимодействия между кластерами,}$$

R_n – радиус кластера, содержащего n атомов,

$r_{\min} = R_n + R_j$ – расстояние, на которое должны сблизиться центры кластеров,

чтобы произошло столкновение и последующее слияние.

Положим, что кластеры имеют максвелловское распределение по скоростям. В этом случае, скорость процесса столкновений – ядро уравнения Смолуховского – с учетом выражения для сечения данного процесса описывается следующей формулой:

$$\beta_{n,j} = \sigma_0 \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi \cdot m}} \exp\left(-\frac{U(r_{\min})}{k_b T}\right),$$

где $\sigma_0 = \pi \cdot r_{\min}^2$.

Учитывая связь размера и массы кластера с числом составляющих его атомов:

$$r = \left(\frac{3m_0}{4\pi\rho}\right)^{1/3} n^{1/3},$$

$$m = m_0 n$$

выражение для ядра перепишем в виде:

$$\beta_{n,j} = A \cdot (n^{1/3} + j^{1/3})^2 \sqrt{\frac{n+j}{n \cdot j}} \exp\left(-\frac{U(n,j)}{k_b T}\right),$$

где

$$A = \sqrt{\frac{\pi \cdot k_b \cdot T}{2m_0}} \cdot r_w^2.$$

Перепишем уравнение Смолуховского для функции распределения кластеров по числу связанных атомов. Для этого запишем выражение, связывающее функцию распределения кластеров по массам и числу атомов:

$$f(m)dm = \varphi(n)dn,$$

$$m_0 f(m) = \varphi(n)$$

В новых координатах, с учетом вида ядра, уравнение эволюции примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(n)}{\partial t} = & A \cdot \left(\frac{1}{2} \int_0^n ([n-j]^{1/3} + j^{1/3})^2 \sqrt{\frac{[n-j]+j}{[n-j] \cdot j}} \exp\left(-\frac{U([n-j],j)}{k_b T}\right) \varphi([n-j])\varphi(j) dj - \right. \\ & \left. \int_0^\infty (n^{1/3} + j^{1/3})^2 \sqrt{\frac{n+j}{n \cdot j}} \exp\left(-\frac{U(n,j)}{k_b T}\right) \varphi(n)\varphi(j) dj \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Функция распределения нормирована на концентрацию кластеров в системе.

Необходимо отметить, что данное уравнение не предполагает рост кластеров за счет каких-либо иных процессов, кроме как коагуляция. Другими словами, рассматривается ситуация когда все атомы металла являются связанными в кластерах. Это значит, что интеграл вида:

$$\int_0^\infty n \varphi(n) dn = N_b,$$

остаётся величиной постоянной.

Нахождение точного, аналитического решения уравнения Смолуховского является сложной математической задачей. На сегодняшний день известны точные решения для данного уравнения лишь для небольшого числа простейших ядер и определенных начальных распределений. Общего метода решения для случая произвольного ядра не найдено.

В данной работе нас интересует решение для системы находящейся в автомодельном режиме.

Из работы [13] известно автомодельное решение для случая постоянного ядра, кроме того, в той же работе приводится тот факт, что это решение достаточно хорошо описывает случай коагуляции незаряженных кластеров. Будем полагать, что вышеуказанное решение является близким к настоящему решению уравнения (5). Это решение имеет вид:

$$\varphi(n) = C \cdot \exp\left(-\frac{n}{\bar{n}}\right).$$

Константа C является константой нормировки равная: $C = \frac{N_b}{(\bar{n})^2}$.

Исходя из этих соображений, найдем закон изменения среднего размера кластера в системе. Для этого проинтегрируем уравнение Смолуховского по n . Произведя математические преобразования, получим дифференциальное уравнение для среднего размера:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = N_b A \cdot \gamma(\bar{n}, U),$$

здесь

$$\gamma(\bar{n}, U) = \frac{(\bar{n})^{1/6}}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \sqrt{\frac{x+y}{xy}} \exp\left(-\frac{U(x,y)}{k_b T} - x - y\right) \cdot dy dx. \quad (6)$$

В данной формуле под x и y понимаются величины вида: $\frac{n}{\bar{n}}, \frac{m}{\bar{n}}$.

Таким образом, скорость изменения среднего числа атомов полностью определяется связью потенциала взаимодействия с числом составляющих кластер атомов.

Зарядка кластеров в плазме может быть обусловлена двумя процессами: процессом прилипания ионов и электронов плазмы к кластеру и процессом термоэмиссии электронов с поверхности кластера. Рассмотрим, для простоты, первый из указанных процессов.

Процесс прилипания ионов и электронов к поверхности кластера ведет к установлению равновесия в плазме, он происходит до тех пор, пока потенциальный барьер, создаваемый зарядом кластера, не уравнивает токи ионов и электронов.

Движение зарядов к кластеру в буферном газе будет обуславливаться, кроме прочего, влиянием электрического поля самого кластера. Будем полагать, что кластер имеет сферическую форму с радиусом r_0 и обладает зарядом $-Z$. В этом случае выражения для токов электронов и ионов на поверхность кластера записываются следующим образом:

$$I_e = \pi \cdot r_0^2 \cdot N_e \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \cdot m_e}} \exp\left(-\frac{k_e |Z| e^2}{k_b T}\right)$$

$$I_i = \pi \cdot r_0^2 \cdot N_i \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \cdot m_i}} \left(1 + \frac{k_e |Z| e^2}{k_b T}\right)$$

В данном уравнении : m_e и m_i соответственно масса электрона и иона, N_e и N_i соответственно концентрации электронов и ионов, $k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, k_b – постоянная Больцмана, T – температура плазмы, e – заряд электрона. Пологая что плазма квазинейтральная ($N_e=N_i$) выражение для определения равновесного заряда кластера примет вид:

$$\exp\left(-\frac{k_e |Z| e^2}{k_b T}\right) = \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} \left(1 + \frac{k_e |Z| e^2}{k_b T}\right)$$

Это уравнение является трансцендентным, его решение имеет вид:

$$|Z| = \left[W\left(\exp(1) \sqrt{\frac{m_i}{m_e}}\right) - 1 \right] \cdot \frac{k_b T}{k_e e^2} r_0,$$

где под $W(x)$ понимается функция Ламберта, удовлетворяющая уравнению вида:

$$W(x) \exp(W(x)) = x.$$

Поведение данной функции показано на рис. 3.

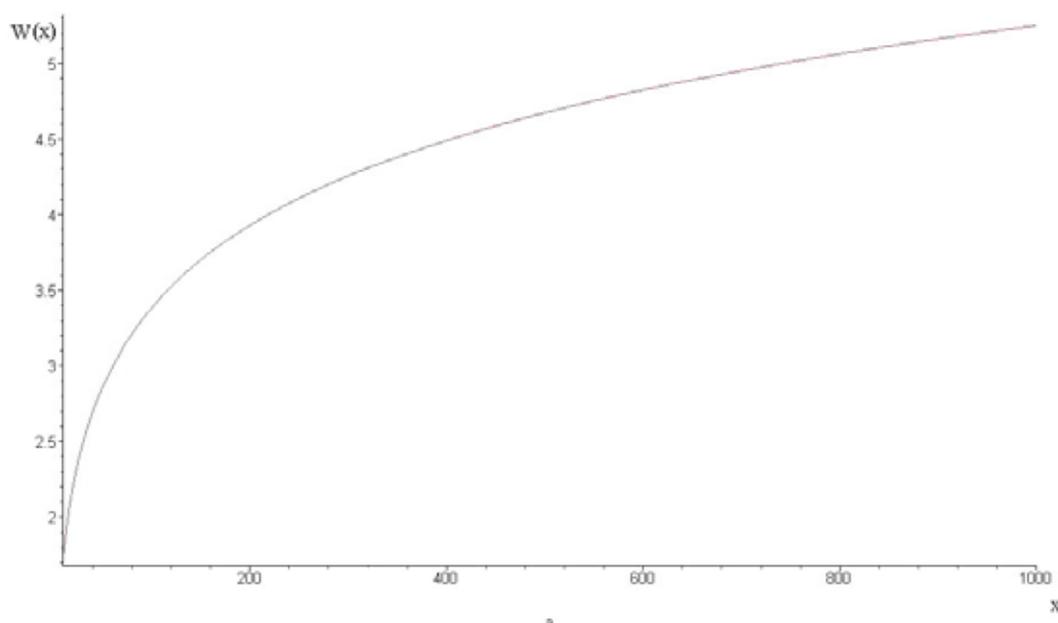


Рис. 3

График функции Ламберта($W(x)$).

Выражение для заряда удобно переписать в следующем виде:

$$|Z| = \Theta(m_i, T) \cdot r_w n^{1/3},$$

$$\Theta(m_i, T) = \left[W\left(\exp(1) \sqrt{\frac{m_i}{m_e}}\right) - 1 \right] \cdot \frac{k_b T}{k_e e^2}.$$

Средний заряд, таким образом, находится по следующей формуле:

$$\langle Z \rangle = \Theta(m_i, T) \cdot r_w \int_0^{\infty} n^{1/3} \varphi(n) dn = \Theta(m_i, T) \cdot r_w \langle n^{1/3} \rangle.$$

Подставляя данное выражение для заряда в формулу (6), получим:

$$\gamma(\bar{n}, \langle Z \rangle) = \frac{(\bar{n})^{1/6}}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \sqrt{\frac{x+y}{xy}} \times \\ \times \exp\left(-\frac{1.25 \cdot k_e e^2}{k_b T} \cdot \frac{\langle Z \rangle^2}{r_w \bar{n}^{1/3}} \cdot \frac{(xy)^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}} - x - y\right) dy dx$$

На рис. 4 показана зависимость функции вида:

$$\Omega(\bar{n}, \langle Z \rangle) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \sqrt{\frac{x+y}{xy}} \times \\ \times \exp\left(-\frac{1.25 \cdot k_e e^2}{k_b T} \cdot \frac{\langle Z \rangle^2}{r_w \bar{n}^{1/3}} \cdot \frac{(xy)^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}} - x - y\right) dy dx$$

от среднего заряда для кластеров со средним числом атомов 1000 и температуры 500 К.

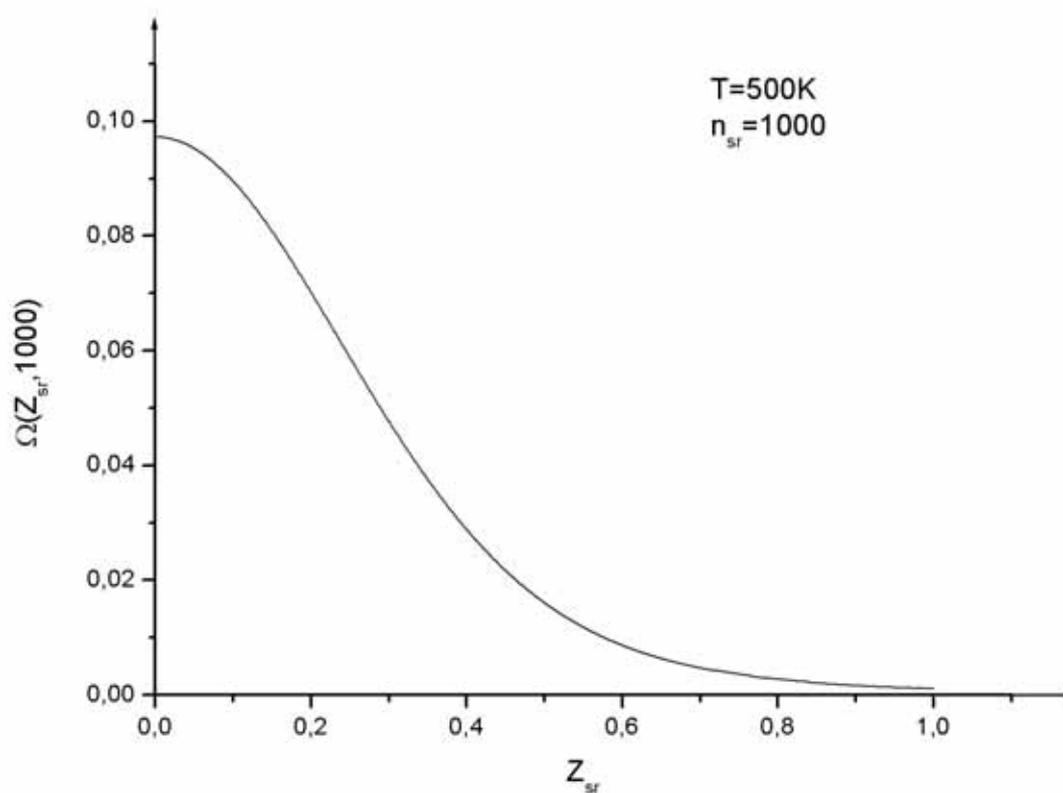


Рис. 4

График зависимости функции $\Omega(\bar{n}, \langle Z \rangle)$

Заключение

В данной работе были рассмотрены процессы, обеспечивающие рост кластеров в кластерной плазме на поздних стадиях нуклеации – процессы коагуляции и коалесценции. Для процесса коалесценции было получено аналитическое выражение функции изменения распределения кластеров по размерам. Кроме того, исходя из решения были найдены формулы для основных параметров системы, таких как средний и критический размеры, концентрации свободных и связанных атомов металла, концентрация кластеров в системе.

Для описания процесса коагуляции была использована теория Смолуховского. Данный процесс рассматривался для случая слабозаряженных кластеров. Были получены выражения для сечения столкновений таких кластеров, выражение для ядра уравнения Смолуховского, выведено уравнение Смолуховского для функции распределения кластеров по числу связанных атомов. Так же в данной работе найдено приближенное уравнение для определения закона изменения среднего числа атомов.

Список литературы

- [1]. Takagi T, Yamada I, Sasaki A J., Vac. Sci. Technol. 1975, **12**, 1128
- [2]. Nandini Gupta, W W Stoffels and G M W Kroesen, Journal of Physics D: Applied Physics 2003, **36**, 837.
- [3]. Lümme N. and Kraska T., Phys. Rev. B 2005, **71**, 205403.
- [4]. Yukio Watanabe, Masaharu Shiratani and Kazunori Koga, Plasma Sources Sci. Technol. 2002, **11**, A229.
- [5]. Смирнов Б.М., УФН 2003, **173**, № 6, 609
- [6]. Смирнов Б.М., УФН 1994, **164**, №7, 665.
- [7]. Smirnov B M Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas New York: Springer, 2000.
- [8]. Smirnov B M Plasma Chem. Plasma Process. 1993, **13**, 673.
- [9]. Лифшиц Е. М. Питаевский Л. П. Физическая кинетика – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.– 536 с.
- [10]. Александров Л.Н. Кинетика образования и структура твердых слоев. Новосибирск: Наука 1972г.
- [11]. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г. Якубов И.Т. Кинетика конденсации шлака в канале МГД-генератора. Квазистационарная конденсация. УФН **21** № 6 (1983)
- [12]. Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции – Л.: Гидрометеоиздат, 1984.
- [13]. Смирнов Б.М., УФН 2000, **170** №5, 498.

Статья поступила в редакцию 25.10.2007.