

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Кластерная плазма

Б.М. Смирнов

Рассмотрены свойства кластерной плазмы, т.е. плазмы, в которой кластеры или малые частицы эффективно растут или испаряются. Неустойчивость по отношению к процессам роста и испарения частиц имеет место как в однородной, так и в неоднородной кластерной плазме. Анализируются процессы зарядки кластеров и малых частиц в плазме. Свойства плазмы дугового разряда исследуются вместе с процессами конденсации и излучения кластеров в ней. Дуговая плазма является удобной средой для преобразования атомного пара в пучок кластеров, а сама кластерная плазма может быть эффективным источником света. Представлены методы генерации пучков кластеров, рассмотрен метод генерации кластеров на основе плазмы послесвечения. Проведен анализ процессов релаксации плазмы, зарядки кластеров, а также электрических и транспортных процессов в кластерной плазме послесвечения.

PACS numbers: 36.40.Vz, 36.40.Wa, **61.46. + w**, **85.42. + m**

Содержание

1. Введение (495).
 2. Свойства кластерной плазмы (496).
 - 2.1. Неустойчивость кластеров в однородном паре. 2.2. Химическое равновесие и химическая регенерация в кластерной плазме. 2.3. Неустойчивость кластеров в неоднородном паре. 2.4. Стабильность заряженных кластеров.
 3. Зарядка кластеров и малых частиц в плазме (502).
 - 3.1. Зарядка с участием электронов и ионов плазмы за счет процессов переноса. 3.2. Функция распределения частиц по зарядам в плазме. 3.3. Ионизационное равновесие для кластеров в плазме. 3.4. Ионизационные процессы с участием металлических кластеров. 3.5. Зарядка диэлектрических частиц в плазме.
 4. Процессы в кластерной плазме (514).
 - 4.1. Рост кластеров в кластерной плазме. 4.2. Свойства газоразрядной плазмы. 4.3. Излучение кластеров. 4.4. Тепловое равновесие кластеров в плазме. 4.5. Характер роста заряженных кластеров в плазме. 4.6. Кластерная плазма в источниках света.
 5. Генерация кластеров (524).
 - 5.1. Методы генерации кластеров и применения. 5.2. Генерация кластеров из кластерной плазмы. 5.3. Газодинамические и тепловые процессы в потоке плазмы. 5.4. Процессы конденсации в плазме послесвечения. 5.5. Релаксация кластерной плазмы послесвечения. 5.6. Зарядка кластеров. 5.7. Процессы в расширяющейся плазме послесвечения, содержащей кластеры.
 6. Заключение (532).
- Список литературы (532).

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,
127412 Москва, Ижорская ул. 13/19, Российская Федерация
Тел. (095) 190-42-22
E-mail: smirnov@orc.ru

Статья поступила 18 января 2000 г.,
после доработки 21 февраля 2000 г.

1. Введение

Плазма с дисперсной фазой — ионизованный газ, содержащий малые частицы или кластеры, причем эти частицы могут влиять на некоторые свойства плазмы. Можно выделить несколько типов такой плазмы, включая аэрозольную, пылевую и кластерную плазму. Различные типы аэрозольной плазмы существуют в атмосфере Земли, и их свойства различаются в зависимости от высоты над поверхностью Земли и характера образования частиц [1, 2]. На малых высотах атмосферы заряженные частицы образуются из атмосферной влаги, из пыли, переносимой с поверхности Земли, а также в результате процессов горения на Земле. Поскольку эти частицы могут быть заряжены, они обуславливают проводимость атмосферы и поэтому оказывают влияние на электрические явления в земной атмосфере.

Частицы пылевой плазмы стабильны, и их заряд обычно определяется процессами прилипания электронов и ионов, так что эти частицы заряжены отрицательно. Примером пылевой плазмы может быть ионизованный газ, образованный в канале МГД-генератора с использованием твердого топлива. Тогда в продуктах сгорания присутствуют частицы сажи, которые могут ионизоваться за счет высокой температуры или приобрести отрицательный заряд в результате прилипания электронов. Заряд частиц сажи может быть использован для их выделения из потока газовых продуктов сгорания. Пылевая плазма наблюдается в межзвездных облаках, она образуется в процессах рождения звезд и планет, а также возникает в результате взаимодействия планетных колец и планетной магнитосферы, как это имеет место в случае Юпитера, Сатурна и Урана [3–5]. Иногда лабораторную пылевую плазму называют коллоидной [5] по аналогии с жидкими коллоидами. При этом частицы могут содержать весь отрицательный заряд плазмы [5, 6]. Пример лабораторной пылевой плазмы — так назы-

ваемый плазменный кристалл, когда стабильные отрицательно заряженные частицы попадают в ловушки радиочастотного или тлеющего разряда и образуют кристаллические структуры в этих ловушках [5, 7–15], что ведет к специфическим явлениям в пылевой плазме. Такая плазма представляет фундаментальный интерес по нескольким причинам. Во-первых, исследование самоорганизации в этой плазме, приводящей к образованию плазменного кристалла, расширяет наши представления о самоорганизующихся системах и позволяет моделировать некоторые явления в них, например фазовые переходы. Во-вторых, отрицательный заряд твердых диэлектрических частиц в этой плазме достигает $10^3 - 10^6 e$ [13–15], где e — заряд электрона. В силу большого заряда диэлектрических частиц в этой плазме может быть выполнено условие неидеальности, несмотря на большое расстояние между частицами, что позволяет использовать пылевую плазму для моделирования неидеальной плазмы [16, 17].

В противоположность пылевой плазме частицы или кластеры в кластерной плазме могут разрушаться или образовываться в процессах с участием атомов при эволюции кластерной плазмы [18]. В частности, если кластеры заряжены, процессы их роста и разрушения определяются взаимодействием кластеров с атомным паром, поскольку контакт двух одинаково заряженных кластеров невозможен, так что процессы роста и разрушения кластеров протекают по схеме



где M — атом металла, M_n — кластер, состоящий из n атомов.

Заряд кластера может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от процессов, которые устанавливают этот заряд в плазме. Чтобы его увеличить, обычно используется униполярная плазма коронного разряда. В данном обзоре мы рассмотрим свойства квазинейтральной кластерной плазмы.

2. Свойства кластерной плазмы

2.1. Неустойчивость кластеров в однородном паре

Мы используем модель жидкой капли для жидкого кластера, в которой кластер считается подобным жидкой сферической капле с плотностью макроскопической системы. В рамках этой модели константа скорости прилипания атомов к поверхности кластера равна [19]

$$v_n = Nv\sigma_n, \quad (2.1)$$

где N — плотность атомов, v — средняя скорость атомов, σ_n — сечение прилипания атома к кластеру, состоящему из n атомов. Если принять, что каждый контакт атома с кластером ведет к их слипанию, получим для сечения прилипания $\sigma_n = \pi r_n^2$, где $r_n = r_W n^{1/3}$ — радиус кластера, r_W — радиус Вигнера–Зейтса. В этом приближении формула (2.1) принимает вид

$$v_n = Nk_0 n^{2/3}, \quad \text{где} \quad k_0 = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \pi r_W^2. \quad (2.2)$$

Здесь T — температура газа, m — масса атома газа. Значения параметров r_W и k_0 приведены для ряда элементов в табл. 1.

Рассмотрим равновесие кластера с атомным паром, считая поверхность кластера идентичной соответствующей макроскопической поверхности. Равновесие вблизи макроскопической поверхности устанавливается при давлении насыщенного пара, когда плотность атомов равна $N_{\text{sat}}(T)$, где T — температура пара. Температурная зависимость этой величины записывается в виде

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

где ε_0 — энергия связи для поверхностных атомов. Подобное равновесие для кластера ведет к следующему

Таблица 1. Параметры* больших жидких кластеров, основанные на данных [21]

Элемент	T_m , К	T_b , К	r_W , А	k_0	ε_0 , эВ	p_0 , 10^5 атм	A , эВ	ΔH_f , эВ	$\varepsilon_0/\Delta H_f$
Ti	1941	3560	1,67	5,82	4,89	300	3,2	4,91	0,99
V	2183	3680	1,55	4,86	4,9	46	3,7	5,34	0,90
Fe	1812	3023	1,47	4,18	3,83	11	3,0	4,32	0,89
Co	1768	3200	1,45	3,96	4,10	3,5	3,1	4,41	0,93
Ni	1728	3100	1,44	3,70	4,13	47	2,9	4,46	0,93
Zr	2128	4650	1,85	5,18	6,12	52	3,8	6,31	0,97
Nb	2750	5100	1,68	4,23	7,35	360	4,5	7,47	0,98
Mo	2886	4912	1,60	3,78	6,3	59	4,5	6,82	0,92
Rh	2237	3968	1,55	3,42	5,42	7,7	3,8	5,78	0,94
Pd	1828	3236	1,58	3,50	3,67	4,4	2,9	3,92	0,94
Ta	3290	5731	1,68	3,30	8,1	250	4,7	8,12	1,00
W	3695	5830	1,60	2,73	8,59	230	4,7	8,82	0,97
Re	3459	5880	1,58	2,64	7,36	63	5,3	7,99	0,92
Os	3100	5300	1,55	2,52	7,94	230	4,7	8,16	0,94
Ir	2819	4700	1,58	2,60	6,44	130	4,9	6,93	0,93
Pt	2041	4098	1,60	2,65	5,6	170	3,6	5,87	0,95
Au	1337	3129	1,65	2,80	3,65	12	2,5	3,80	0,96
U	1408	4091	1,77	2,93	4,95	5,4	3,8	5,53	0,93

* T_m — температура плавления металла, T_b — температура кипения металла, r_W — радиус Вигнера–Зейтса, определенный по формуле $r_W = (3m/4\pi\rho)^{1/3}$, константа скорости прилипания атомов к кластеру k_0 дается формулой (2.2), относится к температуре 2000 К и выражается в единицах 10^{-11} см³ с⁻¹, давление насыщенного пара вблизи точки плавления равно $p_{\text{sat}}(T) = p_0 \exp(-\varepsilon_0/T)$, ΔH_f — энтальпия превращения твердого тела в атомный газ при давлении 1 атм и температуре 298 К, параметр A характеризует поверхностную энергию кластера в соответствии с формулой (2.6).

выражению для скорости испарения атомов v_{ev}^n с поверхности кластера, состоящего из n атомов [19, 20]:

$$v_{ev}^n = v_n \frac{N_{sat}}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T}\right), \quad (2.3)$$

где ε_n — энергия связи для поверхностных атомов кластера. По сути дела, эта формула выражает принцип детального равновесия для процессов прилипания атомов к поверхности кластера и испарения атомов с его поверхности.

При наличии термодинамического равновесия в кластерной плазме баланс числа актов прилипания и испарения атомов ведет к соотношению

$$f_{n-1}v_{n-1} = f_n v_{ev}^n,$$

где f_n — функция распределения кластеров по размерам. Таким образом, при равновесных условиях имеем

$$\frac{f_{n-1}}{f_n} = \frac{N_{sat}}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T}\right). \quad (2.4)$$

Отсюда следует, что равновесная функция распределения кластеров имеет минимум при критическом размере кластера, при котором

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_n}{T}\right) = \frac{N}{N_{sat}} = S, \quad (2.5)$$

где S — степень пересыщения пара.

Характер зависимости от размера кластера для энергии связи атома ε_n разный для жидкого и твердого состояний кластера. Твердое состояние кластера характеризуется так называемыми магическими числами [22–24], т.е. числами атомов, соответствующими заполненным структурам кластеров. Максимальные значения для энергии связи атомов в кластере относятся к замкнутым структурам кластера и, следовательно, к магическим числам атомов в кластере. В случае жидкого состояния кластера зависимость от размера кластера для величины ε_n является монотонной, что ведет к классическому характеру роста кластеров [25–28], когда объемная конденсация пара определяется, в основном, эволюцией функции распределения кластеров по размеру в области ее минимума.

На рисунке 1 приведена равновесная функция распределения кластеров по размеру (2.5) для обоих агрегатных состояний кластера. И в том, и в другом случае функция распределения растет при стремлении к пределу больших и малых кластеров. Это означает, что кластеры включают в себя относительно малую часть атомов при равновесных условиях, когда атомы, в основном, сосредоточены в конденсированной макроскопической системе или в атомном газе. Следовательно, кластеры содержат большую часть атомов только при неравновесных условиях, когда система атомов переходит от газа к конденсированной системе. Отметим, что процесс роста жидких кластеров происходит непрерывным образом, в то время как согласно рис. 1 рост твердого кластера происходит прыжками с возвращениями, так что имеется большая вероятность обнаружить в данный момент кластер с магическим числом атомов. Соответственно характерное время роста твердых кластеров значительно больше, чем жидких.

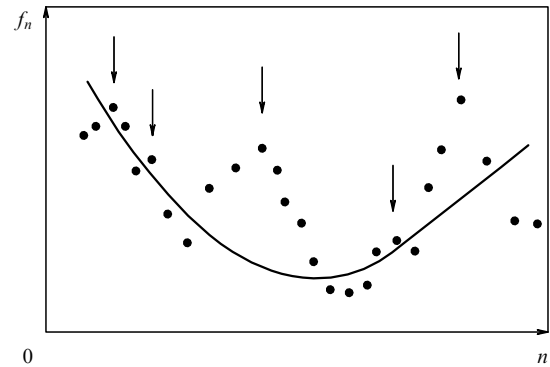


Рис. 1. Равновесная функция распределения твердых (•) и жидких (сплошная кривая) кластеров. Стрелками отмечены магические числа кластеров.

Наряду с нарушением стабильного распределения кластеров по размерам в однородной плазме, данный анализ указывает на разное поведение жидких и твердых кластеров в плотном буферном газе. Для больших жидких кластеров полная энергия связи атомов E может быть разделена на объемную и поверхностную части в соответствии с формулой

$$E = \varepsilon_0 n - An^{2/3}. \quad (2.6)$$

Здесь n — число атомов в кластере, ε_0 — энергия связи в макроскопической системе на один атом, второй член в правой части соотношения учитывает поверхностную энергию. Формула (2.6) является разложением энергии кластера по малому параметру $\sim n^{-1/3}$. Параметры этой формулы для больших жидких кластеров вблизи точки плавления даны в табл. 1. Наряду с удельной энергией связи атома ε_0 для жидкого состояния в табл. 1 содержится удельная энтальпия ΔH_f для превращения твердого тела в атомный газ при давлении 1 атм и температуре 298 К. Отметим, что величины ε_0 и ΔH_f характеризуют удельную энергию связи при разных условиях. Очевидно, что величина ΔH_f больше, чем ε_0 , поскольку в нее включена удельная энергия плавления и энергия нагревания твердого тела до температуры плавления. Однако при сильных связях, как это имеет место для рассматриваемых металлов, эта разность невелика. Следовательно, хотя отношение $\varepsilon_0/\Delta H_f$ меньше единицы, оно близко к ней. Среднее значение этого отношения для элементов, включенных в табл. 1, составляет $0,94 \pm 0,03$.

Наличие магических чисел позволяет отличить твердое состояние кластера от жидкого. Для демонстрации этого на рис. 2 приведен масс-спектр кластеров натрия, полученных в результате припороговой фотонионизации кластеров при разных температурах [29, 30]. При плавлении кластера пропадает структура его масс-спектра. Рисунок 2 показывает зависимость температуры плавления от размера кластера. Отметим, что температура плавления макроскопического натрия составляет 371 К.

2.2. Химическое равновесие и химическая регенерация в кластерной плазме

Существование кластерной плазмы требует выполнения ряда условий. Во-первых, кластеры не должны разрушаться при столкновениях с заряженными и нейтраль-

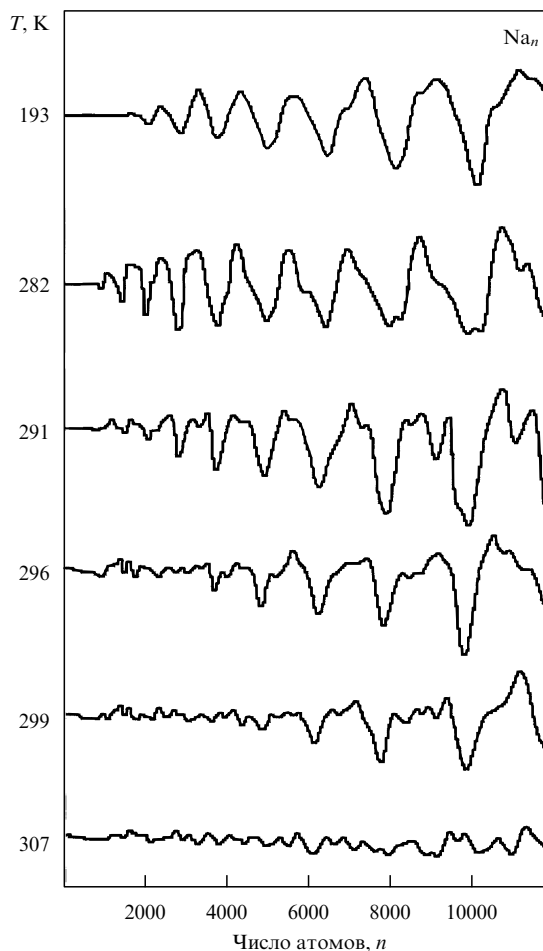


Рис. 2. Масс-спектр кластеров натрия, полученных припороговой фотоионизацией кластеров [29, 30]. Исчезновение магических чисел свидетельствует о плавлении кластеров соответствующих размеров. Каждая осцилляция в спектре твердого кластера отвечает одной атомной оболочке. Изменение числа атомных оболочек от 6 до 14, т.е. чисел атомов в кластере от 923 до 10179, ведет к изменению температуры плавления кластера от (288 ± 4) К до (303 ± 3) К.

ными частицами плазмы, так что температура плазмы должна быть ограничена. Во-вторых, энергия электронов плазмы должна быть достаточной для поддержания плазмы. Эти условия могут быть выполнены для кластеров жаропрочных металлов. В силу высокой температуры кипения такие кластеры могут существовать при условиях, когда плазма поддерживается внешними электрическими полями. Однако если металлический пар находится в газоразрядной плазме, его атомы или кластеры могут прилипнуть к стенкам разрядной трубки, что ведет к потере металла. Чтобы предотвратить это, удобно использовать процесс регенерации [31]. В этом случае металл вводится в плазму в виде соединения, которое является газообразным при невысокой температуре, и его разрушение ведет к образованию кластеров при более высоких температурах. Таким способом можно избежать прилипания металла к холодным стенкам.

Видимо, впервые кластерная плазма была создана в экспериментах Шолла и др. [31–34] в кластерном источнике света. Схема такого прибора представлена на рис. 3 вместе с процессами в данной плазме. Источником плазмы является микроволновый разряд с частотой

2,3–2,5 ГГц и мощностью около 100 Вт. Этот разряд создает плазму в плотном паре внутри кварцевого сосуда объемом около $0,25 \text{ см}^3$. Сосуд находится внутри резонатора и получает микроволновое излучение через связанную антенну, как показано на рис. 3. Микроволновый разряд поддерживает температуру 4000–5000 К в центре сосуда, что является оптимальным для кластерной плазмы и использующего ее источника света.

Процессы в сосуде представлены на рис. 3 для случая, когда молекулы WO_2Br_2 добавляются к плотному буферному газу (Ar) с примесью CsBr, который обеспечивает ионизацию смеси. Молекулы WO_2Br_2 полностью испаряются у стенок при температуре 1000 К. При температурах выше 2500 К эти молекулы разрушаются и образуются кластеры вольфрама. Эти кластеры являются эффективными излучателями. На рисунке 4 приведен спектр излучения для такой кластерной плазмы с излучательной температурой примерно 3500 К. Химическая регенерация относится к различным жаропрочным металлам и их соединениям, таким как Re_2O_7 , OsO_4 , MoO_2X_2 , TaX_5 , TaOX_5 , NbX_5 , NbOX_3 , HfX_4 , ZrX_4 , TiX_4 , где X — атом галогена. Этот перечень подтверждает универсальный характер процесса химической регенерации.

Ниже для этой цели мы возьмем соединение MX_k , где M — атом металла, X — атом галогена, k — число атомов галогена, и определим критерии, обеспечивающие химическую регенерацию в дуговой плазме. Химическое равновесие для газового соединения отвечает схеме



Введем энергию связи на один атом галогена ε_X , так что полная энергия связи атомов в соединении MX_k равна $k\varepsilon_X$. Наряду с равновесием (2.7) имеет место равновесие (1.1) между металлическими атомами и кластерами. Вводя ε_M — энергию связи на атом для макроскопического металла, получим следующий грубый критерий существования данного химического соединения при низких температурах:

$$\varepsilon_M < k\varepsilon_X. \quad (2.8)$$

Из химического равновесия для MX_k можно оценить характерную температуру T_1 распада этого соединения на атомы, а из химического равновесия (1.1) определить характерную температуру T_2 , при которой кластеры распадаются на атомы:

$$T_1 = \frac{\varepsilon_X}{\ln(N_0/[X])}, \quad T_2 = \frac{\varepsilon_M}{\ln(N_0/[M])}. \quad (2.9)$$

Здесь $[X]$ — полная плотность свободных и связанных атомов X, N_0 — характерная атомная величина, $[M]$ — полная плотность свободных и связанных атомов металла. Очевидно, что кластеры существуют в области температур [35]

$$T_1 < T < T_2. \quad (2.10)$$

Можно определить температуру распада кластеров T_2 более точно на основе формулы

$$[M] \sim N_{\text{sat}}(T_3), \quad (2.11)$$

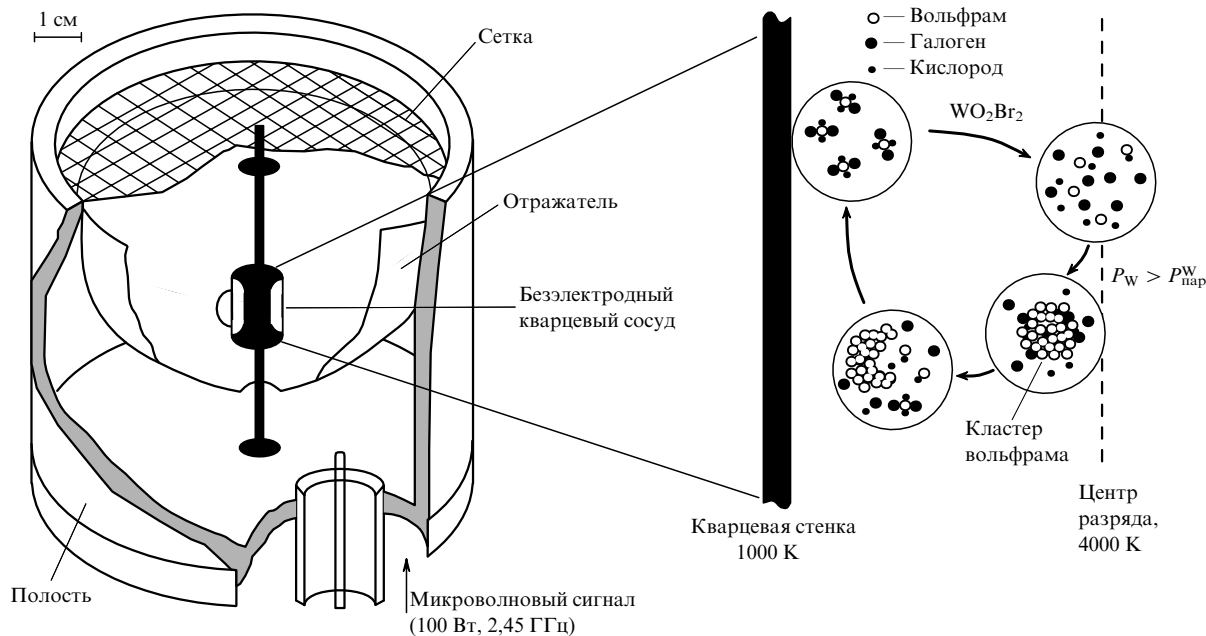


Рис. 3. Конструкция кластерной лампы, в которой используется микроволновый разряд, и процессы с участием кластеров вольфрама внутри этой плазмы [31].

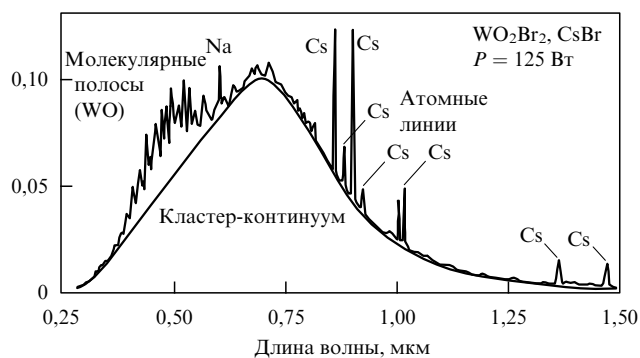


Рис. 4. Типичный спектр излучения для кластерной лампы, представленной на рис. 3. Он включает в себя непрерывный спектр излучения кластеров, спектральные линии, отвечающие переходам в атоме цезия, и спектральные полосы, относящиеся к переходам в молекуле WO [31].

где $N_{sat}(T_3)$ — плотность атомов в насыщенном паре при температуре T_3 . Хотя мы обозначили эту температуру как T_3 , по определению она должна совпасть с температурой T_2 . Если $[X] \sim [M]$, возможность существования кластеров отвечает критерию

$$\epsilon_X < \epsilon_M \quad (2.12)$$

Данные табл. 2, полученные на основании данных [21], позволяют установить условия существования металлических кластеров в плазме. Величины ϵ_X и ϵ_M обозначим как ΔG_X и ΔG_M , если они получены на основе свободных энергий Гиббса, и как ΔH_X и ΔH_M , если они определены на основе энтальпий. Во втором случае температуры T_1 , T_2 , указанные в скобках, сдвигаются на ~ 200 К. Точность определения области существования оценивается в $100 - 200$ К, как это следует из сравнения величин T_2 и T_3 , которые должны совпадать. Таким образом, введение

соединений металлов в дуговую плазму может привести к образованию кластеров в некоторой области разряда, и такие случаи отмечены в табл. 2 знаком +.

Кластерная плазма может быть использована для создания кластерных ламп, генераторов больших кластеров, а также для извлечения жаропрочных металлов из их газообразных или летучих соединений. Эти применения усиливаются благодаря кластерной неустойчивости [35], которая возникает в силу низкой подвижности больших кластеров и высокой скорости прилипания атомов к кластеру. В результате металл собирается в некоторой области газового разряда в виде кластеров.

2.3. Неустойчивость кластеров в неоднородном паре

Таким образом, однородная кластерная плазма нестабильна, и процессы роста и испарения кластеров в ней ведут к превращению кластеров в атомный пар или конденсированную макроскопическую систему. Можно ожидать потери этой неустойчивости в неоднородной плазме с температурным градиентом. В этом случае кластеры растут в холодной области плазмы и испаряются в горячей. Поток кластеров из холодной области в горячую устанавливает равновесие. Это равновесие отвечает стационарному распределению кластеров и атомного пара в пространстве, и характерный размер кластера определяется временем его роста, т.е. оно является характерным временем транспорта кластеров из холодной области в горячую.

Однако такая схема не реализуется в силу так называемой кластерной неустойчивости [35]. Эта неустойчивость связана с зависимостью от размера кластера скорости роста кластера и диффузионного коэффициента кластера в буферном газе. Для анализа этой неустойчивости рассмотрим судьбу отдельного кластера, находящегося в холодной области. В этой области процесс испарения кластера несуществен, так что размер кластера n (число атомов в кластере) изменяется со временем за счет прилипания к нему атомов. Урав-

Таблица 2. Параметры соединений жаропрочных металлов при начальной плотности молекул $[MX_k] = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [44]

Соединение	ΔG_X , эВ	ΔG_M , эВ	ΔH_X	ΔH_M	T_1 , 10^3 К	T_2 , 10^3 К	T_3 , 10^3 К	Кластеры
HfCl ₄	—	6,0	4,2	6,4	(2,4)	3,0(3,2)	3,15	+
HfF ₄	—	6,0	6,3	6,4	(3,5)	3,0(3,2)	3,15	—
SnBr ₄	—	2,8	3,2	3,1	(1,8)	1,4(1,6)	1,73	—
SnCl ₄	2,1	2,8	2,6	3,1	1,2(1,5)	1,4(1,6)	1,73	+
ThCl ₄	—	5,8	4,7	6,2	(2,6)	3,0(3,1)	3,12	+
ThF ₄	6,2	5,8	6,5	6,2	3,5(3,6)	3,0(3,1)	3,12	—
TiBr ₄	3,0	4,4	3,2	4,9	1,7(1,8)	2,2(2,5)	2,28	+
TiCl ₄	3,5	4,4	3,8	4,9	2,0(2,1)	2,2(2,5)	2,28	+
UCl ₄	3,8	5,1	4,1	5,5	2,1(2,3)	2,6(2,8)	2,73	+
UF ₄	5,7	5,1	5,9	5,5	3,2(3,3)	2,6(2,8)	2,73	—
VCl ₄	3,0	4,7	3,3	5,3	1,7(1,8)	2,4(2,7)	2,40	+
VF ₄	—	4,7	4,4	5,3	(2,5)	2,4(2,7)	2,40	—
ZrCl ₄	4,3	5,9	4,8	6,3	2,4(2,7)	3,0(3,2)	3,08	+
ZrF ₄	6,5	5,9	6,9	6,3	3,6(3,9)	3,0(3,2)	3,08	—
NbCl ₅	3,3	7,1	3,6	7,5	1,8(2,0)	3,6(3,8)	3,41	+
NbF ₅	5,2	7,1	5,5	7,5	2,9(3,1)	3,6(3,8)	3,41	+
VF ₅	4,1	4,7	4,4	5,3	2,3(2,5)	2,4(2,7)	2,40	+
IrF ₆	2,2	6,4	2,5	6,9	1,2(1,4)	3,2(3,5)	3,15	+
MoF ₆	3,9	6,3	4,2	6,8	2,2(2,4)	3,2(3,4)	3,19	+
UCl ₆	3,0	5,1	3,3	5,5	1,7(1,8)	2,6(2,8)	2,73	+
UF ₆	4,7	5,1	5,0	5,5	2,6(2,8)	2,6(2,8)	2,73	—
WCl ₆	—	8,4	3,0	8,8	(1,7)	4,2(4,4)	4,04	+
WF ₆	4,5	8,4	4,9	8,8	2,5(2,7)	4,2(4,4)	4,04	+

нение баланса для размера кластера имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} N, \quad (2.13)$$

и правая часть этого уравнения, включающая в себя скорость прилипания, дается формулой (2.2). Одновременно с ростом за счет прилипания атомов пробный кластер удаляется от начальной точки в результате диффузионного движения в буферном газе. Расстояние z , на которое удалится кластер от начальной точки в направлении градиента температуры, определяется уравнением

$$\frac{dz^2}{dt} = 2D_n, \quad (2.14)$$

где усреднение проводится по возможным позициям кластера, D_n — коэффициент диффузии в буферном газе для кластера, содержащего n атомов. Зависимость коэффициента диффузии от размера кластера имеет вид $D_n = D_0/n^{2/3}$, и в приближении Чепмена–Энскога [36, 37] имеем

$$D_0 = \frac{3}{8\sqrt{2\pi} r_W^2 N_a} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (2.15)$$

Здесь r_W — радиус Вигнера–Зейтса, m — масса атома буферного газа, N_a — плотность атомов буферного газа, T — температура газа. Таблица 3 содержит значения величины D_0 для ряда металлических кластеров, находящихся в аргоне, при нормальной плотности атомов $N_a = 2,7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и температуре газа $T = 1000 \text{ К}$.

Таким образом, уравнение, описывающее перемещение кластера от начального положения в холодной области плазмы, имеет вид

$$\frac{dz^2}{dn} = \frac{2D_0}{k_0 n^{4/3} N}, \quad (2.16)$$

где N — плотность свободных атомов металла в буферном газе. Как следует из этого уравнения, пере-

мещение кластера уменьшается с ростом его размера. Для большого кластера среднее значение квадрата его смещения $\overline{z^2}(t)$ в конце процесса равно

$$\overline{z^2}(\infty) = \frac{\Delta^2}{n^{1/3}}, \quad \Delta^2 = \frac{6D_0}{k_0 N}. \quad (2.17)$$

Поскольку $D_0 \sim 1/N_a$, имеем $\Delta \sim 1/\sqrt{N_a N}$, т.е. величина $\Delta\sqrt{N_a N}$ не зависит от плотности буферного газа. В таблице 3 приведены значения этой величины при $T = 1000 \text{ К}$ для аргона как буферного газа. Из данных табл. 3 для характерных значений $N_a \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N \sim 10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ имеем $\Delta \sim 0,01 - 0,10 \text{ см}$. Это означает существование кластерной неустойчивости при типичных лабораторных условиях.

Пренебрежение диффузионным движением больших кластеров в кластерной плазме соответствует следующей

Таблица 3. Параметры диффузии больших кластеров в аргоне как буферном газе при $T = 1000 \text{ К}$ (приведенный коэффициент диффузии определен по формуле (2.15) при температуре $T = 1000 \text{ К}$, величина Δ — по формуле (2.17))

Элемент	D_0 , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	$\Delta\sqrt{N_0 N}$, 10^{15} см^{-2}
Ti	0,91	1,59
V	1,05	3,51
Fe	1,17	2,13
Co	1,20	2,22
Ni	1,22	2,31
Zr	0,74	1,52
Nb	0,90	1,85
Mo	0,98	2,05
Rh	1,05	2,23
Pd	1,01	2,16
Ta	0,90	2,19
W	0,98	2,42
Re	1,01	2,49
Os	1,05	2,60
Ir	1,01	2,51
Pt	0,98	2,45
Au	0,93	2,32
U	0,81	2,11

схеме процесса роста кластеров. Имеется локальное термодинамическое равновесие между кластерами и атомным паром в каждой точке, которое поддерживается процессами испарения кластеров и прилипания атомов к ним. В пределе больших кластеров плотность свободных атомов металла стремится к их плотности в насыщенном паре при заданной температуре. Градиент температуры в буферном газе ∇T , который поддерживается в плазме, создает градиент плотности металлических атомов

$$\nabla N = \frac{\varepsilon_0}{T^2} N \nabla T,$$

причем плотность атомов увеличивается по мере охлаждения плазмы. В результате этого поток свободных металлических атомов направляется в холодную область плазмы, где атомы прилипают к кластерам. Поэтому кластеры в горячей области испаряются, и образующиеся атомы участвуют в росте кластеров в холодной области. В результате металл собирается в холодной области в виде кластеров. Таким образом, совокупность процессов с участием металлических атомов собирает их в холодной области неоднородной плазмы.

Оценим глубину проникновения потока атомов в кластерную плазму при благоприятных условиях роста кластеров, когда можно пренебречь испарением кластеров в холодной области. Поток атомов в холодную область

$$j = -D_a \nabla N = -D_a N \frac{\varepsilon_0}{T^2} \nabla T,$$

где D_a — коэффициент диффузии металлических атомов в буферном газе. Скорость прилипания атомов определяется уравнением баланса (2.13), и глубина проникновения свободных атомов в холодную область

$$l = \frac{j}{k_0 n^{2/3} N_{cl} N} = \frac{D_a}{k_0 N_b} \frac{\varepsilon_0}{T} \frac{\nabla T}{T} n^{1/3}. \quad (2.18)$$

Здесь N_{cl} — плотность кластеров, $N_b = n N_{cl}$ — полная плотность связанных атомов в кластерах, n — среднее число атомов в кластере. Рассматриваемый режим отвечает критерию

$$N_b \gg N. \quad (2.19)$$

Это означает, что бóльшая часть атомов металла связана в кластерах, так что плотность свободных атомов мала по сравнению с плотностью связанных атомов. Это условие отвечает интенсивному процессу конденсации в плазме и обеспечивает в конце концентрирование металлических атомов в узкой области плазмы.

Для численных оценок рассмотрим аргон как буферный газ при давлении 1 атм и температуре $T = 3700$ К. Эта температура несколько превышает температуру плавления вольфрама, находящегося в плазме, и коэффициент диффузии атомов вольфрама в аргоне при этих условиях равен $D_a = 10$ см² с⁻¹. Возьмем полную плотность атомов вольфрама в холодной области равной $N_b = 1 \times 10^{16}$ см⁻³. Отметим, что плотность свободных атомов вольфрама при указанной температуре и давлении насыщенного пара равна $6,4 \times 10^{13}$ см⁻³, а плотность свободных атомов вольфрама, находящихся в равновесии с кластерами среднего размера $n = 10^3$, равна

$1,4 \times 10^{14}$ см⁻³. Для кластеров этого размера и лабораторных значений температурного градиента $\nabla T/T \sim 1$ см⁻¹ получим в этом случае $l \sim 0,005$ см.

Этот процесс переноса свободных атомов, находящихся в равновесии с кластерами, ведет к перераспределению последних в пространстве. Если кластеры занимают область размером Δx , т.е. в этой области выполнено условие (2.10), заметный перенос атомов в эту область осуществляется за время τ , которое оценивается как

$$\tau \sim \frac{N_b}{N} \frac{\Delta x^2}{D_a} \frac{T}{\varepsilon_0 \Delta T}, \quad (2.20)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$, так что $\nabla T \approx \Delta T/\Delta x$. Взяв $\Delta x \approx 1$ см, найдем при рассматриваемых условиях $\tau \approx 1$ с. Этот процесс ведет к перераспределению связанных атомов в области, занимаемой кластерами. Таким образом, для данного режима процессов переноса, когда большинство атомов оказываются связанными и они собираются в холодной области плазмы, требуется, чтобы, с одной стороны, давление пара было относительно мало, так что критерий (2.19) был бы выполненным, и, с другой стороны, соединения металлических атомов с атомами галогена не образовывались при этих температурах.

2.4. Стабильность заряженных кластеров

Наряду с испарением большой заряженный кластер может быть разрушен под действием внутренних электрических полей. Эта проблема актуальна для жидких диэлектрических частиц, поэтому далее мы рассмотрим неустойчивость жидких кластеров, обусловленную взаимодействием их зарядов. Считаем кластер подобным жидкой заряженной частице, тогда его разрушение определяется неустойчивостями Рэлея для жидкой заряженной капли [38]. При неустойчивости Рэлея поверхностная энергия кластера $4\pi r^2 \gamma$ конкурирует с энергией кулоновского взаимодействия зарядов в кластере $Z^2 e^2 / (2r)$. Здесь r — радиус кластера, Z — его заряд, выраженный в электронных зарядах e , γ — коэффициент поверхностного натяжения. При этом мы считаем, что заряды распределены равномерно по поверхности кластера.

Неустойчивость Рэлея ведет к делению кластера на два одинаковых кластера при больших деформациях или к распаду кластера в результате малых колебаний его формы. Далее мы ограничимся малыми деформациями кластера, и порог этой неустойчивости следующий [38]:

$$Z^2 e^2 = 16\pi \gamma r^3. \quad (2.21)$$

Критерий (2.21) отвечает равномерному распределению зарядов по поверхности кластера и равному нулю коэффициенту Пуассона, а это означает, что напряжение в одном направлении не вызывает деформаций в другом направлении. Кластеры, удовлетворяющие этому критерию, могут оказаться нестабильными относительно больших деформаций, т.е. такие кластеры могут находиться в метастабильном состоянии.

Рассмотрим кластеры с короткодействующим взаимодействием атомов, когда энергия связи кластера определяется, в основном, взаимодействием между ближайшими соседями. Тогда твердый кластер имеет структуру плотной упаковки, и внутренний атом окружен 12-ю

Таблица 4. Параметры кластеров инертных газов

Газ	$r_w, \text{Å}$	$A, \text{мэВ}$	n_{cr}/Z^2
Ne	1,74	15,3	135
Ar	2,08	53	33
Kr	2,15	73	23
Xe	2,40	97	15

ближайшими соседями. Для радиуса кластера имеем $r = r_w n^{1/3}$, где $r_w = [3m/(4\pi\rho)]^{1/3}$ — радиус Вигнера–Зейтса, m — масса атома, ρ — плотность макроскопической системы атомов, n — число атомов кластера; поверхностная энергия кластера равна $4\pi r^2 \gamma = An^{2/3}$, где A — удельная поверхностная энергия кластера (см. табл. 1). Эти параметры для кластеров инертных газов [15] приведены в табл. 4. На основе этих параметров критерий (3.36) принимает вид

$$n_{cr}(Z) = \frac{Z^2 e^2}{4Ar_w}. \quad (2.22)$$

Здесь $n_{cr}(Z)$ — критический размер кластера, начиная с которого кластер с зарядом Z стабилен по отношению к малым деформациям. Значения параметра n_{cr}/Z^2 даны в табл. 4. Отметим возможность разных версий неустойчивости Рэлея, которые зависят от характера неустойчивости, характера распределения заряда в кластере, коэффициента Пуассона, поляризуемости кластера. Представим формулу (2.22) в виде

$$n_{cr}(Z) = C \frac{Z^2 e^2}{4Ar_w}. \quad (2.23)$$

Потребуем, чтобы эта формула описывала эксперимент. Тогда согласно измеренным значениям величины n_{cr} для криптона и ксенона [39–43] с $Z = 2–4$, для которых критические размеры надежно измерены, получим $C = 0,8 \pm 0,1$. Используя это значение коэффициента C , можно найти критический размер кластера, имеющего заданный заряд. В результате статистической обработки данных, которые следуют из формулы (2.23) с $C = 0,8$ и данных табл. 1, получим

$$\frac{n_{cr}(Z)}{Z^2} = 0,5 \pm 0,1. \quad (2.24)$$

Как следует из формулы (2.24), проблема электрической устойчивости металлических кластеров не является столь острой, как в случае кластеров инертного газа. Действительно, в случае инертных газов энергия на одну связь относительно мала, что ведет к разрушению кластеров инертного газа при относительно слабых внутренних электрических полях. Для металлических кластеров, и тем более для кластеров жаропрочных металлов, где энергия на одну связь относительно большая, этот эффект несуществен.

3. Зарядка кластеров и малых частиц в плазме

3.1. Зарядка с участием электронов и ионов плазмы за счет процессов переноса

Находящиеся в ионизованном газе малые частицы или кластеры приобретают заряд в результате прилипания к

ним электронов, а также положительных или отрицательных ионов. Поведение заряженных малых частиц отличается от поведения нейтральных частиц. В частности, аэрозоли, т.е. малые частицы в атмосфере, обычно заряжены, так что их падение в атмосфере под действием сил тяжести создает электрический заряд Земли и электрические поля в атмосфере. Тем самым малые частицы воды в атмосфере определяют характер электрических явлений в атмосфере вблизи поверхности Земли.

При высоких температурах малые частицы могут испускать электроны, однако при низких температурах их заряд определяется прилипанием электронов и ионов. Этот процесс ведет к образованию химических связей для заряженных атомных частиц на поверхности малой частицы и может происходить через промежуточные стадии. Например, диссоциативное прилипание электронов к диэлектрическим частицам может протекать через образование свободных отрицательных ионов. Затем эти отрицательные ионы прилипают к поверхности после столкновений с газовыми атомами или молекулами. Если далее положительные ионы прилипают к поверхности, они рекомбинируют на ней с отрицательными зарядами. Характер рекомбинации зависит от типа материала частицы. В случае металлической частицы электроны могут перемещаться по всему объему частицы, так что прилипание положительного или отрицательного иона к частице уменьшает или увеличивает ее заряд на единицу. При столкновении с отрицательным ионом его слабосвязанный электрон переходит к малой частице в результате их контакта. Таким образом, изменение зарядового состояния малой металлической частицы в столкновениях с отрицательными и положительными ионами происходит за счет их взаимодействия с электронной подсистемой частицы.

В случае диэлектрической малой частицы прилипание ионов к ее поверхности отвечает образованию связей ионов в определенных точках поверхности, которые мы будем называть активными центрами. При этом связанные состояния положительных и отрицательных ионов могут существовать на поверхности малой частицы независимо. Диффузия связанных ионов по поверхности частицы ведет к их рекомбинации. Таким образом, хотя рекомбинация положительных и отрицательных зарядов на поверхностях металлической и диэлектрической частиц имеет разную природу, эти процессы идентичны с точки зрения потоков ионов на поверхность частицы, поскольку в конечном счете противоположные заряды рекомбинируют. Поэтому далее мы не будем различать рекомбинацию зарядов на поверхности металлической и диэлектрической малых частиц.

Рассмотрим сначала зарядку сферической частицы, когда ее радиус r превышает длину свободного пробега атомов λ в газе:

$$r \gg \lambda. \quad (3.1)$$

При этом условии зарядка малой частицы в результате прилипания к ней электронов или ионов тормозится их движением к частице. Ниже мы определим ток ионов плазмы по направлению к частице, когда движение ионов формируется их диффузией в газе и дрейфом под действием электрического поля заряженной частицы с граничными условиями, согласно которым плотность ионов равна нулю на поверхности частицы и стремится к равновесному значению в плазме вдали от частицы. В

случае частицы заряда Z мы получим для тока положительных ионов I по направлению к частице на расстоянии R от нее

$$I = 4\pi R^2 \left(-D_+ \frac{dN}{dR} + K_+ EN \right) e.$$

Первый член в скобках соответствует диффузионному, второй — дрейфовому движению иона, N — текущая плотность ионов, D_+ , K_+ — коэффициент диффузии и подвижность иона соответственно, e — заряд иона, который обычно равен заряду электрона, $E = Ze/R^2$ — напряженность электрического поля, создаваемого частицей. Используя соотношение Эйнштейна $D_+ = eK_+/T$, где T — температура газа, запишем для тока положительных ионов на поверхность частицы

$$I = -4\pi R^2 D_+ e \left(\frac{dN}{dR} - \frac{Ze^2 N}{TR^2} \right).$$

Это соотношение может быть использовано как уравнение для плотности ионов. Поскольку ионы не рекомбинируют в пространстве, находим, что ток ионов не зависит от R . Решая полученное уравнение с граничным условием $N(r) = 0$, имеем

$$\begin{aligned} N(R) &= \frac{I}{4\pi D_+ e} \int_r^R \frac{dR'}{(R')^2} \exp\left(\frac{Ze^2}{TR'} - \frac{Ze^2}{TR}\right) = \\ &= \frac{IT}{4\pi D_+ Ze^3} \left[\exp\left(\frac{Ze^2}{Tr} - \frac{Ze^2}{TR}\right) - 1 \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что при больших R плотность ионов стремится к своему равновесному значению в плазме N_+ вдали от частицы, получим следующее выражение для тока ионов [45]:

$$I_+ = \frac{4\pi D_+ N_+ Ze^3}{T \{ \exp[Ze^2/(Tr)] - 1 \}}. \quad (3.2)$$

Эта формула называется формулой Фукса и может быть обобщена на другие геометрические формы частицы. Тогда ток ионов к поверхности частицы равен

$$I_+ = \frac{4\pi D_+ N_+ Ze^3}{T \{ \exp[Ze^2/(CT)] - 1 \}},$$

где C — емкость частицы. Для сферической частицы, когда $C = r$, эта формула переходит в (3.2).

Формула (3.2) описывает ток положительных ионов на поверхность положительно заряженной частицы. В случае отрицательных ионов в этой формуле необходимо сделать замену $Z \rightarrow -Z$, а параметры положительного иона заменить параметрами отрицательного иона. Тогда для тока отрицательных ионов получим

$$I_- = \frac{4\pi D_- N_- Ze^3}{T [1 - \exp(-Ze^2/Tr)]}. \quad (3.3)$$

Приравняв токи положительных и отрицательных ионов, найдем равновесный заряд частицы. Для квазинейтральной плазмы $N_+ = N_-$ это дает

$$Z = \frac{rT}{e^2} \ln \frac{D_+}{D_-}. \quad (3.4)$$

Таким образом, частица имеет положительный заряд, если $D_+ > D_-$, т.е. положительные ионы обладают более высокой подвижностью, чем отрицательные. Отметим, что эта формула справедлива при условии

$$r \gg \frac{e^2}{T}, \quad (3.5)$$

когда $Z \gg 1$. В этом случае захват одного иона не изменяет заметно потенциал частицы. Таким образом, заряд частицы создает определенный потенциал, который выравнивает токи положительных и отрицательных ионов. Полученные формулы справедливы при условии (3.1). При комнатной температуре условие (3.5) имеет вид $r > 0,06$ мкм, и для атмосферного воздуха $\lambda = 0,1$ мкм.

Формулы (3.2) и (3.3) для токов ионов на поглощающую сферу могут быть использованы в пределе $Z \rightarrow 0$ для нахождения потока J нейтральных атомных частиц на поглощающую сферу:

$$J = \frac{I_+}{e} = 4\pi D_+ N_+ r. \quad (3.6)$$

Это формула Смолуховского. В другом пределе, $Ze^2/(rT) \gg 1$, формула (3.3) преобразуется в формулу Ланжевена [46]

$$I_- = \frac{4\pi Ze^3 D_- N_-}{T} = 4\pi Ze^2 K_- N_-. \quad (3.7)$$

Отметим, что введением переменной $x = |Z|e^2/(rT)$ формулы (3.2) и (3.3) могут быть приведены к виду

$$I = \begin{cases} \frac{I_0 x}{\exp(x) - 1}, & Ze^2 > 0, \\ \frac{I_0 x}{1 - \exp(-x)}, & Ze^2 < 0, \end{cases} \quad \lambda \ll r. \quad (3.8)$$

Здесь I_0 дается формулой Смолуховского (3.6), которая отвечает прилипанию атомов к нейтральной частице: $I_0/e = 4\pi D N r$, где N — плотность атомов и D — коэффициент диффузии атомов в газе. В частности, в предельном случае $x \gg 1$ она преобразуется в формулу Ланжевена

$$I = 4\pi K N_0 Ze^2,$$

где $K = eD/T$ — подвижность ионов в газе, N_0 — средняя плотность ионов.

В формулы (3.2) и (3.3) для тока положительных и отрицательных ионов входит температура ионов, которая вводится в них из соотношения Эйнштейна. Формула (3.3) может быть использована и для тока электронов на поверхность частицы, когда функция распределения электронов отлична от максвелловской. Тогда в качестве эффективной температуры электронов T_e следует использовать величину $T_e = eD_e/K_e$, где K_e , D_e — подвижность и коэффициент диффузии электронов в газе. В частности, это справедливо для частицы, находящейся в тлеющем разряде, где функция распределения электронов по энергиям отличается от максвелловской. Заряд частицы в этом случае равен

$$Z = r \frac{D_e}{eK_e} \ln \frac{K_e}{K_+}. \quad (3.9)$$

Для более общей формы частицы ее заряд составляет

$$Z = C \frac{D_c}{eK_c} \ln \frac{K_c}{K_+},$$

где C — емкость частицы, которая равна ее радиусу в случае сферической частицы. В равновесной плазме, где максвелловские функции распределения электронов и ионов характеризуются одинаковыми температурами, эта формула переходит в (3.4).

Благодаря заряду частица приобретает электрический потенциал относительно плазмы, в которой она находится, и этот потенциал равен

$$\varphi_0 = \frac{Ze}{C} = \frac{T}{e} \ln \frac{D_-}{D_+}.$$

Как видно, потенциальная энергия $e\varphi_0$, которой обладает ион на поверхности частицы, оказывается порядка тепловой энергии T . Это следует из природы процесса, обусловленного равенством токов положительных и отрицательных ионов на поверхность частицы.

Если выполняется обратный по отношению к (3.1) критерий, заряд частицы создается отдельными столкновениями ионов и электронов плазмы с заряженной частицей. Для простоты мы примем, что каждый контакт электрона или иона с частицей ведет к передаче их заряда. Кроме того, радиус частицы достаточно велик, так что столкновения носят классический характер. Это позволяет выразить токи ионов и электронов на поверхность частицы через классические сечения их прилипания к частице.

Поскольку расстояние наибольшего сближения классических частиц r_0 связано с прицельным параметром столкновения ρ соотношением [47]

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} = \frac{Ze^2}{r_0\varepsilon},$$

где ε — энергия столкновения в системе центра инерций, при рассматриваемых условиях сечение столкновения иона с частицей, приводящее к их контакту, составляет

$$\sigma = \pi r^2 \left(1 - \frac{Ze^2}{r_0\varepsilon} \right).$$

Если $Z > 0$, т.е. ион и частица имеют одинаковый знак заряда, необходимо учесть, что при $\varepsilon \leq Ze^2/r_0$ сечение равно нулю, поскольку потенциал отталкивания иона на поверхности частицы превышает их кинетическую энергию. Отсюда получим для константы скорости столкновения иона и частицы, когда ион достигает поверхности частицы, после усреднения по максвелловской функции распределения ионов

$$k = \langle v\sigma \rangle = k_0 \exp\left(-\frac{|Z|e^2}{rT}\right),$$

где r — радиус частицы, $k_0 = \pi r^2 \sqrt{8T/(\pi m)}$. В случае притяжения иона частицей усредненная константа скорости рассматриваемого столкновения равна

$$k = k_0 \left(1 + \frac{|Z|e^2}{rT} \right).$$

Вводя безразмерный параметр $x = |Z|e^2/(rT)$, а также вероятность ξ того, что ион передает частице заряд в результате их контакта, мы объединяем эти формулы

для скорости прилипания частиц и получаем [48]

$$J = \xi k_0 N_i \begin{cases} 1 + x, & Ze^2 < 0, \\ \exp(-x), & Ze^2 > 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Эта формула справедлива в пределе $\lambda \gg r$.

Рассмотрим зарядку частицы в равновесной плазме с одинаковыми температурами электронов и ионов, как это имеет место в плазме послесвечения. В этом режиме плотность тока прилипающих электронов равна

$$j_{at} = N_e \sqrt{\frac{T}{2\pi m_e}} \exp\left(-\frac{|Z|e^2}{rT}\right), \quad (3.11a)$$

где m_e — масса электрона, Z — заряд частицы, выраженный в электронных зарядах, r — радиус частицы, и мы считаем, что каждый контакт электрона с поверхностью частицы ведет к его прилипанию. Полагая критерий

$$\frac{|Z|e^2}{rT} \gg 1$$

выполненным, имеем для плотности тока ионов j_+ на поверхность частицы

$$j_+ = \sqrt{\frac{T}{2\pi M}} N_i \frac{|Z|e^2}{rT}, \quad (3.11б)$$

где M — масса иона, N_i — плотность положительных ионов, $N_i = N_e$ для квазинейтральной плазмы. Приравняв плотности токов, получаем для рассматриваемого режима зарядки частицы

$$x = \ln\left(\frac{1}{x} \sqrt{\frac{M}{m_e}}\right), \quad |Z| = x \frac{r_w n^{1/3} T}{e^2}, \quad (3.12)$$

где r_w — радиус Вигнера–Зейтса. Таблица 5 содержит решения этого уравнения для инертного буферного газа и их атомных ионов, а также для азота как буферного газа, когда ионы N_2^+ присутствуют в плазме. В таблице 6 дан приведенный равновесный заряд металлических частиц $Z/n^{1/3}$ в аргоновой плазме с ионами Ar^+ при температуре $T = 1000$ К.

Таблица 5. Решения уравнения (3.12)

Буферный газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N_2
x	3,26	3,90	4,17	4,47	4,65	4,03

Можно объединить полученные результаты при выполнении критерия (3.1) или при справедливости обратного соотношения. Для этой цели рассмотрим сначала случай $\lambda \gg r$ с общим граничным условием на поверхности частицы $N(r) = N_1 \neq 0$. Используя выражение (3.10) для тока вблизи поверхности частицы, найдем плотность ионов в промежуточной области, где эта величина изменяется от N_1 вблизи поверхности частицы до N_i вдали от частицы. Повторив выкладки, сделанные при выводе формулы (3.2), получим

$$\begin{aligned} N(R) - N_1 &= \frac{I}{4\pi e D_i} \int_r^R \frac{dR'}{(R')^2} \exp\left(\frac{Ze^2}{TR'} - \frac{Ze^2}{TR}\right) = \\ &= \frac{IT}{4\pi D_i Z e^3} \left[\exp\left(\frac{Ze^2}{Tr} - \frac{Ze^2}{TR}\right) - 1 \right]. \end{aligned}$$

С учетом второго граничного условия $N(\infty) = N_i$, для тока ионов имеем

$$I = \frac{4\pi D_i(N_i - N_1)Ze^3}{T[\exp(Ze^2/Tr) - 1]}.$$

Используя граничное условие $N = N_1$ на поверхности частицы, запишем следующее выражение для тока ионов:

$$I = \left(\frac{1}{I_>} + \frac{1}{I_<} \right)^{-1}, \quad (3.13)$$

где ионный ток $I_>$ относится к случаю $\lambda \gg r$ и дается формулой (3.8), а ионный ток $I_<$ отвечает противоположному соотношению между длиной свободного пробега ионов в газе и радиусом частицы, т.е. $I_< = eJ$, где J определяется формулой (3.10). Формула (3.13) переходит в формулу (3.8) в пределе $I_> \gg I$ и в формулу (3.10) для обратного соотношения между этими токами. Следовательно, формула (3.13) справедлива при любом соотношении между параметрами проблемы. Заметим, что отношение токов оценивается как

$$\frac{I_<} {I_>} \sim \frac{\xi r}{\lambda}.$$

Полученные выражения для токов ионов и электронов на поверхность частицы позволяют определить скорость установления зарядового равновесия частицы. Найдем ее для плазмы, содержащей ионы с близкими коэффициентами диффузии D_+ , D_- , так что $\Delta D = |D_+ - D_-| \ll D$. Введя средний коэффициент диффузии ионов $D = (D_+ + D_-)/2$, получим на основе формулы (3.9) для равновесного заряда частицы

$$Z_0 = \frac{rT \Delta D}{e^2 D}.$$

Уравнение зарядки частицы имеет вид

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{I_- - I_+}{e},$$

где Z — текущий заряд частицы. На основе формул (3.2) и (3.3) для токов зарядки при начальном условии $Z(0) = 0$ имеем

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{4\pi N_0 e^2 Z}{T} \left[D_- - D_+ \exp\left(\frac{Ze^2}{Tr}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{Ze^2}{Tr}\right) - 1 \right]^{-1},$$

где N_0 — средняя плотность ионов плазмы. Поскольку $Z_0 e^2 / (Tr) = \Delta D / D \ll 1$ и $Z \leq Z_0$ в процессе зарядки частицы, можно разложить правую часть уравнения по малому параметру $Ze^2 / (Tr)$. Тогда уравнение зарядки частицы принимает вид

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{Z_0 - Z}{\tau},$$

где

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi N_0 e^2 D}{T} = 2\pi \Sigma. \quad (3.14)$$

Здесь $\Sigma = N_0 e (K_+ + K_-) = 2N_0 e^2 D / T$ — коэффициент проводимости плазмы.

Решение полученного уравнения при начальном условии $Z(0) = 0$ записывается как

$$Z = Z_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right].$$

Видно, что характерное время установления равновесного заряда не зависит от радиуса частицы.

Хотя тема данного обзора — кластерная плазма, результаты для зарядки частицы в равной степени относятся к другим видам плазмы, содержащей частицы или кластеры, в частности к пылевой и аэрозольной плазме. Например, отсюда можно определить подвижность K большой частицы, находящейся в атмосферном воздухе. Согласно соотношению Эйнштейна она связана с коэффициентом диффузии D :

$$K = \frac{ZeD}{T}.$$

При выполнении критерия (3.1) заряд частицы (3.9) пропорционален ее радиусу r , и $D \sim 1/r$. Отсюда следует, что подвижность большой частицы не зависит от ее размера. Выбрав отношение коэффициентов диффузии ионов в атмосферном воздухе при средней влажности $D_+/D_- \approx 0,8$, получим в этом пределе $K = 1,8 \times 10^{-5} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ при условии $r \gg \lambda$.

Рассматриваемая проблема содержит три параметра с размерностью длины, r , e^2/T , λ . Отсюда следует шесть разных режимов зарядки частицы в зависимости от соотношения между этими параметрами. Коротко, зарядка частицы в результате прилипания к ней ионов и электронов может иметь следующий характер. В случае $r \gg \lambda$ зарядка частицы лимитируется движением ионов в газе и определяется их диффузией и дрейфом. Заряд частицы может быть большим при $r \gg e^2/T$, и частица может иметь только единичный заряд, если $r \ll e^2/T$. В предельном случае $r \ll \lambda$ зарядка частицы определяется ее столкновениями с ионами и электронами плазмы, и ее заряд может быть большим, если $r \gg e^2/T$. Во всех случаях мы считаем $r \gg a_0$, где a_0 — радиус Бора, так что столкновения с участием частицы носят классический характер.

3.2. Функция распределения частиц по зарядам в плазме

В дополнение к проведенному выше анализу зарядки частицы в плазме далее мы рассмотрим распределение частиц по зарядам. Введем функцию распределения частиц по зарядам f_z , так что $N_p f_z$ — плотность частиц заряда ze , N_p — полная плотность частиц. Условие нормировки имеет вид

$$\sum_z f_z = 1,$$

и кинетическое уравнение для функции распределения записывается как

$$f_z (J_{z,z+1} + J_{z,z-1}) = f_{z-1} J_{z-1,z} + f_{z+1} J_{z+1,z},$$

где J_{ml} — скорость зарядки, т.е. вероятность в единицу времени изменить заряд от me до le в результате прилипания ионов. Это кинетическое уравнение учитывает возможность изменения заряда частицы в ре-

зультате прилипания иона только на единицу, левая часть уравнения — потери частиц заряда ze , правая часть — образование таких частиц.

На основе формул (3.2), (3.3) имеем следующие выражения для скоростей зарядки:

$$J_{z,z+1} = \frac{4\pi D_+ N_0 r z x}{\exp(zx) - 1}, \quad J_{z,z-1} = \frac{4\pi D_- N_0 r z x}{1 - \exp(-zx)},$$

где $x = e^2/rT$, N_0 — плотность ионов каждого знака вдали от частицы. Таким образом, кинетическое уравнение для распределения малых частиц по зарядам принимает вид

$$\frac{[D_+ + D_- \exp(zx)]zx}{\exp(zx) - 1} f_z = \frac{D_+(z-1)x}{\exp[(z-1)x] - 1} f_{z-1} + \frac{D_-(z+1)x}{\exp[(z+1)x] - 1} f_{z+1}. \quad (3.15)$$

В случае $x \gg 1$ средний заряд частицы мал. Тогда из системы уравнений (3.15) следует для вероятности f_2 , если принять $f_3 \ll f_2$,

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{D_+ [\exp(2x) - 1]}{2[D_+ + D_- \exp(2x)] [\exp(x) - 1]} = \frac{D_+}{2D_-} \exp(-x),$$

т.е. вероятности f_z заряда частицы $z \geq 2$ являются экспоненциально малыми. Подобное соотношение относится к $z \leq -2$. Поэтому можно ограничиться нейтральными и однократно заряженными частицами, которые дают основной вклад в полное число частиц. При этом условии из системы уравнений (3.15) имеем

$$\frac{f_1}{f_0} = \frac{D_+ [\exp(x) - 1]}{[D_+ + D_- \exp(x)]x} = \frac{D_+}{D_- x},$$

$$\frac{f_{-1}}{f_0} = \frac{D_- [\exp(x) - 1]}{[D_- + D_+ \exp(x)]x} = \frac{D_-}{D_+ x},$$

и в рассматриваемом предельном случае $f_0 \approx 1$. Средний заряд частиц равен

$$\bar{z} = f_1 - f_{-1} = \frac{D_+^2 - D_-^2}{D_+ D_- x}.$$

В частности, в случае $D_+ - D_- = \Delta D \ll D_+$ эта формула дает $\bar{z} = 2\Delta D/(D_+ x)$.

В случае большого размера частицы $r \gg \lambda$ ее средний заряд велик согласно формуле (3.9). Определим функцию распределения по зарядам для частиц, находящихся в квазинейтральной плазме при условиях $r \gg \lambda$, $r \gg e^2/T$. Считая функцию f_z непрерывной и вводя переменную $y = zx$, имеем условие нормировки функции распределения

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y) dy = x.$$

Кинетическое уравнение (3.15) принимает вид

$$-f(y)[D_+ F(y) + D_- G(y)] + f(y-x)D_+ F(y-x) + f(y+x)D_- G(y+x) = 0,$$

где

$$F(y) = \frac{y}{\exp(y) - 1},$$

$$G(y) = F(-y) = \exp(y)F(y) = \frac{y}{1 - \exp(-y)}.$$

Разложив это уравнение по малому параметру x , получим

$$-D_+ x \frac{d}{dy} [f(y)F(y)] + D_- x \frac{d}{dy} [f(y)F(y) \exp(y)] + D_+ \frac{x^2}{2} \frac{d^2}{dy^2} [f(y)F(y)] + D_- \frac{x^2}{2} \frac{d^2}{dy^2} [f(y)F(y) \exp(y)] = 0.$$

Ограничиваясь линейными членами, имеем

$$\frac{d}{dy} \left[\left(\frac{D_+}{D_-} - \exp(y) \right) f(y)F(y) \right] = 0.$$

Решение этого уравнения

$$f = \frac{C [\exp(y) - 1]}{|D_+/D_- - \exp(y)|}.$$

Отсюда следует, что функция распределения становится бесконечной при

$$z = \frac{1}{x} \ln \frac{D_+}{D_-},$$

что соответствует среднему заряду частицы согласно формуле (3.4).

Учитывая следующие члены разложения по малому параметру, приведем кинетическое уравнение к виду

$$\frac{d}{dy} \left[\left(\frac{D_+}{D_-} - \exp(y) \right) f(y)F(y) \right] - \frac{x}{2} \frac{d^2}{dy^2} \left[\left(\frac{D_+}{D_-} + \exp(y) \right) f(y)F(y) \right] = 0. \quad (3.16)$$

Сначала рассмотрим случай $D_+ = D_-$, когда средний заряд частицы равен нулю и функция распределения симметрична, т.е. $f(y) = f(-y)$. Тогда кинетическое уравнение переписывается как

$$\frac{d}{dy} [y f(y)] + \frac{x}{2} \frac{d^2}{dy^2} \left[\frac{\exp(y) + 1}{\exp(y) - 1} y f(y) \right] = 0.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$y f(y) + \frac{x}{2} \frac{d}{dy} \left[\frac{\exp(y) + 1}{\exp(y) - 1} y f(y) \right] = C_1.$$

Из симметрии функции распределения $f(y) = f(-y)$ следует $C_1 = -C_1 = 0$. Интегрируя уравнение, получим

$$f(y) = \frac{C}{2} \frac{\exp(y) - 1}{\exp(y) + 1} \exp \left[-\frac{2}{x} \left(2 \ln \frac{1 + \exp(y)}{2} - y \right) \right],$$

где константа интегрирования C является константой нормировки функции распределения. Как видно, при

условии $x \ll 1$ основной вклад в нормировку функции распределения дают $y \sim \sqrt{x} \ll 1$. Разлагая полученное выражение по малому параметру y и используя условие нормировки, приводим функцию распределения к виду

$$f(y) = \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} \exp\left(-\frac{y^2}{2x}\right).$$

Отсюда следует, что вероятность заряда ze у частицы при условиях $x \ll 1$ и $zx \ll 1$ равна

$$f_z = \sqrt{\frac{x}{2\pi}} \exp\left(-\frac{zx^2}{2}\right). \quad (3.17)$$

Теперь рассмотрим кинетическое уравнение в общем случае $D_+ \neq D_-$. Введем параметр $y_0 = \ln(D_+/D_-)$ и представим уравнение (3.16) в области $|y - y_0| \ll 1$. В новых переменных уравнение (3.16) принимает вид

$$\frac{d}{dy} [(y - y_0)f(y)] + y \frac{d^2 f}{dy^2} = 0.$$

Нормированное решение этого уравнения

$$f(y) = \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} \exp\left[-\frac{(y - y_0)^2}{2x}\right], \quad |y - y_0| \ll 1, \quad x \ll 1. \quad (3.18)$$

Отметим, что нормировка функции распределения в случае $x \ll 1$ определяется именно областью переменной $|y - y_0| \ll 1$.

Наряду с равновесным зарядовым распределением частиц проведенный анализ позволяет описать эволюцию функции распределения. Рассмотрим ее в простейшем случае $D = D_+ = D_-$, так что кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 4\pi D N_0 r x \left[\frac{\partial(yf)}{\partial y} + x \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right],$$

где N_0 — плотность ионов каждого знака вдали от частицы. Умножая это уравнение на y^2 и интегрируя по dy , получаем

$$\frac{d\bar{y}^2}{dt} = -\frac{2}{\tau} (\bar{y}^2 - x),$$

где характерное время установления равновесной функции распределения частиц по зарядам равно

$$\tau = \frac{T}{4\pi N_0 D e^2}. \quad (3.19)$$

Решение данного уравнения имеет вид

$$\bar{z}^2 = x \left[1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \right].$$

Это уравнение описывает характер установления зарядового равновесия частиц, и τ — характерное время этого процесса.

3.3. Ионизационное равновесие кластеров в плазме

Ранее мы рассмотрели зарядку кластеров или малых частиц в плазме, когда этот процесс определяется прилипанием электронов и ионов плазмы к кластеру или частице. Однако имеются и другие процессы, которые

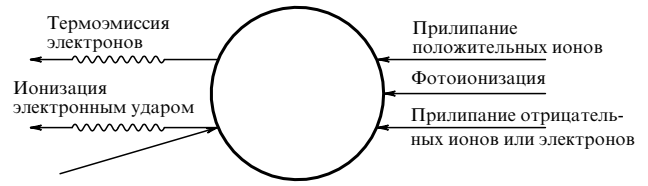


Рис. 5. Процессы зарядки кластера в плазме.

могут влиять на зарядку кластеров (рис. 5). К дополнительным процессам зарядки относится ионизация кластеров электронным ударом, рекомбинация электронов с положительно заряженными кластерами, термоэмиссия электронов с поверхности кластера, и эти процессы существенны при возбуждении кластера и плазмы. Анализируя эти процессы, необходимо учесть их разный характер для металлических и диэлектрических частиц. В случае металлических частиц электроны свободно перемещаются внутри кластера, и их ионизационное равновесие в плазме подобно ионизационному равновесию атомов или молекул. Это равновесие устанавливается в результате ионизации кластера электронным ударом, а также рекомбинации при столкновениях с электронами плазмы. Оно зависит от электронной температуры и следует из равенства потоков прилипающих и освобождающихся электронов. Для больших и горячих металлических кластеров поток освобождающихся электронов определяется процессом термоэмиссии.

Обычно ионизационный потенциал малых металлических частиц ниже потенциала ионизации соответствующих атомов и молекул. Следовательно, ионизация малых частиц происходит при относительно низких электронных температурах, при которых ионизация атомов и молекул отсутствует. Поэтому малые частицы могут вносить вклад в образование свободных электронов в плазме. Характер ионизационного равновесия диэлектрической частицы другой. Каждая частица или кластер имеет поверхностные ловушки для электронов, которые мы называем активными центрами. Электроны захватываются этими центрами, что ведет к образованию отрицательных ионов в определенных точках поверхности. Ионизационное равновесие диэлектрических частиц в плазме отвечает равновесию этих связанных отрицательных ионов и свободных электронов плазмы. Хотя электроны могут перемещаться между соседними активными центрами, этот процесс протекает медленно. Ионизационное равновесие в этом случае следует из разрушения связанных отрицательных ионов на поверхности частицы электронным ударом и захвата свободных электронов активными центрами на поверхности частицы.

Таким образом, имеются различные процессы с участием кластеров и малых частиц в плазме. При высоких температурах ионизация металлических частиц и кластеров следует из столкновений внутренних электронов, что приводит к образованию быстрых внутренних электронов, способных покинуть кластер. Этот процесс соответствует термоэмиссии для макроскопической поверхности. Наряду с этим прилипание электронов плазмы к кластеру устанавливает зарядовое равновесие. В результате металлические частицы или кластеры заряжены положительно при высоких температурах благодаря термоэмиссии электронов. При низких темпе-

ратурах они заряжены отрицательно. Диэлектрические частицы обычно заряжены отрицательно, поскольку их ионизационный потенциал существенно превышает электронное сродство.

Отметим, что ионизационное равновесие относится к случаю малого размера кластера по сравнению с длиной свободного пробега электронов, т.е. при выполнении критерия, обратного (3.1). Кроме того, ионизационные процессы заметны при не очень низких электронной и кластерной температурах, и ионизационное равновесие для заряженных кластеров определяется их столкновениями с электронами:

$$A_n^{+Z+1} + e \leftrightarrow A_n^{+Z}. \quad (3.20)$$

Эти процессы включают взаимодействие металлической частицы с электронами, так что она поглощает или испускает электроны. Для простоты будем считать температуру свободных и связанных электронов одинаковой. Тогда вероятность $P_Z(n)$ заряда Z для кластера, состоящего из n атомов, описывается формулой Саха [2, 49]

$$\frac{P_Z(n)N_e}{P_{Z+1}(n)} = 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{I_Z(n)}{T_e} \right], \quad (3.21)$$

где T_e — температура электронов, m_e — масса электронов, N_e — плотность электронов, $I_Z(n)$ — потенциал ионизации кластера, содержащего n атомов и имеющего заряд Z .

Отметим, что, поскольку плотность внутренних электронов металлических кластеров существенно превышает плотность электронов плазмы, третьей частицей в процессе рекомбинации (3.20) является связанный электрон. Более того, внутренние электроны могут быть ответственны за освобождение первоначально связанных электронов. Тем самым, если температура свободных и плазменных электронов разная, формула Саха справедлива, но освобождение электронов определяется процессами с участием внутренних электронов кластера.

Рассмотрим случай большого кластера, когда

$$r \gg \frac{e^2}{T_e}.$$

Так как равновесие (3.20) между свободными и связанными электронами металлического кластера относится к большому свободному пробегу электронов в плазме по сравнению с радиусом кластера, взаимодействие удаляемого электрона с заряженным кластером должно быть включено в потенциал ионизации кластера. Потенциал ионизации $I_Z(n)$ большого заряженного кластера ($n \gg 1$) отличается от потенциала ионизации нейтрального кластера $I_0(n)$ энергией, которая тратится на удаление электрона с поверхности кластера на бесконечность. Имеем

$$I_Z(n) - I_{Z-1}(n) = \frac{Ze^2}{r}.$$

Отсюда следует

$$I_Z(n) = \frac{Z^2 e^2}{2r} + I_0(n), \quad (3.22)$$

где $I_0(n)$ — потенциал ионизации нейтрального кластера.

Подставляя это соотношение в формулу (3.21), приведем ее к формуле Гаусса в пределе $Z \gg 1$. Получим

$$\frac{P_Z}{P_{Z-1}} = A \exp \left(-\frac{Ze^2}{rT_e} \right), \quad (3.23)$$

где

$$A = \frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{I_0}{T_e} \right).$$

Представим формулу (3.23) в виде

$$\frac{P_Z}{P_0} = A^Z \exp \left(-\frac{Z^2 e^2}{2rT_e} \right).$$

Разложив это выражение вблизи максимума функции $\ln P_Z(n)$, можно привести ее к формуле Гаусса

$$P_Z(n) = P_{\bar{Z}}(n) \exp \left[-\frac{(Z - \bar{Z})^2}{2\Delta^2} \right], \quad (3.24)$$

где средний заряд кластера \bar{Z} и ширина функции распределения Δ даются выражениями

$$\bar{Z} = \frac{rT_e}{e^2} \left\{ \ln \left[\frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{I_0(n)}{T_e} \right\}, \quad \Delta^2 = \frac{rT_e}{e^2}. \quad (3.25)$$

Формула (3.25) справедлива при $\Delta \gg 1$, что выполняется для больших кластеров. Отметим, что согласно этим формулам средний заряд кластера \bar{Z} определяется соотношением $P_{\bar{Z}}(n) = P_{\bar{Z}+1}(n)$.

Потенциал ионизации кластера в пределе $n \rightarrow \infty$ стремится к работе выхода макроскопического металла, так что, считая $I_0(n)$ непрерывной функцией n , получим для больших кластеров

$$I_0(n) = W + \frac{\text{const}}{n^{1/3}}.$$

Для большого металлического кластера константа в этой формуле, выраженная в единицах e^2/r_w , равна 1/2 [50, 51] или 3/8 [52–54] для разных версий теории. Подобное поведение относится к const в выражении для электронного сродства большого металлического кластера, которая равна соответственно $-1/2$ или $-5/8$ для этих случаев. Согласно более детальному теоретическому анализу [55–57] и эксперименту [58–61] эти константы зависят от материала кластера. В частности, рис. 6 дает зависимость от размера алюминиевого кластера его потенциала ионизации и энергии сродства. Ниже мы используем упрощенный способ определения данной константы, считая представленную формулу справедливой даже для атома ($n=1$). Это дает $\text{const} = I_0(1) - W$, где $I_0(1)$ — потенциал ионизации атома, и подобное выражение мы используем для электронного сродства кластера. Тогда на основе формулы (3.25) для среднего заряда положительно заряженного кластера имеем

$$\bar{Z} = \frac{T_e r}{e^2} \left\{ \ln \left[\frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{W}{T_e} - \frac{I_0(1) - W}{T_e n^{1/3}} \right\}. \quad (3.26)$$

Металлический кластер или частица, находящиеся в плазме, могут быть заряжены положительно или отри-

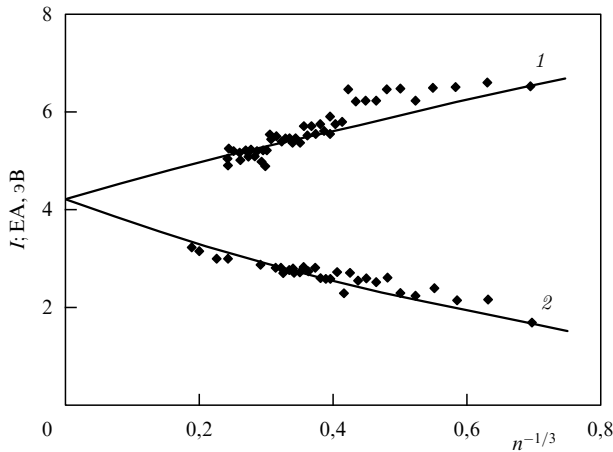


Рис. 6. Зависимость от размера кластера алюминия его потенциала ионизации (1) и электронного сродства (2) согласно экспериментальным (значки) и теоретическим (прямые) данным [61].

цательно в зависимости от соотношения между потоками испускаемых электронов с поверхности кластера и прилипающих к нему электронов плазмы. Введем равновесную плотность электронов, которая соответствует нулевому заряду кластера при заданной температуре. Если плотность электронов превышает эту величину, кластер в среднем заряжен отрицательно и имеет средний положительный заряд в противоположном случае. Обозначим N_+ плотность однократно заряженных положительных кластеров, и N_- — плотность однократно заряженных отрицательных кластеров. Очевидно, знак среднего заряда кластера совпадает со знаком величины $\ln(N_+/N_-)$. Другими словами, если $N_+/N_- > 1$, средний заряд кластера положителен, и в случае $N_+/N_- < 1$ он отрицателен. Используем формулу Саха для нахождения отношения между плотностями положительно заряженных N_+ и нейтральных N_0 кластеров

$$\frac{N_+ N_e}{N_0} = 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{I_0(n)}{T_e} \right],$$

где N_e — плотность электронов, $I_0(n)$ — потенциал ионизации нейтрального кластера, содержащего n атомов. Подобным образом выразим отношение плотностей нейтральных и отрицательно заряженных кластеров через их энергию сродства к электрону.

Используем ранее установленную связь потенциала ионизации кластера с потенциалом ионизации атома $I_0(1)$ и работой выхода соответствующей поверхности W , а также энергии сродства кластера к электрону с энергией сродства атома к электрону EA и работой выхода поверхности. Получим

$$\frac{N_+}{N_-} = \zeta^2 \exp \left(-\frac{\Delta}{T_e n^{1/3}} \right),$$

где

$$\zeta = \frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{W}{T_e} \right), \quad (3.27)$$

$\Delta = I_0(1) + EA - 2W$. В таблице 6 содержатся параметры этой формулы, а также характеристическая температура T_* , при которой $N_+ = N_-$. Тем самым, металлический

Таблица 6. Параметры* заряженных металлических кластеров

Элемент	I , эВ	W , эВ	EA , эВ	Δ , эВ	T_* , 10^3 К	$\bar{Z}/n^{1/3}$
Ti	6,82	3,92	0,08	-0,96	2,51	0,084
V	6,74	4,12	0,52	-0,98	2,63	0,078
Fe	7,90	4,31	0,15	-0,57	2,75	0,074
Co	7,86	4,41	0,66	-0,30	2,82	0,073
Ni	7,64	4,50	1,16	-0,20	2,87	0,072
Zr	6,84	3,9	0,43	-0,53	2,51	0,093
Nb	6,88	3,99	0,89	-0,21	2,57	0,085
Mo	7,10	4,3	0,75	-0,75	2,74	0,081
Rh	7,46	4,75	1,14	-0,90	3,00	0,078
Pd	8,34	4,8	0,56	-0,70	3,04	0,080
Ta	7,89	4,12	0,32	-0,03	2,65	0,085
W	7,98	4,54	0,82	-0,28	2,90	0,081
Re	7,88	5,0	0,2	-1,92	3,12	0,080
Os	8,73	4,7	1,1	0,43	3,01	0,078
Ir	9,05	4,7	1,56	1,21	3,03	0,080
Pt	8,96	5,32	2,13	0,45	3,38	0,081
Au	9,23	4,30	2,31	2,94	2,85	0,083

* I — потенциал ионизации атома, W — работа выхода металла, EA — энергия сродства атома к электрону, $\Delta = I + EA - 2W$, T_* — температура, при которой средний заряд кластера равен нулю, если $n = 1000$ и плотность электронов $N_e = 10^{13}$ см $^{-3}$; \bar{Z} — средний отрицательный заряд кластера при температуре 1000 К и аргона в качестве буферного газа, когда зарядка кластера определяется процессами прилипания к нему электронов и положительных ионов аргона.

кластер имеет положительный заряд при высоких температурах и отрицательный заряд при низких температурах. Для демонстрации этого факта на рис. 7 приведены средний заряд кластеров вольфрама в плазме как функция температуры кластера, а также температуры кла-

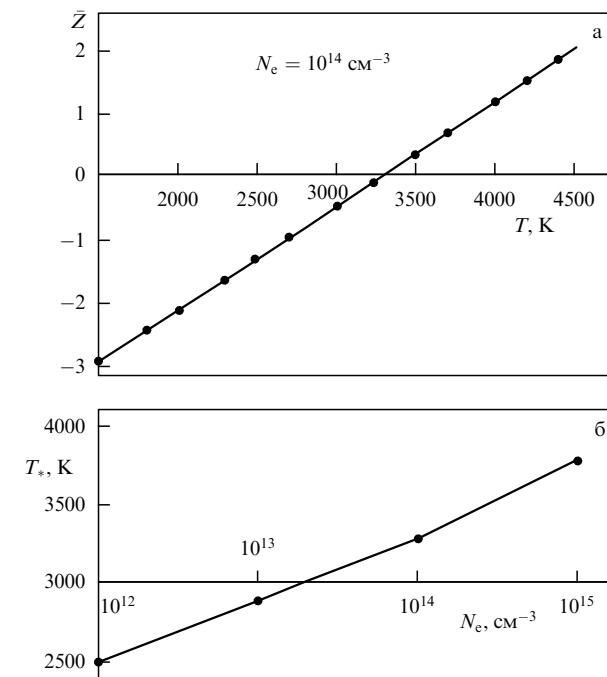


Рис. 7. Зависимость от электронной температуры для среднего заряда кластера вольфрама, содержащего $n = 1000$ атомов, в плазме с плотностью электронов $N_e = 10^{14}$ см $^{-3}$ (а) и зависимость от плотности электронов электронной температуры, при которой заряд кластера равен нулю (б).

стера T_* , при которой он в среднем нейтрален, т.е.

$$\ln \zeta(T_*) = \frac{\Delta}{2T_e n^{1/3}}.$$

Из формулы (3.26) следует зависимость заряда кластера от его размера: $\bar{Z} \sim n^{1/3}$, и коэффициент пропорциональности зависит от температуры. В пределе больших кластеров эту формулу удобно представить в виде

$$\bar{Z} = zn^{1/3}(T_e - T_*), \quad z = \frac{Wr_W}{e^2 T_*}, \quad (3.28)$$

где r_W — радиус Вигнера–Зейтса, T_* — электронная температура, при которой заряд кластера равен нулю. Заметим, что параметр z зависит от плотности электронов через величину T_* .

Плотность электронов N_e в формулах (3.26)–(3.28) использует свободный параметр, не связанный с кластерами. Рассмотрим другой случай, когда эта величина определяется ионизацией кластеров, что имеет место при высокой плотности кластеров. Будем считать, что $T > T_*$ и плотность электронов определяется их термоэмиссией с поверхности кластера. Считая плазму квазинейтральной, имеем $N_e = \bar{Z} N_{cl}$, где \bar{Z} — средний заряд кластера, N_{cl} — плотность кластеров. Баланс скоростей процессов термоэмиссии электронов и прилипания электронов к кластерам, приходящихся на единицу объема, записывается как

$$v_{em} N_{cl} n^{2/3} = N_e N_{cl} k_e n^{2/3},$$

где v_{em} — скорость процесса термоэмиссии электронов, $k_e = (8T_e/\pi m_e)^{1/2} \pi r_W^2$ — приведенная константа скорости столкновения электрона с кластером. Отсюда получаем для среднего заряда кластера

$$\bar{Z} = \frac{v_{em}(T)}{k_e N_{cl}}. \quad (3.29)$$

Как следует из этой формулы, кластеры стремятся стать нейтральными при этом режиме зарядки в пределе низких температур и больших плотностей кластеров.

Определим теперь распределение по заряду для отрицательно заряженных кластеров, если температура внутренних и свободных электронов одинакова. Радиус кластера мал по сравнению с длиной свободного пробега электронов, и кулоновское взаимодействие электрона с зарядом кластера на его поверхности существенно превышает тепловую энергию электрона. Предполагаем одинаковый характер термоэмиссии электронов для заряженных и нейтральных кластеров.

Как и ранее, баланс для скоростей образования и разрушения отрицательно заряженных металлических кластеров имеет вид

$$N_{-Z} N_e \pi r^2 \overline{\left(v - \frac{2Ze^2}{rm_e v} \right)} = N_{-(Z+1)} 4\pi r^2 \frac{em_e T_e^2}{2\pi^2 \hbar^2} \exp\left(-\frac{EA}{T_e}\right),$$

где черта сверху означает усреднение по скоростям электронов. Мы считаем, что отрыв электрона происходит вблизи поверхности кластера и поэтому определяется энергией сродства к электрону EA для нейтрального кластера. Поле кластера ускоряет освобождаю-

щийся электрон и удаляет его от поверхности. Поэтому разница в процессе термоэмиссии электронов для кластеров разных зарядов проявляется вдали от поверхности кластера.

В пределе $Ze^2/r \gg T_e$ данная формула принимает вид

$$\frac{N_{-Z} N_e}{N_{-(Z+1)}} = 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{EA}{T_e}\right) \exp\left(-\frac{Ze^2}{rT_e}\right).$$

Отметим, что Z в этой формуле является положительной величиной. Низкая константа скорости прилипания электронов к отрицательно заряженному кластеру не позволяет кластеру иметь высокий отрицательный заряд в разреженной плазме.

Найдем заряд отрицательно заряженного металлического кластера на основе полученной формулы. Мы определим средний заряд кластера как $-(Z+1/2)$, если $N_{-Z} = N_{-(Z+1)}$. Тогда для среднего отрицательного заряда металлического кластера $-\bar{Z}$ данная формула записывается как

$$\bar{Z} = \frac{1}{2} + \frac{rT_e}{e^2} \ln \frac{1}{\zeta}, \quad (3.30)$$

где величина ζ находится по формуле (3.27). Как видно, большой отрицательный заряд металлического кластера реализуется при высокой электронной температуре, большом размере кластера и низкой плотности электронов, когда $\zeta \ll 1$. Поскольку мы пренебрегли образованием положительных ионов, данная формула отличается от формулы (3.27) при $\zeta \sim 1$.

3.4. Ионизационные процессы с участием металлических кластеров

Ранее мы рассмотрели ионизационное равновесие для металлического кластера или частицы, которое устанавливается в результате ионизации и рекомбинации. Далее мы подробнее остановимся на ионизационных процессах, что позволит исследовать режимы зарядки кластера, когда равновесие нарушается. Сначала определим ток электронов с макроскопической металлической поверхности, используя равновесие этого процесса и процесса прилипания электронов окружающей плазмы к поверхности.

Будем считать, что частицы, содержащие n атомов, находятся в горячем газе и испускают электроны. В пределе больших размеров частиц параметр $Ze^2/(rT_e)$ становится малым. Переходя в формулах (3.25), (3.26) к пределу $Z \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$, получаем

$$N_e = 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{I_0(n)}{T_e}\right]$$

для равновесной плотности свободных электронов вблизи поверхности частицы. Примем одинаковыми электронную температуру T_e и температуру частицы T , т.е. считаем одинаковыми температуру свободных и связанных электронов. Из равенства токов прилипающих и испускаемых электронов получим для плотности тока, испускаемого большой металлической поверхностью,

$$i = e N_e \sqrt{\frac{T_e}{2\pi m_e}} = \frac{em_e T_e^2}{2\pi^2 \hbar^2} \exp\left(-\frac{W}{T_e}\right), \quad (3.31)$$

где $N_e \sqrt{T_e / (2\pi m_e)}$ — поток прилипающих электронов, если контакт электрона с поверхностью ведет к его прилипанию. Далее, мы заменили в этой формуле потенциал ионизации большой металлической частицы работой выхода W соответствующей металлической поверхности. Эта формула называется формулой Ричардсона–Дэшмана и описывает термоэмиссионный ток электронов с горячей металлической поверхности.

Удобно переписать эту формулу в виде

$$i = A_R T_e^2 \exp\left(-\frac{W}{T_e}\right), \quad A_R = \frac{em_e}{2\pi^2 \hbar^2}. \quad (3.32)$$

Параметр Ричардсона A_R согласно формуле (3.32) равен $120 \text{ А (см}^2 \text{ К}^2)^{-1}$. Таблица 7 содержит значения этого параметра для реальных металлов.

Таблица 7. Параметры электронной термоэмиссии металлов [21, 62] (i_b — плотность тока электронов при температуре кипения T_b металлов)

Металл	$A_R, \text{ А (см}^2 \text{ К}^2)^{-1}$	$W, \text{ эВ}$	$T_b, \text{ К}$	$i_b, \text{ А см}^{-2}$
Ba	60	2,49	1910	600
Cs	160	1,81	958	0,045
Cu	60	4,4	2868	4,6
Mo	51	4,3	5070	$8,8 \times 10^4$
Nb	57	4,0	5170	$2,1 \times 10^5$
Pd	60	4,8	3830	240
Re	720	5,0	5870	$2,3 \times 10^6$
Ta	55	4,1	5670	$3,3 \times 10^5$
Th	70	3,3	4470	$2,2 \times 10^5$
Ti	60	3,9	3280	750
W	75	4,5	5740	$2,8 \times 10^5$
Y	100	3,3	3478	$3,5 \times 10^3$
Zr	330	3,9	4650	$2,4 \times 10^5$

Для понимания природы термоэмиссии электронов определим параметры этого процесса на основании свойств плазмы металла внутри частицы. Рассматриваем эту плазму как вырожденный электронный газ, так что распределение электронов по импульсам соответствует формуле Ферми–Дирака

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{2d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) \right]^{-1}.$$

Здесь $\mathbf{p} = m_e \mathbf{v}$ — импульс электрона, \mathbf{v} — скорость электрона, $\varepsilon = p^2 / (2m_e)$ — кинетическая энергия электрона, $\mu = \varepsilon_F$ — химический потенциал или энергия Ферми для данного распределения. Электрон освобождается, если его кинетическая энергия в направлении к поверхности превышает величину $\varepsilon_F + W$, где W — работа выхода металла. Отсюда поток освобожденных электронов, удаляемых от поверхности, равен $\int v_x f(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$, где интеграл берется по скоростям электронов $m_e v_x^2 / 2 \geq \varepsilon_F + W$, и v_x — компонента электронной скорости в перпендикулярном к поверхности направлении.

Заметим, что в силу $W \gg T$ можно пренебречь единицей в знаменателе формулы Ферми–Дирака, так что она совпадает с формулой Больцмана. Тогда плотность электронов в диапазоне импульсов от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ и в области энергий $\varepsilon - \mu \gg T$ равна

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{2d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right).$$

В цилиндрических координатах $d\mathbf{p} = 2\pi p_\rho dp_\rho dp_x$ и $\varepsilon = p_x^2 / (2m_e) + p_\rho^2 / (2m_e)$, тогда для потока освобожденных электронов имеем

$$j = 2\pi m_e T \int \frac{m_e v_x dv_x}{4\pi^3} \exp\left(-\frac{m_e v_x^2}{2T} + \frac{\mu}{T}\right) = \frac{m_e T^2}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{W}{T}\right).$$

Поскольку плотность электронного тока равна $i = ej$, находим, что данная формула совпадает с (3.32). Таким образом, мы получили одинаковые выражения для плотности тока термоэмиссии электронов, используя равновесие металлической поверхности с окружающей плазмой, а также на основе скорости испарения связанных электронов металла, для которых использована модель вырожденного электронного газа. Отметим, что спектр испускаемых электронов характеризуется зависимостью $\sim \exp(-\varepsilon/T)$, как это следует из полученных формул. В действительности наряду с такой зависимостью обычно наблюдается резонансный хвост [63, 64], который определяется электронной структурой кластера. Резонансная структура спектра, связанная с положениями электронных уровней кластера, еще более существенна для электронного спектра фотоабсорбции [65–69].

Выясним роль внутренних и свободных электронов при ионизации кластера. Освобождение электронов обусловлено двумя процессами — термоэмиссией электронов с поверхности кластера и ионизацией кластера электронами плазмы. Наша задача — найти вклад этих процессов в установление равновесного заряда кластера. Если температура металлического кластера не совпадает с электронной температурой плазмы, ток электронов термоэмиссии определяется температурой кластера, а скорость ионизации кластера при соударении с электронами плазмы — электронной температурой плазмы. Далее мы оценим роль последнего процесса в ионизации металлического кластера.

Используем простую модель для взаимодействия электронов с металлической поверхностью, согласно которой эффективный потенциал взаимодействия электрона с металлической поверхностью имеет форму прямоугольной ямы на ее границе с глубиной W , равной работе выхода металла. Для столкновения электронов плазмы с внутренними электронами металла мы используем модель Томсона, в рамках которой энергия внутреннего электрона равна нулю при столкновении с налетающим электроном и он не взаимодействует с другими электронами во время соударения с налетающим. Энергия налетающего электрона $\varepsilon \sim T_e \ll W$, где T_e — температура электронов плазмы. Проникая в область металла, налетающий электрон приобретает энергию $\varepsilon + W$. Сечение соударения, в результате которого налетающий электрон передаст внутреннему электрону энергию от $\Delta\varepsilon$ до $\Delta\varepsilon + d\Delta\varepsilon$, дается формулой Резерфорда

$$d\sigma = \frac{\pi e^4}{\varepsilon + W} \frac{d\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon^2}.$$

Захват налетающего электрона имеет место в случае, если он передает внутреннему электрону энергию, превышающую ε , но не превышающую W , так что оба

сталкивающихся электрона оказываются запертыми в яме. Константа скорости этого процесса равна

$$k_{\text{cap}} = \int f(\varepsilon) d\varepsilon \int_{\varepsilon}^W d\sigma.$$

Здесь $f(\varepsilon)$ — максвелловская функция распределения электронов плазмы, которая нормирована на единицу. Вводя переменную $x = \varepsilon/T_e$, имеем

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi^{-1/2} x^{1/2} \exp(-x) dx.$$

Отсюда получим

$$k_{\text{cap}} = \frac{\pi e^4}{WT_e} \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}}$$

для эффективной константы скорости захвата электрона плазмы в результате его столкновения с внутренним электроном поверхности при условии $T_e \ll W$.

Сравним эту константу скорости с константой ионизации внутреннего электрона при столкновении с плазменными электронами, которая в соответствии с моделью Томсона определяется формулой

$$\begin{aligned} k_{\text{ion}} &= \int_W^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon \int_W^\varepsilon d\sigma = \frac{\pi e^4}{W^2} \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \exp\left(-\frac{W}{T_e}\right) = \\ &= k_{\text{cap}} \frac{T_e}{W} \exp\left(-\frac{W}{T_e}\right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Отметим, что освобождение внутреннего электрона происходит, если передаваемая внутреннему электрону энергия превышает W , но не превышает энергию налетающего электрона ε , так что оба сталкивающихся электрона покидают потенциальную яму. Далее, поскольку температура кластера относительно мала, тепловое движение внутренних электронов не влияет принципиально на характер процесса.

Константа скорости ионизации мала по сравнению с константой скорости захвата, поскольку $W \gg T_e$. Равновесный заряд кластера следует из равенства тока термоэмиссии электронов и тока захвата плазменных электронов. Поскольку скорость захвата электронов плазмы велика по сравнению со скоростью ионизации кластера плазменными электронами, последний процесс оказывается слабым по сравнению с процессом термоэмиссии электронов, и поэтому он не вносит вклада в установление равновесного заряда металлического кластера.

Проанализируем характер рекомбинации свободных электронов с малой металлической частицей. Ранее мы убедились, что в случае, когда радиус частицы r велик по сравнению с длиной свободного пробега λ ионов и электронов, процесс зарядки устанавливается в результате столкновений ионов и электронов с атомами газа. Это происходит на больших по сравнению с λ расстояниях от частицы, так что характер взаимодействия электронов и ионов с поверхностью частицы не влияет на процесс ее зарядки. Поэтому заряд частицы определяется только параметрами плазмы, и характер процесса одинаков для металлических и диэлектрических частиц.

В случае $\lambda \gg r$ характер зарядки частицы обусловлен процессами на ее поверхности, которые происходят поразному для металлических и диэлектрических частиц. При высоких температурах металлические частицы

имеют положительный заряд благодаря процессу термоэмиссии электронов и положительные ионы окружающей плазмы не влияют на характер зарядки частицы. При низких температурах процесс зарядки металлической частицы определяется прилипанием электронов и ионов к поверхности частицы, так что процесс зарядки одинаков для металлических и диэлектрических частиц.

Рассматривая зарядовое равновесие для металлических частиц малого размера, мы считали процессы прилипания к ним электронов и испарения электронов с их поверхности такими же, как и для нейтральных частиц. Теперь мы найдем поправку к заряду частицы за счет различия этих процессов. В условиях равновесия (3.20) имеем следующий баланс для скоростей процессов образования и разрушения частиц данного заряда:

$$N_{Z+1} N_e k_{\text{at}} = N_Z 4\pi r^2 i.$$

Здесь N_Z — плотность металлических частиц заряда Z , r — радиус частицы, k_{at} — константа скорости прилипания электрона к частице заряда $Z+1$, i — плотность тока термоэмиссии. По определению имеем

$$\frac{N_Z}{N_{Z+1}} = \frac{P_Z}{P_{Z+1}},$$

где P_Z — вероятность для частицы иметь заряд Z .

Сначала рассмотрим зарядовое равновесие для нейтральной частицы, когда константа скорости прилипания электрона определяется формулой (2.2). Используя формулу (3.32) для плотности термоэмиссионного тока и заменяя в ней работу выхода металла W потенциалом ионизации кластера I , из уравнения баланса получаем

$$\frac{N_{Z+1} N_e}{N_Z} = 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right). \quad (3.34)$$

Это формула Саха (3.21) для зарядового распределения частиц.

Теперь учтем заряд частицы в процессе прилипания электрона. Принимая во внимание кулоновское взаимодействие электрона и частицы, которая моделируется жидкой сферической каплей, для константы скорости этого процесса имеем

$$k_{\text{at}} = \pi r^2 \left(v + \frac{2Ze^2}{rm_e v} \right).$$

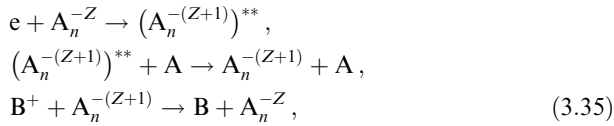
Здесь черта сверху означает усреднение по скоростям электронов, v — скорость электрона. Усредняя с максвелловской функцией распределения по электронным скоростям, из равенства скоростей процессов зарядки получим

$$\frac{N_{Z+1} N_e}{N_Z} = \left(1 + \frac{Ze^2}{rT_e} \right)^{-1} 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right).$$

Как видно, эта формула совпадает с формулой Саха в пределе $Ze^2/r \ll T_e$. Нарушение этого критерия ведет к уменьшению заряда частицы, поскольку сечение прилипания электрона к положительно заряженной частице увеличивается. Здесь использовано предположение об одинаковом характере термоэмиссии для заряженной и нейтральной металлических частиц.

3.5. Зарядка диэлектрических частиц в плазме

Ранее мы указывали на разный характер зарядки металлической и диэлектрической частиц в случае, когда размер частицы мал по сравнению с длиной свободного пробега электронов и ионов. В случае металлической частицы ионизационное равновесие соответствует схеме (3.20), так что процесс рекомбинации происходит с участием свободного и связанного электронов. В случае диэлектрической частицы ионизационное равновесие отвечает схеме



так что автораспадное состояние $(A_n^{-(Z+1)})^{**}$ гасится в результате столкновений с окружающими атомами. Поскольку константа скорости парного прилипания электрона к диэлектрической частице существенно превышает константу скорости ее ионизации электронным ударом, эта частица заряжена отрицательно.

В противоположность металлическим частицам энергии связи на активных центрах не зависят от размера частицы, поскольку действие активного центра распространяется на малую область пространства. Очевидно, что число активных центров пропорционально площади поверхности частицы, и для частиц микронного размера оно велико по сравнению с числом захваченных ионов. Поэтому режим зарядки диэлектрической частицы обычно далек от насыщения активных центров, так что положительные и отрицательные заряды могут существовать на поверхности независимо. Они могут перемещаться по поверхности и рекомбинировать на ней. Обычно энергия связи электронов в активных центрах находится в области $EA = 2-4$ эВ, а потенциал ионизации для образования положительно заряженных активных центров порядка $J_0 \approx 10$ эВ. Поэтому малые диэлектрические частицы заряжены отрицательно в слабоионизованном газе.

Благодаря заряду Z частица обладает электрическим потенциалом $\varphi = Ze/r$ по отношению к окружающей плазме, где r — радиус частицы. Если $e\varphi < EA$, электронное состояние стабильно, тогда как в случае $e\varphi > EA$ возможен подбарьерный переход электрона, который ведет к распаду электронного состояния. Поэтому изолированная заряженная частица может испускать электроны, если ее заряд превысит критическое значение

$$Z_* = r \frac{EA}{e^2}. \quad (3.36)$$

В частности, для диэлектрической частицы радиуса $r = 1$ мкм в случае $EA = 3$ эВ этот заряд равен $Z_* = 2 \times 10^3$ и электрический потенциал составляет 3 В. Отметим, что в рассматриваемом режиме число активных центров должно быть велико по сравнению с числом занятых центров, т.е. по сравнению с зарядом частицы. Это справедливо для микронных частиц. В частности, в рассмотренном примере расстояние между соседними зарядами составляет примерно 0,3 мкм, что на один-два порядка величины превышает расстояние между соседними активными центрами.

Дополнительное условие требуется, если отрицательный заряд частицы превышает критическую величину Z_* .

Тогда связанные состояния захваченных электронов становятся автораспадными и могут распасться в результате подбарьерного перехода электрона. В этом случае скорость захвата электронов должна превышать скорость распада автораспадного состояния, т.е. время жизни автораспадного состояния должно быть достаточно большим. Оценим время жизни автораспадного состояния отрицательно заряженного центра, который находится на поверхности диэлектрической частицы. Его распад происходит в результате туннельного перехода электрона, и вероятность подбарьерного перехода электрона в единицу времени характеризуется следующей экспоненциальной зависимостью:

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp(-2S), \quad S = \int_r^{R_c} dR \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} [EA - U(r) + U(R)]}.$$

Здесь EA — энергия связи электрона с активным центром, $U(R) = Ze^2/R$ — потенциал взаимодействия электрона с кулоновским центром при расстоянии между ними R , R_c — точка поворота, т.е.

$$R_c = \frac{r}{1 - EA/\varepsilon_0},$$

где $\varepsilon_0 = Ze^2/r$. Таким образом, имеем

$$S = \frac{\pi}{2} r \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{\varepsilon_0}{1 - EA/\varepsilon_0}}. \quad (3.37)$$

Считая ε_0 порядка характерной атомной величины, получим $S \sim r/a_0$, где a_0 — радиус Бора. Для частиц микронных размеров мы получим очень большое время жизни поверхностных отрицательных ионов по отношению к подбарьерному переходу электрона. Следовательно, реально заряд частицы может превышать предельное значение Z_* , определяемое формулой (3.35).

Вычислим заряд диэлектрической частицы, находящейся в равновесии с окружающим электронным газом. Это равновесие подобно изотерме Ленгмюра для равновесия поверхности с газом, если атомы или молекулы захватываются активными центрами поверхности. Оно описывается схемой



где A означает активный центр поверхности, A^- является поверхностным отрицательным ионом. Обозначив p полное число активных центров на поверхности и EA энергию связи электрона, имеем из этого равновесия

$$\frac{(p - Z)N_e}{Z} = g \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{EA}{T_e}\right).$$

Здесь N_e — плотность свободных электронов, Z — заряд частицы или число связанных электронов, $g \sim 1$ — комбинация статистических весов электрона, активного центра и отрицательного иона. Для простоты примем $g = 1$. Отсюда получим для заряда частицы в пределе $Z \ll p$

$$Z = N_e p \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{EA}{T_e}\right). \quad (3.39)$$

Поскольку число активных центров на поверхности пропорционально ее площади, имеем

$$Z \sim n^{2/3}.$$

Так как радиус частицы $r \sim n^{1/3}$, то электрический потенциал большой диэлектрической частицы порядка

$$\varphi \sim \frac{Ze}{r} \sim n^{1/3}.$$

Поэтому взаимодействие поверхностных электронов с электрическим потенциалом отрицательно заряженной диэлектрической частицы может быть ответственно за отрицательный заряд большой частицы.

Проанализируем характер разрушения связанных отрицательных ионов, находящихся на поверхности диэлектрической частицы, в результате взаимодействия с окружающей плазмой при условии, что длина свободного пробега электронов и ионов в плазме велика по сравнению с размером частицы. Для первого канала этого процесса разрушение поверхностных отрицательных ионов определяется соударениями с электронами плазмы в соответствии со схемой (3.38). Другой канал этого процесса является результатом перезарядки с участием положительных ионов плазмы, так что связанный электрон поверхностного отрицательного иона переходит в поле положительного иона. Сравним скорости распада поверхностных отрицательных ионов согласно рассмотренным процессам. При столкновении с электроном она оценивается как

$$v_e \sim Zv_e\sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T_e}\right)N_e,$$

где $v_e \sim \sqrt{T_e/m_e}$ — характерная скорость электрона, так что T_e — электронная температура, m_e — масса электрона; σ_0 — величина порядка поперечного сечения отрицательного иона, ε_0 — энергия связи электрона в поверхностном отрицательном ионе. Имеются два способа рекомбинации свободных положительных ионов со связанными отрицательными ионами. В первом из них положительный ион захватывает слабо связанный электрон поверхностного отрицательного иона в результате перезарядки. Константа скорости этого процесса по порядку величины равна

$$v_i \sim Zv_i\sigma_{ex}N_i,$$

где $v_i \sim \sqrt{T/M}$ — характерная скорость иона, так что T — температура ионов, M — масса иона; σ_{ex} — сечение перезарядки для налетающего положительного иона и связанного отрицательного иона, N_i — плотность положительных ионов. Полагая $\sigma_{ex} \sim \sigma_0$ и учитывая квазинейтральность плазмы $N_i = N_e$, мы получим в случае $T_e > T$, что критерий $v_e \gg v_i$ имеет вид

$$T_e \gg 2\varepsilon_0 \left[\ln\left(\frac{T_e m_i}{T m_e}\right) \right]^{-1}. \quad (3.40)$$

Отсюда следует, что формула (3.39) для заряда диэлектрической частицы может быть справедлива при высоких температурах.

Для второго канала рекомбинации положительного иона и связанного отрицательного иона каждый контакт

положительного иона с поверхностью частицы ведет к его захвату. Тогда рекомбинация реализуется в результате передвижения связанного электрона по поверхности частицы. В этом случае скорость рекомбинации свободного положительного иона и связанного отрицательного иона равна

$$v_i \sim \pi r^2 v_i N_i,$$

где r — радиус частицы. Этот канал распада связанных отрицательных ионов в результате захвата положительных ионов поверхностью частицы предпочтительней.

Сравнивая сильно заряженные отрицательные металлические и диэлектрические частицы, отметим, что все электроны металлической частицы участвуют в процессах зарядки, тогда как в случае диэлектрической частицы электроны захватываются активными центрами независимо. Поэтому отрицательный заряд диэлектрической частицы может быть существенно больше, чем металлической. Характерный заряд диэлектрической частицы порядка критического заряда Z_* , ниже которого поверхностный отрицательный ион является стабильным. Этот заряд дается формулой (3.36), тогда как формула (3.30) для заряда отрицательно заряженной металлической частицы может быть представлена в виде

$$\bar{Z} = Z_* + \frac{1}{2} + \frac{rT_e}{e^2} \ln \frac{1}{\chi}, \quad \text{где} \quad \chi = \frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.41)$$

Так как

$$\frac{1}{\chi} \ll N_e a_0^3 \ll 1,$$

где a_0 — радиус Бора, имеем

$$Z_* - \bar{Z} \gg 1$$

для сильно заряженной отрицательной металлической частицы, находящейся в ионизованном газе.

Таким образом, характер зарядки кластера и его зарядовое равновесие определяются процессами термоэмиссии электронов с поверхности кластера, а также столкновения кластера с заряженными частицами плазмы, в результате чего устанавливается зарядовое равновесие для кластера в плазме. Эти процессы и возможные режимы зарядки кластера представлены выше.

4. Процессы в кластерной плазме

4.1. Рост кластеров в кластерной плазме

Рост кластеров в кластерной плазме определяется процессами (1.1), которые включают в себя прилипание свободных атомов к кластеру и обратный ему процесс, а также процесс коагуляции кластеров, протекающий согласно схеме



Эволюция функции распределения кластеров по размерам f_n в случае коагуляции описывается уравнением Смолуховского [70]

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -f_n \int k(n, m) f_m dm + \frac{1}{2} \int k(n-m, m) f_{n-m} f_m dm. \quad (4.2)$$

Здесь $k(n-m, m)$ — константа скорости процесса (4.1), фактор $1/2$ учитывает, что столкновения кластеров, содержащих $n-m$ и m атомов, включены в уравнение дважды, и функция распределения нормирована условием $\int f_n dn = N_{cl}$, где N_{cl} — плотность кластеров. Если константа скорости ассоциации кластеров не зависит от их размера, уравнение Смолуховского имеет простое решение [71, 72] $f_n(t) \sim \exp(-n/\bar{n})$, где средний размер кластера определен как

$$\bar{n} = \frac{N_b}{N_{cl}} \quad (4.3)$$

и N_b — полная плотность связанных атомов в кластерах. В этом случае средний размер кластеров изменяется как [71, 72]

$$\bar{n} = \frac{N_b k_{ast}}{2}, \quad (4.4)$$

если он определен формулой (4.3). В случае больших кластеров, для которых выполняется условие (3.1), константа скорости ассоциации не зависит от размера частиц, и это имеет место для нуклеации частиц в атмосфере Земли [73]. При обратном соотношении для размера кластера, когда он мал по сравнению с длиной пробега атомов газа, константа скорости ассоциации двух кластеров $k(n, m)$ размеров n и m , которая в рамках модели жидкой капли для кластеров является константой скорости их сближения с контактом, равна

$$k(n, m) = k_0(n^{1/3} + m^{1/3})^2 \sqrt{\frac{n+m}{nm}}, \quad (4.5)$$

где k_0 дается формулой (2.2).

Интегрируя уравнение Смолуховского (4.2), получаем в этом случае

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_0 N_b I \bar{n}^{1/6},$$

$$I = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \sqrt{\frac{x+y}{xy}} \exp(-x-y) dx dy = 3,4, \quad (4.6a)$$

что при использовании простой функции распределения кластеров ведет к следующей эволюции среднего размера кластера:

$$\bar{n} = 3,5(N_b k_0 t)^{1,2}. \quad (4.6b)$$

Согласно численным расчетам [74] коэффициент в этой формуле равен 3,2 для определения (4.3) среднего размера кластера. Данное рассмотрение относится к большим кластерам и справедливо при выполнении условия

$$k_0 N_b t \gg 1. \quad (4.7)$$

Отметим, что процессы роста кластеров (1.1) и (4.1) разные по своей природе. Во-первых, процесс (4.1) направлен в одну сторону, тогда как процессы прилипания атомов и испарения кластеров (1.1) компенсируют друг друга. Во-вторых, процесс (4.1) практически запрещен для заряженных кластеров, поскольку отталкивание заряженных кластеров препятствует их сближению. В-третьих, процессы (1.1) происходят в плазме, содержа-

щей атомный пар, тогда как процесс (4.1) не связан с присутствием пара в плазме.

В режиме роста кластеров, когда этот процесс начинается с атомного пара, на первой стадии превращения атомного пара в газ кластеров важную роль играет трехчастичный процесс [19], который протекает по схеме



где M — атом металла, A — атом буферного газа. Соответственно, плотность двухатомных молекул N_2 определяется уравнением баланса

$$\frac{dN_2}{dt} = KN_a N^2, \quad (4.9)$$

где K — константа скорости трехчастичного процесса, N_a — плотность атомов буферного газа и N — плотность свободных атомов металла. Считаем, что начиная с образования двухатомных молекул процесс нуклеации происходит согласно схемам (1.1) и (4.1), так что двухатомные молекулы являются ядрами конденсации для кластеров. При условии

$$KN_a N \tau \ll 1$$

образование двухатомных молекул не влияет на баланс атомов металла. Далее мы рассмотрим этот режим нуклеации, чтобы оценить характерное время превращения атомного пара в кластеры в плотном буферном газе.

Согласно (4.9) плотность образованных двухатомных молекул к моменту τ от начала нуклеации оценивается как

$$N_2 \sim KN_a N^2 \tau.$$

При этом каждая молекула является центром конденсации, на котором растет кластер с константой скорости (2.2), так что через время τ размер кластера равен

$$n \sim (k_0 N \tau)^3.$$

Процесс нуклеации заканчивается, когда все атомы становятся связанными, т.е.

$$N_2 n \sim N.$$

Отсюда находим характерное время нуклеации атомного пара в буферном газе τ и типичный размер кластера n к этому моменту времени:

$$\tau \sim \frac{1}{k_0 N} \left(\frac{k_0}{KN_a} \right)^{1/4}, \quad n \sim (k_0 N \tau)^3 \sim \left(\frac{k_0}{KN_a} \right)^{3/4}. \quad (4.10)$$

Взяв характерные значения параметров в этой формуле $k_0 \sim 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $K \sim 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, $N_a \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, получим $N \tau \sim 10^{12} \text{ см}^3 \text{ с}$ и $n \sim 10^3$. Таким образом, при рассматриваемых условиях образуются большие кластеры.

Другой режим образования кластеров реализуется в случае, когда атомы металла образуются не заранее, а в процессе роста кластеров, так что характерное время τ_{ch} образования свободных атомов в результате распада молекул велико по сравнению со временем жизни атомов по отношению к их прилипанию к кластерам. В

этом режиме, как и в ранее рассмотренном, на первой стадии процесса конденсации образуются двухатомные молекулы при трехчастичных столкновениях атомов металла и атомов буферного газа, и далее они становятся центрами конденсации для роста кластеров. Система уравнений баланса, описывающих этот режим роста кластеров, имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = M - N_{cl}k_0n^{2/3}N - KN^2N_a,$$

$$\frac{dN_{cl}}{dt} = KN^2N_a, \quad \frac{dn}{dt} = k_0n^{2/3}N,$$

где M — скорость образования свободных атомов металла в результате распада молекул. Второе уравнение подобно уравнению (4.9), где учитывается, что двухатомные молекулы являются ядрами конденсации и далее превращаются в кластеры.

Отношение второго и третьего членов правой части первого уравнения порядка текущего размера кластера n , и, так как $n \gg 1$, можно пренебречь третьим членом. В этом режиме роста кластеров величины N , N_{cl} увеличиваются на первой стадии процесса. На второй стадии процесса плотность кластеров меняется слабо, а плотность атомов падает. Обозначая t_{max} время, при котором плотность свободных атомов достигает максимума, запишем параметры данного процесса как

$$t_{max} \sim \frac{A^{1/8}}{\sqrt{Mk_0}}, \quad N(t_{max}) \sim Mt_{max} \sim A^{1/8} \sqrt{\frac{M}{k_0}},$$

$$N_{cl} \sim A^{-5/8} \sqrt{\frac{M}{k_0}}, \quad n(t_{max}) \sim A^{3/4}, \quad (4.11a)$$

где

$$A = \frac{k_0}{KN_a} \gg 1.$$

Имеем следующую оценку для скорости распада молекул: $M \sim N_b/\tau_{ch}$, где N_b — полная плотность связанных атомов в кластерах, когда процесс конденсации заканчивается, и τ_{ch} — характерное время распада молекул, содержащих атомы металла. В конце процесса конденсации характерный размер кластеров оценивается по формуле

$$n \sim \frac{N_b}{N_{cl}} \sim A^{5/8} \sqrt{Mk_0} \tau_{ch}. \quad (4.11б)$$

Согласно данному анализу два предельных режима нуклеации атомного металлического пара в буферном газе происходят на разных стадиях нуклеации. Если выполняется критерий (4.7), кластеры являются большими, а сами атомы могут быть, в основном, как свободными, так и связанными. Для свободных атомов нуклеация протекает по схеме (1.1), для связанных атомов — по схеме (4.1). В режиме, когда рост кластеров определяется прилипанием свободных атомов к ядрам конденсации и парный процесс прилипания атомов начинается с двухатомной молекулы, средний размер кластера оценивается по формулам (4.10) или (4.11б), когда весь атомный пар преобразуется в кластеры. После этого рост кластеров обусловлен коагуляцией

(4.1), и средний размер кластера дается формулой (4.6б). Рост кластеров определяется процессами (1.1) при условии $N \gg N_b$. В другом режиме, когда выполняется условие $N \ll N_b$, рост кластеров происходит по схеме (4.1). В первом случае рост кластеров не зависит от их заряда, во втором рост прекращается, когда кластеры приобретают заряд одного знака.

Таким образом, проведенный анализ позволяет выделить следующие стадии превращения атомного пара, находящегося в буферном газе, в газ кластеров. На первой стадии процесс нуклеации задерживается из-за трехчастичного характера образования двухатомных молекул. Образующиеся молекулы становятся центрами конденсации, и последующий рост кластеров на них происходит быстро. Поэтому, когда атомный пар превращается в кластеры, эти кластеры оказываются большими. Вторая стадия нуклеации, процесс коагуляции, продолжается, пока кластеры не заряжаются, и их заряды предотвращают контакты сталкивающихся кластеров. Тогда рост кластеров происходит через их атомный пар, который находится в равновесии с кластерами. Взаимодействие атомного пара и кластеров ведет к испарению малых кластеров и росту больших, так что со временем число кластеров уменьшается, а их средний размер увеличивается. При этом скорость роста кластеров ниже, чем при коагуляции, и резко зависит от температуры.

4.2. Свойства газоразрядной плазмы

Для существования металлических кластеров в газоразрядной плазме требуется высокая плотность буферного газа. Это имеет место в дуговой плазме высокого давления, так что далее мы сосредоточим внимание на этой плазме. Кластеры не влияют на электрические параметры дугового разряда, за исключением баланса энергии в кластерных источниках света, где излучение кластеров может вносить существенный вклад в баланс мощности разряда. В связи с этим далее мы рассмотрим свойства положительного столба дугового разряда, пренебрегая присутствием в нем кластеров.

Рассматриваемая плазма характеризуется локальным термодинамическим равновесием в силу высокой плотности буферного газа и медленностью процессов переноса. Концентрация электронов достаточно высока для интенсивного обмена энергией между электронами, что позволяет ввести отдельно электронную T_e и газовую T температуру плазмы. В случае обмена энергией при упругих электрон-атомных столкновениях это отвечает критерию

$$N_e \ll N \frac{m \sigma_{ea}}{M \sigma_{ee}},$$

где m , M — массы электрона и атома, σ_{ea} — характерное сечение электрон-атомных столкновений, σ_{ee} — та же величина для электрон-электронных соударений, причем обычно $\sigma_{ee} \gg \sigma_{ea}$. Этот режим двухтемпературной плазмы наблюдается при ее степени ионизации $N_e/N \gg 10^{-6} - 10^{-5}$, что выполняется для дугового разряда высокого давления.

Наряду с локальным термодинамическим равновесием имеет место локальное ионизационное равновесие



так что плотности электронов N_e и атомов N_a связаны формулой Саха [2, 49]

$$\frac{N_e^2}{N_a} = \frac{g_e g_i}{g_a} \left(\frac{m T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right), \quad (4.12)$$

где I — потенциал ионизации атома, g_e , g_i , g_a — статистические веса электрона, иона и атома соответственно; мы считаем плазму квазинейтральной. В силу большого статистического веса для состояний непрерывного спектра газоразрядной плазмы

$$\frac{(m T_e / 2\pi \hbar^2)^{3/2}}{N_e}$$

высокая степень ионизации достигается при

$$T_e \ll I. \quad (4.13)$$

Этот критерий хорошо выполняется для газоразрядной плазмы, и грубо $T_e/I \sim 0,1$ для газоразрядной плазмы высокого давления.

Согласно критерию локального ионизационного равновесия характерное время рекомбинации электронов τ_{rec} должно быть мало по сравнению со временем τ_{dr} их транспорта в области плазмы с другими параметрами. Введем $\tau_{\text{rec}} = (K_e N_e^2)^{-1}$, где K_e — константа скорости тройной рекомбинации электронов, и $\tau_{\text{dr}} = r_0^2 / (5,8 D_a)$, где r_0 — радиус цилиндрической области, занятой плазмой, D_a — коэффициент амбиполярной диффузии в плазме. Тогда критерий ионизационного равновесия принимает вид

$$\xi = \frac{\tau_{\text{dr}}}{\tau_{\text{rec}}} = \frac{K_e N_e^2 r_0^2}{5,8 D_a} \gg 1. \quad (4.14)$$

Константа скорости трехчастичной рекомбинации электронов равна [75] $K_e = C/T_e^{9/2}$, где $C = 2 \times 10^{-8} \text{ см}^6 \text{ К}^{9/2} \text{ с}^{-1}$ [76]. При высоких температурах в инертных газах амбиполярная диффузия определяется резонансной перезарядкой с участием атомных ионов. В частности, для ксенона при атомной и ионной температуре порядка тысяч градусов сечение резонансной перезарядки $\sigma_{\text{res}} = 110 \text{ А}^2$, а для аргона $\sigma_{\text{res}} = 59 \text{ А}^2$. Это ведет к следующему выражению для коэффициента амбиполярной диффузии при этих температурах:

$$D_a N = d_0 \sqrt{\frac{T}{1000}} \left(1 + \frac{T_e}{T} \right). \quad (4.15)$$

Здесь $d_0 = 2,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для аргона и $d_0 = 7,6 \times 10^{17} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для ксенона, а температуры берутся в градусах Кельвина. Таблица 8 дает граничные значения плотности электронов N_e^* и атомов N_a^* в ксеноне, которые следуют из соотношения $\xi = 1$ для заданной электронной температуры T_e и газовой температуры $T = T_e/2$. Рассматриваемый режим отвечает условиям

Таблица 8. Граничные значения электронной и атомной плотностей в случае локального ионизационного равновесия в ксеноне

$T_e, 10^3 \text{ К}$	4	5	6	7	8
$N_a^* r_0, \text{ см}^{-2}$	$2,4 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{17}$	$1,4 \times 10^{16}$	$3,4 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{15}$
$N_e^* \sqrt{r_0}, \text{ см}^{-5/2}$	$2,5 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{13}$	$9,0 \times 10^{13}$	$2,1 \times 10^{14}$	$6,2 \times 10^{14}$

$N_e \gg N_e^*$ и $N_a \gg N_a^*$. В силу критерия (4.12) этот режим реализуется для ксенона при $T_e > 4000 \text{ К}$.

Анализируя электрические свойства плазмы, мы используем общие соотношения [77–79] для дрейфовой скорости электронов w_e и разности между температурами электронов T_e и газа T в слабоионизованном газе:

$$w_e = \frac{eE}{T_e} \left(\frac{v^2}{v} \right); \quad T_e - T = \frac{M}{3} \left(\frac{eE}{m} \right)^2 \frac{v^2/v}{v^2 v}, \quad (4.16)$$

где E — напряженность электрического поля, усреднение проведено для максвелловской функции распределения электронов, v — скорость электрона, частота электрон-атомных столкновений равна $\nu(v) = N v \sigma^*(v)$, так что $\sigma^*(v)$ — диффузионное сечение электрон-атомных столкновений. Эти величины зависят от электрического поля в комбинации E/N , причем значения дрейфовой скорости электронов при заданном приведенном электрическом поле разные при выполнении критерия (4.12) и в обратном предельном случае. Это демонстрируется в [80] для ксенона.

Удобно записать формулу (4.16) в виде

$$T_e - T = \frac{M}{6m} (eE\lambda_0)^2 F(T_e), \quad (4.17)$$

где $\lambda_0 = (\pi a_0^2 N)^{-1}$, так что a_0 — радиус Бора, и функция $F(T_e)$ для ксенона как буферного газа представлена на рис. 8а. В силу эффекта Рамзауэра эта функция имеет максимум, поэтому стабильный режим плазмы существует при $T > T_{\text{cr}}$, $E > E_{\text{cr}}$. Действительно, из рис. 8б, где представлено графическое решение уравнения (4.17), следует, что при предельном значении электрического поля E_{cr} левая часть уравнения (4.17) как функция T_e является касательной по отношению к правой части этого уравнения. Точка касания определяет критические значения напряженности электрического поля и электронной температуры. В частности, в случае ксенона и в пределе $T_e \gg T$ эти величины равны $T_{\text{cr}} = 2400 \text{ К}$ и $E_{\text{cr}}/N = 0,003 \text{ Тд}$ [80].

Распределение плазмы по сечению разрядной трубки управляется процессами теплового баланса в плазме. Рассмотрим режим не очень высоких токов, когда теплоотвод в плазме определяется теплопроводностью газа и электронов. Уравнение теплового баланса — уравнение Эленбаса–Хеллера [81, 82] в этом случае имеет вид

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left\{ \rho \left[\kappa(T) \frac{dT}{d\rho} + \kappa_e(T_e) \frac{dT_e}{d\rho} \right] \right\} + p(\rho) = 0. \quad (4.18)$$

Здесь ρ — расстояние от оси, $\kappa(T)$, $\kappa_e(T_e)$ — теплопроводность для газа и электронов в плазме, $p(\rho) = i(\rho)E = eEN_e(\rho)w$ — удельная мощность тепловыделения, так что $i(\rho)$ — плотность электрического тока. Первый член уравнения (4.18) относится к переносу тепла за счет теплопроводности газа, второе слагаемое связано с переносом тепла за счет теплопроводности электронов, третье слагаемое описывает тепловыделение, обусловленное прохождением электрического тока через плазму. Это уравнение описывает температурное распределение дуговой плазмы в разрядной трубке, и поэтому оно важно для анализа дуговой плазмы.

В силу критерия (4.14) для ионизационного равновесия плазмы она, в основном, сосредоточена в области, где

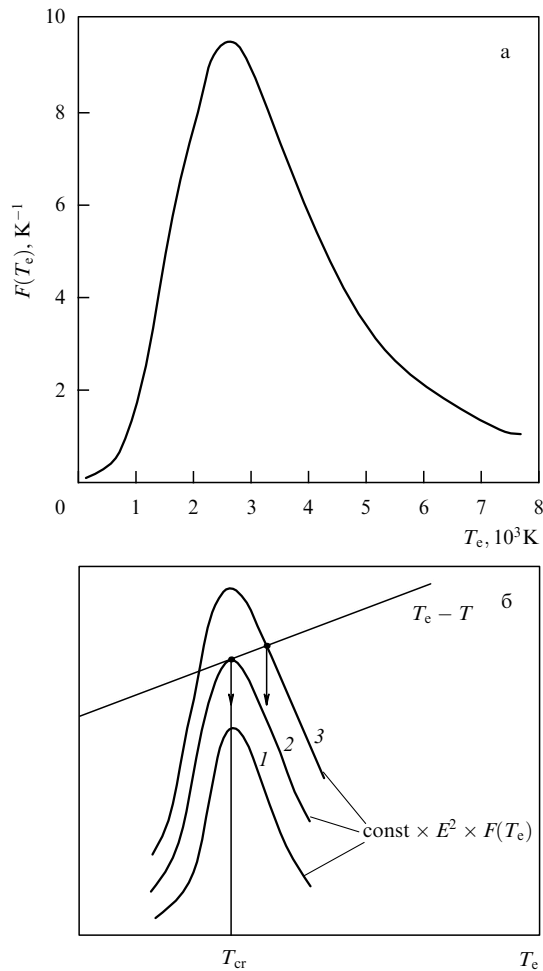


Рис. 8. Вид функции, определяемой формулой (4.17), для ксенона (а) и графическое решение уравнения (4.17) для электронной температуры (б). Стрелки указывают получаемые электронные температуры, T_{cr} — минимальная электронная температура.

электронная температура плазмы мало отличается от ее значения на оси. Поэтому удобно использовать новую переменную

$$y = \frac{[T_e(0) - T_e(\rho)]I}{2T_e^2(0)}. \quad (4.19)$$

В силу резкой зависимости плотности электронов от электронной температуры, которая имеет вид $N(\rho) = N(0) \exp(-y)$, можно пренебречь температурной зависимостью других параметров, используя их значения в центре разрядной трубки. Тогда $p(\rho) = p(0) \exp(-y)$, $\kappa_e \sim N_e \sim \exp(-y)$, и, введя новую переменную $x = \rho^2/r_0^2$, где r_0 — радиус трубки, приведем уравнение (4.19) к виду

$$\frac{d}{dx} \left\{ x [\exp(-y) + \zeta] \frac{dy}{dx} \right\} - A \exp(-y) = 0 \quad (4.20)$$

со следующими параметрами, которые ответственны за распределение плазмы по сечению разрядной трубки:

$$\zeta = \frac{\kappa(T)\alpha}{\kappa_e(T_e)}, \quad A = \frac{p_0 r_0^2 I}{8T_e^2 \kappa_e(T_e)}, \quad (4.21)$$

где

$$\alpha = \frac{dT(\rho)}{dT_e(\rho)} = \left[1 - (T_e - T) \frac{d \ln F(T_e)}{dT_e} \right] \left(\frac{2T_e}{T} - 1 \right)^{-1}.$$

В уравнении (4.20) использовано дополнительное условие $E = \text{const}$ вдоль сечения трубки, и условие постоянства давления дает $N \sim 1/T$. В данном рассмотрении мы выражаем параметры газоразрядной плазмы через их значения на оси разрядной трубки.

Из анализа уравнения (4.20) следует, что контракция плазмы, когда разрядный ток занимает часть сечения разрядной трубки, имеет место при низких токах, если перенос тепла определяется газовой теплопроводностью. При высоких токах, когда нагревание и перенос тепла определяются электронами, разрядный ток занимает все сечение разрядной трубки. В случае газовой теплопроводности ($\zeta \gg 1$) решение уравнения (4.20) имеет вид

$$N_e(\rho) = N_e(0) \exp(-y) = N_e(0) \left[1 + \frac{\rho^2}{a^2} \right]^{-2},$$

$$a^2 = \frac{16T_e^2 \kappa(T)\alpha}{p_0 I}. \quad (4.22)$$

Если параметр a , который характеризует размер плазменной области, мал по сравнению с радиусом трубки r_0 , происходит сжатие разряда. Тогда соотношение для мощности дугового разряда на единицу длины разрядной трубки преобразуется к виду

$$P = \int p_0 \exp(-y) 2\pi \rho d\rho = \frac{16\pi T_e^2 \kappa(T)\alpha}{I}.$$

Эта формула устанавливает связь между удельной мощностью разряда и параметрами плазмы в центре разрядной трубки и в общем случае, когда работают оба механизма теплопереноса, имеет вид [80, 83]

$$P = \frac{16T_e^2 \kappa_e(T_e)(1 + 3,2\zeta)}{I}. \quad (4.23)$$

В общем случае радиус плазменной области ρ_0 вводится соотношением

$$\int N_e 2\pi \rho d\rho = 1,36 N_e(0) \rho_0^2,$$

так что $\rho_0 = r_0$ в режиме Шоттки для малых электрических токов. Учитывая оба механизма теплопереноса, имеем для радиуса плазмы в общем случае

$$\rho_0^2 = \frac{12T_e^2 \kappa_e(T_e)(1 + 3,2\zeta)}{p_0 I}. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.20) дает еще одно удобное соотношение для новой переменной:

$$Z = \int^{T_e} \kappa_e(T'_e) dT'_e + \int^T \kappa(T') dT' = \frac{2T_e^2}{I} \kappa_e(T_e) + \frac{T\kappa(T)}{1 + \gamma},$$

где T , T_e — газовая и электронная температуры на оси, $\gamma = d \ln \kappa(T)/dT$ (для ксенона $\gamma = 0,7$ [84]). Интегрируя

уравнение теплового баланса (4.20) дважды, получаем

$$Z = \int_0^{r_0} p(\rho) \rho \, d\rho \ln \frac{r_0}{\rho} = \frac{2T_e^2}{I} \kappa_e(T_e) + \frac{T\kappa(T)}{1+\gamma}. \quad (4.25)$$

Это выражение может быть использовано для нахождения параметров плазмы.

Полученные соотношения и уравнения (4.16), (4.23)–(4.25) с $E = \text{const}$ и $p = \text{const}$ (p — давление газа) позволяют определить параметры T , T_e , N , N_e на оси, размер плазмы ρ_0 и разрядный ток I . Эти соотношения должны быть дополнены соотношением $E = \text{const}$ и уравнением состояния газа $p = NT$. Проанализируем это в предельном случае, когда теплопровод определяется теплопроводностью электронов, так что электронный ток занимает весь объем. Тогда соотношение (4.25) принимает вид

$$Z = 0,235 p_0 r_0^2 = \frac{2T_e^2}{I} \kappa_e(T_e),$$

где

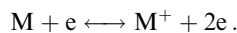
$$p_0 = e E w_e N_e, \quad \kappa_e(T_e) = \kappa_0 \frac{N_e}{N_a} \sqrt{\frac{T_e}{1000}}$$

и $\kappa_0 = 1,2 \text{ Вт (см К)}^{-1}$. Вместе с соотношениями (4.13), (4.15) и уравнением состояния газа $p = N_a T$ имеем четыре уравнения для определения величин N_e , N_a , T_e , T при заданном E . Отметим, что все эти величины берутся на оси разрядной трубки.

На рисунке 9 приведены некоторые параметры плазмы ксенона [80]. Рисунок 9а дает зависимость газовой температуры от электронной для рассматриваемого режима. Как видно, увеличение электронной температуры ведет к уменьшению разности между электронной и газовой температурами [85]. Поэтому в пределе высоких температур и высоких разрядных токов электронная и газовая температуры дуговой плазмы совпадают. Заметим, что в режиме высоких токов, когда $T_e = T$, напряженность электрического поля (рис. 9б) не зависит от электронной и газовой температур, и увели-

чение мощности разряда связано только с увеличением электронного тока (или плотности электронов).

Наряду с ионизацией атомов буферного газа при высоких температурах происходит ионизация металлического атомного пара по схеме



Атомы, которые ионизируются, не участвуют в процессах нуклеации. Чтобы избежать потерю металлических атомов в результате ионизации, необходимо ограничить электронную температуру. В частности, в случае пара атомов вольфрама эта температура ограничена 6000 К, и тогда ионизируется менее 10 % атомов. Поэтому ксенон является подходящим буферным газом в этом случае.

4.3. Излучение кластеров

Кластеры кластерной плазмы используются в качестве излучателей в источниках света благодаря высоким сечениям поглощения. Основу метода измерения сечений поглощения металлических кластеров составляет концепция фотоиндуцированного испарения [86]. Согласно этой концепции поглощение фотона приводит к распаду кластера и, следовательно, изменению его массы. Сечение поглощения кластера восстанавливается по измерению масс-спектра кластерного иона в зависимости от интенсивности падающего лазерного пучка. Далее мы используем измеренные сечения поглощения кластеров лития [87], калия [88, 89] и серебра [90], и эти сечения поглощения σ_{abs} аппроксимируются формулой

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \sigma_{\text{max}} \frac{\Gamma^2}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (4.26)$$

Таблица 9 содержит параметры этой формулы. Ниже мы используем данные табл. 9 как модельные для кластеров жаропрочных металлов при анализе излучательных свойств кластерной плазмы источника света.

В дополнение к этой информации имеются спектроскопические измерения [91–98], которые позволяют понять отдельные аспекты излучательных процессов с

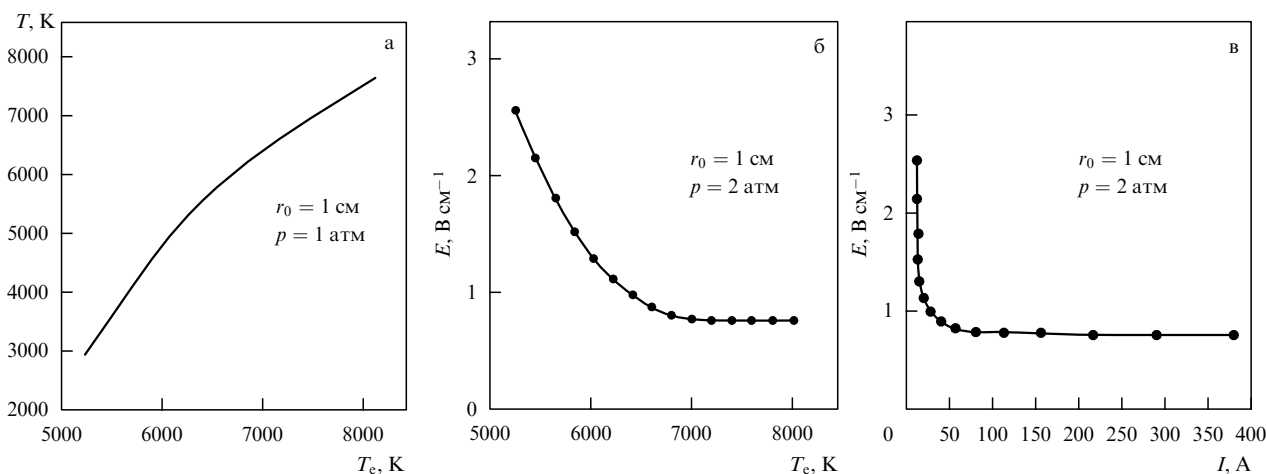


Рис. 9. Соотношения между параметрами положительного столба дугового разряда в ксеноне для цилиндрической разрядной трубки радиуса r_0 [80]: (а) связь между газовой и электронной температурами, (б) напряженность электрического поля как функция электронной температуры, (в) вольт-амперная характеристика.

Таблица 9. Параметры формулы (4.26) для сечения поглощения металлических кластеров [19]

Элемент	$\hbar\omega_0$, эВ	Γ , эВ	σ_{\max}/n , 10^{-17} см ²	Δn
Li	$3,1 \pm 0,1$	$1,12 \pm 0,15$	$5,2 \pm 0,8$	139–1500
K	$2,00 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,10$	$3,4 \pm 0,6$	9–900
Ag	$3,9 \pm 0,1$	$0,59 \pm 0,03$	9 ± 1	9–21

участием кластеров, а теория дает возможность изучить детали этих процессов. Далее мы основываемся на данных табл. 9, используя их как модельные параметры для излучения горячих металлических кластеров. В пределах точности измерений максимальное сечение σ_{\max} пропорционально числу атомов в кластере n . Эти данные позволяют оценить различные параметры газа, содержащего кластеры. В частности, в табл. 10 приведены удельная мощность излучения и световой выход горячих кластеров η с излучательными параметрами кластеров лития, калия и серебра, которые представлены в табл. 9. Как видно, такие кластеры являются более эффективными излучателями, чем абсолютно черное тело, благодаря более выгодному спектру излучения.

Таблица 10. Удельная мощность излучения кластеров, выраженная в 10^7 Вт г⁻¹, и световой выход η , выраженный в лм Вт⁻¹ и приводимый в скобках (использованы данные табл. 9 как модельные для металлических кластеров при высоких температурах)

Элемент	T , 10^3 К		
	3,0	3,5	4,0
Li	2,0(51)	4,9(80)	10(102)
K	4,0(108)	8,6(141)	17(165)
Ag	0,71(51)	1,6(75)	3,5(88)
Черное тело	(22)	(39)	(57)

Мы рассматриваем природу излучения кластера как результат взаимодействия электромагнитной волны и электронной подсистемы металлического кластера. Дипольный резонанс Ми [99] и модель свободных электронов могут быть основой этого взаимодействия, если мы рассматриваем кластер как макроскопическую частицу. В этом случае резонанс в сечении поглощения кластера следует из характера отражения электромагнитной волны от границы частицы [100, 101]. Различные варианты [102–112] теории поглощения кластеров

являются развитием этой концепции. Рассматривая излучательный процесс как результат взаимодействия электромагнитной волны с электронной подсистемой кластера, можно предложить два предельных варианта теории. В первом случае мы пренебрегаем взаимодействием электронов с окружением, так что резонанс в сечении поглощения имеет характер плазмона и возникает за счет коллективных степеней свободы электронной подсистемы. В другом приближении за основу берется взаимодействие пробного электрона со своим атомным остатком, что позволяет использовать силу осциллятора для излучательного перехода кластера [96] подобно случаю свободных атомов. Тогда сила осциллятора для кластера пропорциональна полному числу валентных электронов или числу атомов кластера. Рассматриваемые приближения ведут к разным правилам сумм, и анализ [18, 113] показывает справедливость второго приближения, тогда как в первом случае возникают противоречия с экспериментальными данными [18, 113].

Полезная информация об излучении горячих кластеров следует из измерений спектральной мощности излучения горячих кластеров [114–116]. В этих экспериментах [114–116] спектры излучения кластеров Nb, Hf и W были измерены после облучения кластерного пучка лазерным импульсом. Измеряемый сигнал накапливается в результате многих импульсов, что снижает точность эксперимента. Из этих измерений следует, что спектр излучения кластера через определенное время после его облучения аппроксимируется спектром излучения черного тела с определенной температурой. На рисунке 10 приведены спектры излучения кластеров через определенное время после облучения, а на рис. 11 — эти спектры для кластеров вольфрама при разных временах задержки, т.е. для разных излучательных температур. Анализ [117] показывает, что охлаждение облученного кластера определяется его излучением и скорость охлаждения позволяет найти сечение поглощения горячего кластера.

Обработка этих измерений в предположении, что сечение поглощения не зависит от частоты фотона в некоторой области частот, дает для сечения поглощения на атом величину $(5 \pm 1) \times 10^{-18}$ см² в случае кластеров вольфрама [117], если они излучают в интервале температур 3170–3550 К, что соответствует длинам волн излучения $\lambda_{\max} = 0,68–0,76$ мкм для максимальных спектральных мощностей излучения. В случае кластеров

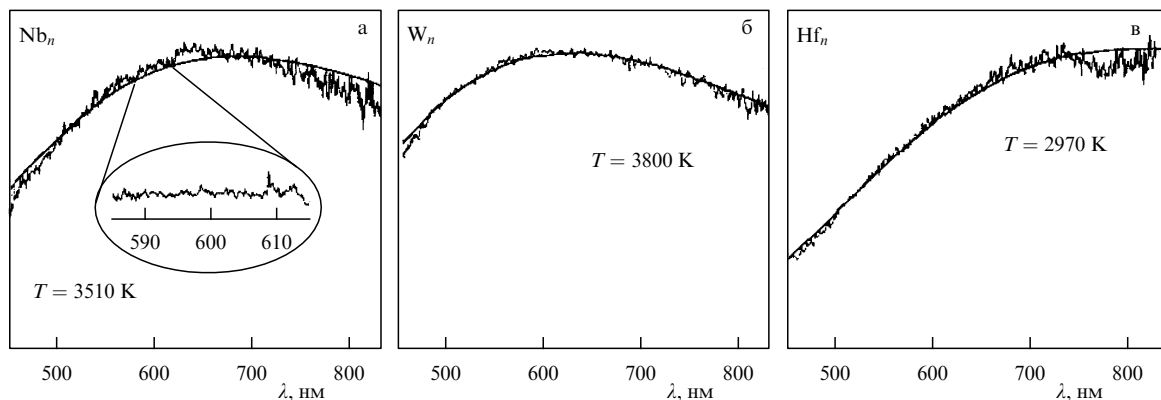


Рис. 10. Спектры излучения горячих кластеров ниобия (а), вольфрама (б) и гафния (в) [115, 116]. Указана излучательная температура, отвечающая спектрам.

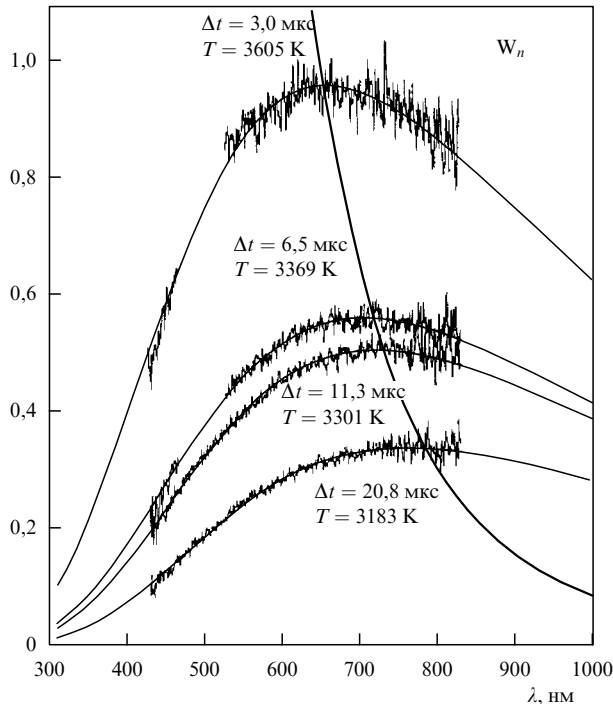


Рис. 11. Спектры излучения горячих кластеров вольфрама [115] в зависимости от времени задержки Δt по отношению к лазерному импульсу, нагревающему кластер. Указаны излучательные температуры, отвечающие этим спектрам.

ниобия сечение поглощения на атом равно $(6 \pm 1) \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [117], если излучение кластеров относится к диапазону температур 3200–3600 К, что соответствует длинам волн излучения $\lambda = 0,67\text{--}0,75 \text{ мкм}$ для максимальных спектральных мощностей. Эти значения удельных сечений поглощения меньше значений, приведенных ранее для холодных кластеров.

Кластеры, введенные в дуговую плазму, являются эффективными излучателями. Наряду с приведенными выше параметрами, характеризующими эффективность их излучения, мы используем также величину

$$\xi = \int v_{\text{ev}} \frac{dE}{P_{\text{rad}}},$$

где E — энергия связи атомов кластера, P_{rad} — мощность излучения кластера, v_{ev} — скорость испарения. Введенный в плазму в отсутствие металлического пара кластер испаряется и излучает. Параметр ξ характеризует эффективность излучения этого кластера, и малые значения этого параметра относятся к высокой эффективности излучения кластера. Таблица 11 содержит значения параметра ξ для начального размера кластера вольфрама $n = 1000$, при этом данные табл. 9 для сечений поглощения кластеров Li, K, Ag использованы как модельные для кластеров вольфрама при высоких тем-

Таблица 11. Эффективность ξ излучения кластера в процессе его испарения [118]

Элемент	$T, 10^3 \text{ K}$		
	3,5	4,0	4,5
Li	0,008	0,1	0,7
K	0,005	0,06	0,4
Ag	0,03	0,3	2

пературах. Из данных табл. 11 следует, что оптимальная температура для кластеров вольфрама, находящихся в кластерной плазме источника света, составляет примерно 4000 К.

4.4. Тепловое равновесие кластеров в плазме

Рассматриваемые металлические кластеры находятся в плазме, электронная температура T_e которой отличается от газовой T . Температура кластеров T_{cl} находится между этими величинами, поскольку она устанавливается при столкновениях атомов и электронов с кластерами. Температура кластера связана с движением его атомов, и именно эта температура ответственна за скорость испарения атомов кластера и скорость эмиссии электронов с его поверхности. Температурой кластера определяется также излучение, которое он испускает. Далее мы свяжем температуру кластера, находящегося в дуговой плазме, с газовой и электронной температурами в рамках простой модели, когда после столкновения с кластером атомная частица получает в среднем тепловую энергию, характеризуемую температурой кластера. Это означает, что при $T_e > T$ атом в среднем получает от кластера энергию $(3/2)(T_{\text{cl}} - T)$, а электрон передает ему в среднем энергию $(3/2)(T_e - T_{\text{cl}})$ после каждого столкновения. Тогда мощность, передаваемая кластеру от электронов, составляет $(3/2)(T_e - T_{\text{cl}})v_e N_e \sigma_e$, где v_e — средняя скорость электронов, N_e — плотность электронов, σ_e — сечение столкновений электронов и кластера. Мощность, которую кластер передает атомам, равна $(3/2)(T_{\text{cl}} - T)v_a N_a \sigma_a$, где v_a — средняя скорость атомов, N_a — плотность атомов, σ_a — сечение столкновения атомов с кластером. Условие стационарности с использованием формул (2.2), (3.10) для констант скоростей столкновения атомов и электронов с кластером ведет к следующему выражению для температуры кластера T_{cl} [119]:

$$T_{\text{cl}} = \frac{T + \zeta T_e}{1 + \zeta}, \quad (4.27)$$

где для положительно заряженного кластера с зарядом Z

$$\zeta = \sqrt{\frac{T_e M}{T m_e}} \left(1 + \frac{Z e^2}{r T_e} \right) \frac{N_e}{N_a}. \quad (4.28)$$

Здесь m_e и M — масса электрона и атома соответственно. Формула (3.10) позволяет определить температуру отрицательно заряженного кластера. Как видно, температура кластера может зависеть от его заряда и размера.

Поскольку мы имеем дело с трехтемпературной системой, в которой газовая, электронная и кластерная температуры разные, необходимо выяснить в каждом случае, какую температуру следует использовать. В частности, формула (4.28) относится к положительно заряженному кластеру, и его ионизация определяется термоэмиссией электронов. Поэтому наиболее сильная зависимость в формуле (3.21) связана с температурой кластера, если удаляемый электрон не сталкивается с электронами плазмы в поле кластера. Следовательно, в случае $r \ll \lambda$, где r — радиус кластера и λ — длина свободного пробега электронов в плазме, формула (3.26) для среднего заряда большого кластера имеет вид

$$\bar{Z} = \frac{r T_{\text{cl}}}{e^2} \ln \left[\frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T_{\text{cl}}}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{r W}{e^2}, \quad (4.29)$$

так что электронная температура в формуле (3.26) заменена температурой кластера. Соответственно и для характерной температуры T_* , при которой отношение плотностей однократно заряженных кластеров (3.28) равно единице, используется температура кластеров. Таблица 6 содержит температуру кластеров T_* , при которой его средний заряд равен нулю.

Подобным образом можно учесть двухтемпературный режим дуговой плазмы для отрицательно заряженного кластера. В случае, когда заряд кластера определяется прилипанием к нему электронов и положительных ионов, вместо (3.12) имеем следующее уравнение для заряда кластера:

$$x = \ln\left(\frac{1}{x} \sqrt{\frac{MT_e}{m_e T}}\right), \quad |Z| = x \frac{r_W n^{1/3} T_e}{e^2}.$$

В реальности двухтемпературный режим плазмы не принципиален в данном случае. Например, для аргона как буферного газа с атомными ионами аргона в плазме решение этого уравнения дает $x = 4,17$ для $T_e = T$ и $x = 4,45$ для $T_e = 2T$.

4.5. Характер роста заряженных кластеров в плазме

Локальное равновесие между кластерами и их атомным паром определяется равенством суммарной скорости прилипания атомов к кластерам и суммарной скорости испарения кластеров. Но такая система нестабильна, поскольку малые кластеры испаряются, большие растут, и функция распределения кластеров по размерам f_n меняется со временем. Нормируя функцию распределения на плотность кластеров N_{cl} на основе соотношения $\int f_n dn = N_{cl}$, исследуем эволюцию заряженных кластеров в плазме. Если заряд кластера не очень мал, можно пренебречь процессом коагуляции (4.1), так что рост кластеров определяется процессами (1.1). Используя выражения (2.2) и (2.3) для скорости прилипания и испарения атомов, получаем следующее выражение для интеграла столкновений [16, 35], определяемого процессами (1.1):

$$I_{col}(f_n) = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ k_0(T) n^{2/3} f_n \left[N - N_{sat}(T_{cl}) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T_{cl} n^{1/3}}\right) \right] \right\}, \quad (4.30)$$

где учтено, что прилипание атомов связано с газовой температурой, тогда как испарение атомов — с температурой кластеров. Согласно данному виду интеграла столкновений малые кластеры испаряются, большие растут, и критический размер кластера n_{cr} , при котором скорости процессов прилипания и испарения равны, описывается уравнением

$$N = N_{sat}(T_{cl}) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T_{cl} n_{cr}^{1/3}}\right). \quad (4.31)$$

Здесь $\Delta\varepsilon = 2A/3$, A — удельная поверхностная энергия жидкого кластера, которая вводится формулой (2.6), и ее значения приведены в табл. 1 для ряда металлов при температуре плавления. Можно разделить кластеры по размерам на две группы, граница которых $n = n_{cr}$. Обозначая плотности связанных атомов в кластерах для первой и второй групп N_1 и N_2 соответственно, имеем $N_1 + N_2 = N_b$. В процессе эволюции размера кластеров

отсутствуют переходы кластеров из одной группы в другую.

Предполагая локальное равновесие в плазме, мы пренебрегаем неоднородностью плазмы и, следовательно, процессами переноса. Поэтому в данном приближении эволюция кластеров по размеру описывается кинетическим уравнением

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = I_{col}(f_n). \quad (4.32)$$

Дополнительное условие следует из сохранения плотности свободных и связанных атомов. В частности,

$$\frac{dN_b}{dt} = \sum_n n \frac{\partial f_n}{\partial t} = \int_0^\infty k_0(T) n^{2/3} f_n \times \left[N - N_{sat}(T_{cl}) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T_{cl} n^{1/3}}\right) \right] dn = 0, \quad (4.33)$$

где T_{cl} — температура кластеров, которую для простоты мы положим равной газовой температуре T . Уравнение (4.33) учитывает баланс прилипающих и испаряющихся атомов, и устанавливает связь между плотностью свободных атомов N и плотностью этих атомов $N_{sat}(T)$ при давлении насыщенных паров для данной температуры.

Проанализируем эволюцию функции распределения кластеров f_n на основе уравнения (4.32) при условии рассматриваемого равновесия. Эта функция распределения стремится к нулю в пределе больших и малых кластеров, так что будем аппроксимировать ее зависимостью

$$f_n \sim \exp\left[-\left(\frac{n}{n_0}\right)^\alpha - \left(\frac{n_0}{n}\right)^\alpha\right], \quad (4.34)$$

где n_0 , α — параметры. Очевидно, критический размер кластера n_{cr} и его средний размер \bar{n} порядка величины n_0 . Мы считаем, что данный вид функции распределения поддерживается в процессе эволюции кластеров, когда параметр n_0 изменяется. Тогда уравнение баланса связанных атомов для кластеров с $n < n_{cr}$ имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = n_{cr} f(n_{cr}) \frac{dn_{cr}}{dt} - k_0(T) \times \int_0^{n_{cr}} \left[N - N_{sat}(T) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T n^{1/3}}\right) \right] n^{2/3} f_n dn = 0. \quad (4.35)$$

Еще одно интегральное соотношение получим, умножив уравнение (4.32) на n^2 и проинтегрировав по n . Это дает

$$\frac{d\bar{n}^2}{dt} - \frac{\bar{n}^2}{\bar{n}} \frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{2k_0(T)}{N_{cl}} \int_0^\infty \left[N - N_{sat}(T) \exp\left(a \frac{\bar{n}^{1/3}}{n^{1/3}}\right) \right] n^{5/3} f_n dn, \quad (4.36)$$

где $a = \Delta\varepsilon/T\bar{n}^{1/3}$. Отсюда следует

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \gamma k_0 N_{sat}(T) \bar{n}^{2/3}. \quad (4.37)$$

Считая величины $x_{cr} = n_{cr}/n_0$, $\bar{x} = \bar{n}/n_0$ и $\bar{x}^2 = \bar{n}^2/n_0^2$ не изменяющимися со временем и обозначая $x = n/n_0$,

получаем из уравнений (4.35) и (4.36)

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\bar{x}^{1/3}}{x_{cr}^2 f(x_{cr})} \int_0^{x_{cr}} \left[\frac{N}{N_{sat}(T)} - \exp\left(a \frac{\bar{x}^{1/3}}{x^{1/3}}\right) \right] x^{2/3} f(x) dx = \\ &= \frac{2\bar{x}^{1/3}}{x^2 \int_0^\infty f(x) dx} \int_0^\infty \left[\frac{N}{N_{sat}(T)} - \exp\left(a \frac{\bar{x}^{1/3}}{x^{1/3}}\right) \right] x^{5/3} f(x) dx, \end{aligned} \quad (4.38)$$

причем величина N/N_{sat} находится из уравнения (4.33). Решение уравнения (4.38) дает параметр α функции распределения (4.34) и коэффициент в формуле (4.37) для скорости роста кластера.

Характер эволюции кластера определяется параметром $a = \Delta\varepsilon/(T_{cl} \bar{n}^{1/3})$. В частности, рис. 12 дает зависимость n_{cr}/\bar{n} и части s связанных атомов в испаряющихся кластерах (т.е. в кластерах первой группы) от параметра a . Далее, если ввести приведенные скорости испарения v_{ev} и прилипания v_{at} для атомов первой группы и обозначить эти величины для атомов второй группы β_{ev} и β_{at} соответственно, получим

$$v_{ev} + \beta_{ev} = 1, \quad v_{at} + \beta_{at} = 1, \quad \frac{v_{ev}}{v_{at}} > 1, \quad \frac{\beta_{ev}}{\beta_{at}} < 1. \quad (4.39)$$

Тогда величина

$$(v_{ev} - v_{at})Nk_0 \int n^{2/3} f_n dn$$

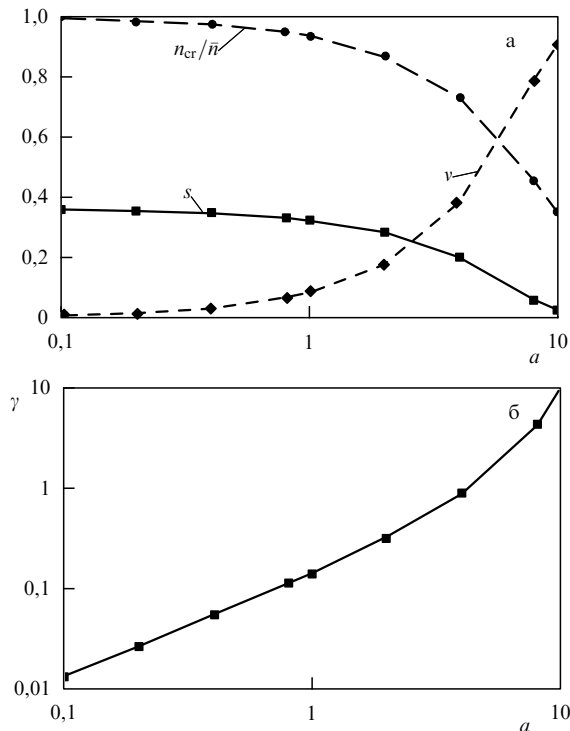


Рис. 12. Параметры равновесия кластеров с собственным атомным паром как функции параметра a : n_{cr}/\bar{n} — отношение критического размера кластера к его среднему размеру, s — доля испаряющихся кластеров, v — отношение потока атомов, переходящих от испаряющихся кластеров к растущим, к полному потоку испаряющихся атомов, γ — параметр в формуле (4.37).

представляет собой число связанных атомов, переходящих от кластеров первой группы к кластерам второй группы в единице объема в единицу времени. На рисунке 12а приведена также зависимость величины $v = v_{ev} - v_{at}$ от параметра a . В частности, в случае $a = 1$ имеем $n_{cr} = 0,94 \bar{n}$, $s = N_1/N_b = 0,32$, $v = 0,085$; зависимость $\gamma(a)$ дана на рис. 12б.

Общий характер процесса образования кластеров, когда газовое соединение жаропрочного металла вводится в дуговую плазму, описано в разделе 2.2. Это соединение разлагается при высоких температурах $T > T_1$, а металлические кластеры устойчивы при температурах $T < T_2$. Следовательно, кластеры могут существовать в интервале температур (2.10) $T_1 < T < T_2$. Нуклеация атомного пара и рост кластеров происходят на основе процессов (1.1) и (4.1). Кластерная плазма существует, если плотность связанных атомов в кластерах N_b заметно превышает плотность свободных атомов N , которая в соответствии с (4.33) порядка плотности атомов $N_{sat}(T)$ при давлении насыщенных паров для заданной температуры. На стадии роста кластеров, когда они нейтральные, он определяется процессом коагуляции (4.1). Тогда средний размер кластеров описывается формулой (4.6б), и скорость роста кластера

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = 3,8 N_b k_0 \bar{n}^{0,2}. \quad (4.40)$$

Эта формула относится к росту нейтральных кластеров, а формула (4.37) характеризует рост как нейтральных, так и заряженных кластеров через их равновесие с нейтральным паром. Как видно, скорости роста кластеров для этих режимов, определяемые формулами (4.37) и (4.40), выражаются через разные параметры. Отметим сильную температурную зависимость для скорости роста в первом случае, тогда как при коагуляции кластеров (4.1) температурная зависимость скорости роста слабая.

Рассмотрим в качестве примера случай, когда соединение WF_6 со средней плотностью молекул $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ введено в плазму. Согласно данным табл. 2 в этом случае кластеры вольфрама существуют в температурном интервале 2600–4100 К. Для определенности рассмотрим область с температурой 3700 К как пример, представленный в разделе 2.3, и возьмем средний размер кластера $\bar{n} = 1000$. При этой температуре $N_{sat} = 6,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и равновесная плотность свободных атомов $N = 1,3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для данных условий $a \approx 1$. Полагая, что остальные атомы металла образуют кластеры, имеем для плотности связанных атомов $N_b = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что заметно превышает плотность свободных атомов. Согласно формулам (4.37) и (4.40) скорость роста кластеров $d\bar{n}/dt$ равна 1×10^5 и $1,6 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ в первом и втором случаях соответственно. Когда кластеры становятся заряженными, коагуляция прекращается из-за отталкивания одинаково заряженных кластеров. Тогда рост кластеров определяется первым режимом роста, и скорость роста кластеров, даваемая формулой (4.37), уменьшается.

Процессы переноса способствуют росту кластеров и их перераспределению по сечению разрядной трубки. Первый тип процесса переноса отвечает транспорту атомов в область роста кластеров. Другой процесс переноса определяется градиентом плотности свобод-

ных атомов из-за градиента температуры. Характерное время первого процесса порядка $\tau_{\text{diff}} \sim r_0^2/D_a \sim 0,1$ с, где r_0 — радиус трубки, D_a — коэффициент диффузии металлических атомов. Характерное время второго механизма переноса, приводящего к концентрированию кластеров в узкой области, определяется формулой (2.20) и составляет $\tau \sim 1$ с.

Еще один процесс переноса возникает в плазме благодаря поперечным электрическим полям. Действительно, в горячей области газового разряда кластеры заряжены положительно благодаря термоэмиссии электронов, а в холодной области плазмы, где заряд кластера определяется прилипанием электронов и ионов к его поверхности, кластер заряжен отрицательно, так что на границе этих областей при температуре T_* кластеры нейтральны. Поскольку поперечные электрические поля газового разряда заставляют положительные ионы двигаться к стенкам, эти поля вызывают движение кластеров в область, где кластеры нейтральные. Типичное время перераспределения кластеров в пространстве благодаря этому эффекту составляет $\tau \sim \Delta x/(EK)$, где Δx — размер области, занятой кластерами, $E \sim T_e/(er_0)$ — характерное значение поперечного электрического поля, K — подвижность кластера. Для характерного размера кластера $n \sim 10^3$ эта оценка дает $\tau \sim 10-100$ с.

Таким образом, в кластерной плазме имеет место специфический характер равновесия, при котором транспортные процессы оказываются слабыми по сравнению с кинетическими. Различные процессы устанавливают равновесие между кластерами и плазмой, характеризующее соответствующими условиями и определенной иерархией времен.

4.6. Кластерная плазма в источниках света

Эффективное взаимодействие металлических кластеров со светом и выгодная форма спектра поглощения делает металлические кластеры эффективными излучателями в источниках света. Поэтому, начиная с работы Вебера и Шолла [31] в 1992 г., несколько типов кластерных источников света было проанализировано экспериментально и теоретически [18, 31–34, 119, 120]. Во всех случаях кластеры находились в плазме. В первой схеме кластерного источника света Вебера и Шолла [31] использовались кластеры вольфрама и рения в микроволновом разряде мощностью 100 Вт. Важным элементом этой схемы является химический регенеративный цикл, который переводит металл в его газовое соединение при низких температурах и в кластеры при высоких температурах. С использованием этой схемы световой выход 56 лм Вт⁻¹ был получен в случае вольфрама и 62 лм Вт⁻¹ в случае рения. Эти величины свидетельствуют о перспективности проведенных экспериментов. В последующем целый ряд других металлов был использован в этой схеме эксперимента [32–34]. Теоретический анализ кластерной лампы связан с применением дуговой плазмы [18, 119, 120]. Далее мы приведем основные особенности кластерной лампы, которые следуют из выполненного выше анализа кластерной плазмы.

Во-первых, кластеры существуют при более высоких температурах по сравнению с твердыми телами, и, поскольку эффективность излучения растет с температурой излучателя, кластерные лампы обеспечивают более высокую эффективность, чем лампы накаливания. Во-вторых, кластерная неустойчивость, которая ведет к

накоплению металла в промежуточной области разряда в виде кластеров, способствует увеличению эффективности кластерных ламп. В-третьих, кластерная плазма нестационарна, и это может быть как достоинством, так и недостатком кластерной лампы. Управляя транспортными процессами с участием кластеров, когда кластеры движутся в горячую область разряда, можно увеличить световой выход данной системы. Очевидно, световые выходы порядка 100 лм Вт⁻¹ достижимы для кластерных ламп, и в случае вольфрама оптимальная температура излучающих кластеров находится в диапазоне 3600–4200 К.

5. Генерация кластеров

5.1. Методы генерации кластеров и применения

Методы генерации кластеров основаны на том факте, что кластеры являются промежуточной фазой при переходе от газа к конденсированному состоянию. Поэтому обычно в этих методах используется превращение газа или пара с остановкой этого процесса на определенной стадии. Чтобы предотвратить последующую коагуляцию, кластеры получают в форме кластерного пучка. Далее с помощью пучка кластеров осуществляются напыление пленок и другие применения.

В таблице 12 приведены основные методы генерации кластеров и их особенности. Проанализируем их вкратце. Один из первых методов получения кластеров связан с бомбардировкой мишени ионами килоэлектронвольтных энергий [69, 121–130]. Образованные в результате ионного удара фрагменты — кластеры могут иметь заряд. Они разделяются и ускоряются. Этот метод позволяет получить пучок небольших кластеров ограниченной интенсивности. Обычно этим методом получают селективные пучки небольших кластеров, предназначенные для исследований.

Таблица 12. Методы генерации пучков кластеров и их особенности

Метод	Объект	Особенности
Килоэлектронвольтные ионы	—	Малые кластеры
Печь и сопло	Легко испаряемый	Средние кластеры, средняя интенсивность
Лазер и сопло	Жаропрочный	Низкая интенсивность
Кластерная плазма	Жаропрочный	Большие кластеры и высокая интенсивность

В более распространенных способах получения кластерного пучка используется конденсация расширяющегося пара. Имеются различные способы создания атомного пара в зависимости от материала кластера и параметров кластерного пучка. Печь используется для легко испаряемых материалов, так что образующийся в ней атомный пар далее расширяется вместе с буферным газом, двигаясь через сопло в вакуум. Охлаждение смеси в процессе ее расширения вызывает конденсацию пара с образованием кластеров. Этот метод обеспечивает генерацию достаточно интенсивных кластерных пучков, которые далее направляются на подложку для получения тонких пленок [131–154]. В случае жаропрочных металлов для их испарения и образования свободных атомов используется лазерный пучок [155–159]. Испаряемые атомы смешиваются с потоком буферного газа, и

последующее расширение смеси ведет к образованию и росту кластеров.

Отметим особенности этих методов. Эффективность образования пара может быть высокой, если вкладываемая энергия тратится на испарение конденсированной фазы. В частности, эрозия металла должна быть высокой при его трансформации в пар, который далее используется для образования кластеров. Будем характеризовать эффективность процесса испарения отношением затраченной энергии к числу образованных атомов, что является энергетической ценой образования атома. Можно продемонстрировать это в случае испарения нити вольфрама, которая одновременно теряет энергию в результате излучения. Тогда цена образования одного атома равна $\varepsilon = 28$ кэВ при температуре нити $T = 3300$ К и $\varepsilon = 4,2$ кэВ при $T = 3600$ К [18]. Энергия связи на один атом вольфрама при этих температурах равна 8,5 эВ согласно данным табл. 1. Как видно, этот метод характеризуется низкой эффективностью. Резкая температурная зависимость энергетической цены атома связана с экспоненциальной температурной зависимостью для потока атомов, испаряющихся с поверхности, а также с тем, что излучение с поверхности дает основной вклад в энергетический баланс системы. Для материалов с низкой температурой испарения, например для меди, использование нагретой нити может быть эффективным.

Лазерное испарение атомов с поверхности позволяет достичь высокой эффективности получения атомного пара жаропрочных металлов в силу природы процесса. Кроме того, для этой цели может быть использован газовый разряд, если он обеспечивает высокую эрозию материалов. В частности, магнетронный разряд ведет к высокой эрозии катода и поэтому может составить основу эффективного генератора кластерных пучков [160–163]. Разряд с полым катодом характеризуется еще более высокой эффективностью распыления катода под действием ионного тока и также подходит для получения атомного пара, который далее преобразуется в кластеры. Эффективный способ образования атомов в вакууме может быть связан с взрывной эмиссией, которая имеет место в вакуумном разряде [164, 165]. Тогда на основной стадии процесса ионный ток создает атомный пар в результате испарения катода и распространяется по этому пару. Каждый испаренный атом впоследствии ионизируется, так что обычно он генерирует один ион и один электрон. Предположив ионы однократно заряженными, получим соотношение $i = 2ej$ между потоком атомов j и плотностью разрядного тока i , в этом случае цена одного атома $\varepsilon = 2eV$, где V — электрическое напряжение разряда. Обычно V порядка потенциала ионизации атома, т.е. $V \sim 10$ эВ. Это свидетельствует о высокой эффективности данного метода получения атомного пара.

Метод генерации кластеров зависит от сорта атомов или молекул, образующих кластер. На рисунке 13 дана схема кластерного источника для генерации молекулярных кластеров [166, 167]. На первой стадии процесса кластеры инертного газа (например, кластеры аргона) образуются в результате адиабатического расширения через малое отверстие (300 мкм в диаметре). Эти кластеры проходят через камеру столкновений, где материал будущих кластеров (например, NaCl) испаряется в нагреваемой током печи. Испаряемые молекулы захватываются кластерами инертных газов и

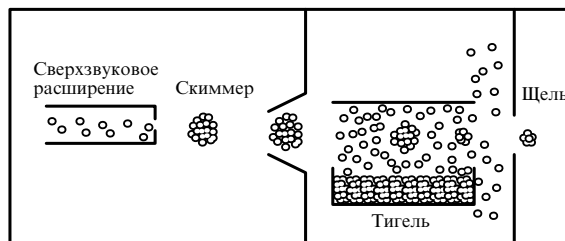


Рис. 13. Схема источника агрегации кластеров. Инертный газ находится в камере, и его кластеры образуются в результате сверхзвукового расширения газа. Молекулы, испаряющиеся в тигеле, прилипают к кластерам и заменяют в них атомы инертного газа [167].

затем испаряют их. В результате образуются молекулярные кластеры, которые могут содержать или нет атомы инертных газов в зависимости от условий агрегации. Этот тип генератора кластеров называется агрегатным источником кластеров [167].

Кластеры обладают высокой химической активностью, так что контакт двух кластеров ведет к их объединению, и свойства сталкивающихся кластеров теряются в образующемся кластере. Поэтому кластеры используются в виде пучка, где они разделены. Возможны различные применения кластерных пучков, мы рассмотрим их вкратце. Достоинство кластерного пучка состоит в возможности заряжать кластеры и ускорять кластерные ионы. Быстрые кластерные ионы могут быть использованы даже в реакциях термоядерного синтеза [168–172]. Удобный метод применения кластерных пучков — изготовление дырок в фольгах [162]. Каждый быстрый кластер подобен снаряду, и параметры дырок зависят от энергии и размера кластера, так что можно управлять плотностью и размером дырок в изготавливаемом сите. Как поток энергичных частиц кластерный пучок используется для чистки поверхностей. Тогда адсорбированные поверхностные атомы испаряются под действием быстрых кластеров [139, 140].

Основное применение кластерных пучков относится к изготовлению так называемых собранных из кластеров материалов, которые обладают специфическими свойствами и относятся к одному из типов наноструктур [173]. Имеются два способа использования для этой цели кластерных пучков. В первом из них, так называемом методе пучка кластерных ионов [175], пучок заряженных жидких кластеров используется для изготовления тонких пленок. По сути дела, этот метод подобен методу напыления атомными пучками. Преимущество метода кластерного пучка состоит в возможности управлять энергией заряженных кластеров и в более технологичном режиме образования пленки. Недостаток метода пучка кластерных ионов связан с низкой интенсивностью пучка. Например, максимальная скорость напыления методом ионного кластерного пучка достигается при напылении серебра и составляет 74 нм с^{-1} [137, 138], что соответствует интенсивности эквивалентного лазерного пучка 1 Вт см^{-2} , обеспечивающего указанный поток напыляемых атомов. В силу низкой интенсивности метод ионного кластерного пучка используется только для изготовления малых элементов микроэлектроники. В другом методе применения кластерных пучков, осно-

ванном на технике напыления кластерным пучком низкой энергии, используется пучок нейтральных твердых кластеров малой энергии [175]. Достоинство этого метода состоит в том, что размеры кластеров в пучке находятся в узком интервале, поскольку этим методом создаются кластеры с магическим числом атомов. Поэтому данный метод позволяет создавать материалы, представляющие собой нанометровые пленки с вбитыми в них кластерами одинаковых размеров. Такие материалы невозможно создавать другими методами, и кластеры различных материалов и размеров могут быть использованы для этой цели (см. [175–179]).

5.2. Генерация кластеров из кластерной плазмы

Ниже мы рассмотрим метод генерации кластеров на основе плазмы послесвечения высокого давления с малой добавкой металла к буферному газу. В стандартных методах генерации кластерных пучков кластеры образуются в процессе расширения газа, находящегося в области сопла, и типичное время этого процесса составляет $\tau \sim 10^{-7} - 10^{-6}$ с. Преимущество метода генерации кластеров в плазме [180, 181] состоит в относительно больших временах их роста. Поэтому данный метод подходит для материалов с низким давлением насыщенных паров, именно, для жаропрочных металлов. Еще одно достоинство данного метода связано с высокой интенсивностью получаемого пучка в силу высокой плотности плазмы. Отметим, что оптимальные параметры кластерной плазмы для генерации кластеров отличаются от их значений в кластерных источниках света. Действительно, для кластерного источника света требуется высокая температура и высокая плотность буферного газа, чтобы затормозить процессы переноса. Кластерная плазма генераторов кластеров характеризуется более низкими температурой и давлением буферного газа.

Общая схема генератора кластерного пучка представлена на рис. 14. Рассматриваемый генератор кластерного пучка состоит из трех основных элементов. Первый из них — плазмотрон низкой мощности (ниже 1 кВт), во второй части генератора узкий пучок молекул впрыскивается вдоль оси протекающей плазмы послесвечения. В этой области молекулы распадаются и образуются кластеры металла. Атомы металла, приходящие со

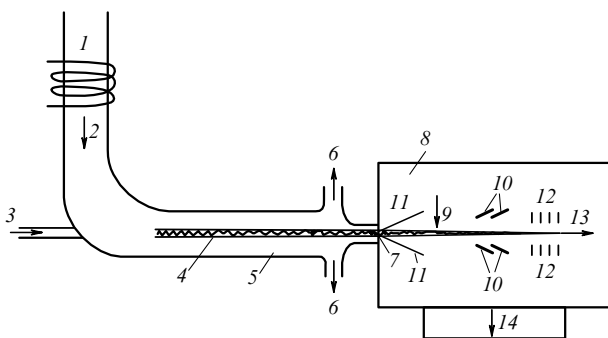


Рис. 14. 1 — генератор плазмы; 2 — поток плазмы; 3 — введение газового соединения жаропрочного металла; 4 — кластерный пучок в потоке плазмы; 5 — газоразрядная трубка; 6 — выход потока плазмы; 7 — сопло для расширения плазмы в вакуум; 8 — вакуумная камера; 9 — электронный пучок; 10 — скимеры; 11 — расширяющийся буферный газ; 12 — электронная оптика; 13 — кластерный пучок; 14 — насосы.

всего объема плазмы, прилипают к кластерам, так что весь металл собирается вблизи оси потока в форме кластеров. В условиях данного метода жаропрочный металл является малой добавкой к буферному газу разряда высокого давления. Кластеры образуются в центральной части этого потока плазмы, где образование конденсированной фазы металла термодинамически выгодно. На последней стадии выделяется центральная часть плазменного потока, содержащая кластеры, и направляется в вакуум, где атомы буферного газа удаляются путем откачки, а кластерный пучок управляется внешними электрическими полями.

Наряду с ростом кластеров происходит их зарядка. Обычно на выходе кластеры заряжены отрицательно. В данной схеме рост и зарядка кластеров протекают вместе с релаксацией плазмы. Далее мы проанализируем эти процессы и покажем реальность метода. Данный метод наряду с генерацией металлических кластеров позволяет выделять жаропрочные металлы из их газовых или летучих соединений.

В случае жаропрочных металлов удобно объединить генерацию кластеров с процессом химической регенерации [31–34], когда газовое соединение MX_k вводится в газ (M — металлический атом, X — атом галогена). Это упрощает введение жаропрочного металла в плазму и предотвращает прилипание металлических атомов к стенкам трубки, в которой течет плазма. Газовое соединение MX_k существует только при низких температурах, а начиная с температуры T_1 соединение MX_k распадается и конденсированная фаза металла становится термодинамически выгодной. При температурах выше T_2 конденсированная металлическая фаза, состоящая из кластеров, превращается в атомный пар. Следовательно, кластеры существуют в области температур (2.10), если в плазме достигается термодинамическое равновесие. Таблица 2 содержит значения этих температур при типичных условиях в плазме.

Метод химической регенерации [31] для введения металлических атомов в плазму позволяет достичь высокой плотности металлических атомов в горячей области, что приводит к высоким интенсивностям получаемого кластерного пучка. В стандартных методах генерации кластеров на основе испарения атомов металла с поверхности плотность атомов ограничивается их плотностью при давлении насыщенного пара, соответствующем температуре поверхности. Таблица 13 содержит величины $N_{\text{sat}}(T_m)$ для плотности атомов в насыщенном паре при температуре плавления. Как видно, эти величины значительно меньше получаемых при распаде газовых или летучих соединений металла.

Коэффициенты диффузии больших кластеров в буферном газе обратно пропорциональны площади их поверхности: $D_n = D_0/n^{2/3}$, причем параметр D_0 определяется формулой (2.15) в рамках модели жидкой капли для кластера, его значения даны в табл. 3. Отсюда на основе соотношения Эйнштейна можно найти подвижность кластера K , которая является отношением дрейфовой скорости кластера w во внешнем электрическом поле к напряженности поля E . Имеем

$$K = \frac{ZeD}{T}, \quad (5.1)$$

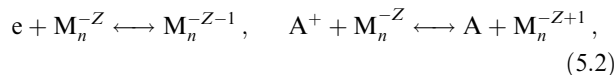
где Z — заряд кластера. Для определенности мы рассматриваем режим зарядки кластера в результате

Таблица 13. Параметры* паров металлов и характеристики рассеяния кластеров в аргоне

Металл	$N_{\text{sat}}(T_m), 10^{13} \text{ см}^{-3}$	$Kn^{1/3}, \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$	$\theta n^{1/3}$
Ti	2,4	0,44	0,58
V	11	0,48	0,63
Fe	17	0,50	0,66
Co	3,5	0,51	0,67
Ni	2,1	0,52	0,67
Zr	0,005	0,40	0,52
Nb	0,39	0,44	0,58
Mo	13	0,46	0,61
Rh	1,9	0,48	0,63
Pd	22	0,47	0,62
Ta	2,3	0,44	0,59
W	13	0,46	0,61
Re	8,1	0,47	0,62
Os	9,6	0,48	0,63
Ir	3,2	0,47	0,62
Pt	0,081	0,46	0,61
Au	0,017	0,45	0,59
U	$5,4 \times 10^{-7}$	0,39	0,55

* $N_{\text{sat}}(T_m)$ — плотность атомов насыщенного пара при температуре плавления, K — подвижность кластеров при $T = 1000 \text{ К}$ и плотности атомов аргона $2,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$; n — число атомов в кластере, θ — угол распыливания кластерного пучка.

прилипания электронов и ионов к его поверхности в соответствии со схемой



где M — атом металла, A — атом буферного газа. Кластеры оказываются отрицательно заряженными, их заряд приведен в табл. 6 вместе с граничной температурой T_* , ниже которой имеет место данный режим зарядки кластеров. Как видно, отрицательный заряд кластера слабо зависит от материала кластеров, и усреднение по жаропрочным металлам, используемым в табл. 6, дает для среднего заряда кластера

$$\bar{Z} = (0,080 \pm 0,005) \left(\frac{T}{1000} \right) n^{1/3}, \quad (5.3)$$

где температура T выражена в градусах Кельвина.

Для больших кластеров и плазмы послесвечения невысокой температуры заряд кластеров при рассматриваемом режиме зарядки можно определить с помощью формулы (3.12). Поскольку $Z \sim T$ и $Z \sim n^{1/3}$, имеем $K \sim \sqrt{T} n^{-1/3}$. Таблица 13 содержит подвижности больших металлических кластеров в плазме аргона при температуре $T = 1000 \text{ К}$. Усредняя по материалу кластеров, получим для подвижности кластера (в $\text{см}^2 (\text{В с})^{-1}$ при нормальной плотности атомов аргона)

$$K = (0,46 \pm 0,03) n^{-1/3} \sqrt{\frac{T}{1000}}, \quad (5.4)$$

где температура выражена в градусах Кельвина. На основании этого можно убедиться, что перемещения кластеров в потоке плазмы под действием поперечных электрических полей относительно малы. Поскольку даже в режиме зарядки (5.2), приводящем к высоким зарядам кластера, перемещения кластера за время потока плазмы малы, кластеры сохраняют свои положения

относительно оси потока во время движения плазмы. Поэтому можно создать узкий пучок кластеров, если кластеры образуются вблизи оси, как это имеет место в случае, когда молекулы, содержащие металлические атомы, распадаются вблизи оси потока.

Анализируя характер образования и эволюции кластеров в потоке плазмы, мы будем использовать два примера, чтобы показать реальность данной схемы генерации кластерного пучка. В первом случае пучок кластеров иридия образуется из соединения IrF_6 , введенного с концентрацией 10^{-3} в аргон под давлением 100 торр, так что образуемые кластеры иридия могут быть использованы для изготовления родий-иридиевых термомпар. Во втором случае кластеры молибдена образуются из молекул MoF_6 , введенных со средней концентрацией 10^{-3} в аргон при давлении 1 атм, и далее эти кластеры направляются на мишень для изготовления молибденового зеркала [160]. Согласно данным табл. 2 кластеры иридия образуются при температурах ниже $T_2 = 3200 \text{ К}$, тогда как молекулы IrF_6 распадаются при температурах выше $T_1 = 1300 \text{ К}$. Подобным образом имеем, что кластеры молибдена существуют при температурах ниже $T_2 = 3200 \text{ К}$, а молекулы MoF_6 распадаются при температурах выше $T_1 = 2300 \text{ К}$. Точность этих величин составляет 100–200 К. В обоих случаях мы выбираем начальную температуру в центре потока, равную 3300 К.

5.3. Газодинамические и тепловые процессы в потоке плазмы

В силу малой концентрации металлической компонента не влияет на газодинамические и тепловые параметры потока плазмы, что позволяет при анализе этих параметров ограничиться только буферным газом. Существенно изменение температуры T по сечению потока, и для простоты мы используем параболический профиль температуры

$$T(\rho) = T_0 - \frac{T_0 - T_w}{r_0^2} \rho^2, \quad (5.5)$$

где ρ — расстояние от центра трубки, r_0 — радиус разрядной трубки, T_0, T_w — температуры в центре и на стенках трубки.

Из уравнения Навье–Стокса [182, 183] имеем следующее распределение скорости потока u_z по сечению трубки:

$$u_z(\rho) = \frac{dp}{dz} \left[\ln \frac{r_0}{\rho} \int_0^\rho \frac{\rho' d\rho'}{\eta(\rho')} + \int_\rho^{r_0} \ln \frac{r_0}{\rho'} \frac{\rho' d\rho'}{\eta(\rho')} \right], \quad (5.6)$$

где ось z направлена вдоль потока, η — коэффициент вязкости буферного газа, p — давление газа. Коэффициент вязкости падает в несколько раз по мере перемещения от центра к стенкам, но удобно рассмотреть это на основе модели с постоянной температурой по сечению трубки, когда скорость потока равна [182, 183]

$$u(\rho) = u_0 \left(1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} \right), \quad u_0 \equiv u(0) = \frac{r_0^2}{4\eta} \frac{dp}{dz},$$

и расход газа составляет

$$G = \int N_a u_z(\rho) 2\pi\rho d\rho = \frac{\pi r_0^2}{2} N_a u_0,$$

где N_a — плотность атомов буферного газа. В случае изменения температуры газа по сечению трубки мы введем эффективную температуру T_{eff} , так что расход газа равен этой величине при постоянной температуре T_{eff} по сечению, т.е.

$$G = \int N_a u_z(\rho) 2\pi\rho d\rho = \frac{\pi r_0^4 N_a(T_{\text{eff}})}{8\eta(T_{\text{eff}})} \frac{dp}{dz} = N_a(T_{\text{eff}}) \frac{u_0(T_{\text{eff}})}{2} \pi r_0^2. \quad (5.7)$$

Значения эффективной температуры T_{eff} в зависимости от температуры в центре T_0 , приведенные в табл. 14 для аргона, получены с использованием температурной зависимости коэффициента вязкости аргона $\eta(T) \sim T^{0,71}$ [84] и плотности атомов $N_a(T) \sim 1/T$. Введение эффективной температуры упрощает анализ проблемы.

Таблица 14. Эффективная температура T_{eff} для потока аргона в цилиндрической трубке и отношение скорости на оси $u_0(T_{\text{eff}})$ к этой величине при температуре стенок в сечении трубки и при том же градиенте давления

$T_0, 10^3 \text{ K}$	0,3	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$T_{\text{eff}}, 10^3 \text{ K}$	0,3	0,428	0,721	1,00	1,27	1,54	1,80	2,06	2,32
$T', 10^3 \text{ K}$	0,3	0,429	0,731	1,02	1,31	1,59	1,87	2,15	2,43
$\frac{u_0(T_{\text{eff}})}{u_0(T_w)}$	1	0,755	0,501	0,390	0,324	0,281	0,249	0,225	0,206

Другая эффективная температура может быть введена для мощности потока. Пренебрегая вкладом в энтальпию потока за счет его кинетической энергии, поскольку скорость потока мала по сравнению со скоростью звука, имеем для энтальпии, приходящейся на единицу объема, $h = c_p T(\rho) N_a(\rho) = c_p p$, где $c_p = 5/2$ — теплоемкость одного атома и использовано уравнение состояния $p = N_a T$ для идеального газа. Отсюда имеем для мощности P , переносимой потоком,

$$P = \int h u_z(\rho) 2\pi\rho d\rho = h \frac{u_0(T')}{2} \pi r_0^2,$$

где T' — эффективная температура для этого процесса, ее значения даны в табл. 14, из которой следует, что эффективные температуры для расхода газа T_{eff} и переносимой мощности T' различаются слабо. Это позво-

ляет нам связать параметры переноса

$$P = c_p T_{\text{eff}} G. \quad (5.8)$$

Считая, что перенос тепла определяется теплопроводностью буферного газа, получим уравнение баланса тепла для потока

$$\frac{dP}{dz} = 2\pi r_0 \kappa(T_w) \frac{dT}{dr}(r_0) = 4\pi \kappa(T_w) \Delta T,$$

где $\kappa(T_w)$ — коэффициент теплопроводности буферного газа вблизи стенок, $\Delta T = T_0 - T_w$ — разность температур в центре и на стенках. Отсюда имеем для изменения этой величины вдоль потока

$$\Delta T = C \exp\left(-\frac{z}{l}\right), \quad l = \alpha G. \quad (5.9)$$

Согласно данным табл. 14 величина $(T_{\text{eff}} - T_w)/\Delta T = 0,57 \pm 0,01$ при условиях, представляющих интерес для данного анализа. Таблица 15 дает значения параметра α для различных буферных газов, когда стенки находятся при комнатной температуре. Видно, что расход газа не может быть слишком малым. Параметры потока плазмы для рассматриваемых примеров кластеров иридия и молибдена приведены в табл. 16. В частности, длины l в этих случаях оказываются большими для обеспечения уменьшения температуры в центре до величины T_1 в лабораторных трубках постоянного радиуса. Эту длину можно уменьшить, используя расширяющуюся трубку.

Таблица 15. Коэффициент α в формуле (5.9)

Буферный газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂
$\alpha, 10^{-21} \text{ см с}$	1,0	3,2	8,8	16	27	6,0	5,9

Таблица 16 дает также числа Рейнольдса для потоков в рассматриваемых случаях. Число Рейнольдса вводится как $Re = u_0 r_0 m_a N_a(T_{\text{eff}})/\eta(T_{\text{eff}})$, где m_a — масса атома, r_0 — радиус трубки. При этих числах Рейнольдса потоки плазмы являются ламинарными и перенос тепла происходит за счет теплопроводности газа. Значения градиента давления dp/dz следуют из формулы (5.7). Поскольку эта величина мала, давление газа постоянно ($p = \text{const}$) вдоль потока.

Когда содержащие атом металла молекулы вводятся в плазму, они распадаются при столкновении с атомами

Таблица 16. Параметры потоков плазмы и протекающих в ней процессов для рассматриваемых примеров образования иридиевых и молибденовых кластеров

Параметр	Ir	Mo	Параметр	Ir	Mo
p , атм	0,13	1	δT , К	60	100
T_0 , К	3300	3300	ρ_h , см	0,1	1
u_0 , 10^3 см с^{-1}	12	6	A	1×10^5	2×10^4
G_{Ar} , г с^{-1}	0,7	2	t_{max} , 10^{-5} с	9	5
τ_{ch} , 10^{-3} с	0,1	2	$N(t_{\text{max}})$, 10^{15} см^{-3}	6	5
D , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	50	7	N_{cl} , 10^{12} см^{-3}	1	3
χ , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	90	15	$n(t_{\text{max}})$, 10^3	6	2
l , см	60	260	$n(\tau_{\text{ch}})$, 10^3	7	70
dp/dz , атм см^{-1}	3×10^{-6}	2×10^{-5}	n	7×10^3	1×10^6
Re	300	1000	ρ_0 , см	0,2	0,1
G_M , мг с^{-1}	3	5	τ_{at} , с	2×10^{-5}	2×10^{-6}
j_M , мг $(\text{см}^2 \text{ с})^{-1}$	20	100	N_e , см^{-3}	3×10^{12}	4×10^{12}
I , А	3×10^{-4}	3×10^{-5}	N'_e , см^{-3}	1×10^{10}	2×10^{10}

буферного газа. Условие для распада молекул в центральной области потока записывается как

$$\frac{1}{\tau_{\text{ch}}} = k_g N_a \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{ch}}}{T}\right) > \frac{1}{\tau_0}. \quad (5.10)$$

Здесь $k_g \sim 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ — газокинетическая константа скорости процесса, ε_{ch} — энергия связи атомов галогена в молекуле, τ_0 — типичное транспортное время для ухода молекулы из центральной области, где $\Delta T \sim T^2/\varepsilon_{\text{ch}}$, т.е. где скорость распада молекулы того же порядка, что и в центре. Ширина этой области для профиля температуры (5.5) и $T_0 \gg T_w$ имеет вид $\rho \sim r_0 \sqrt{T_0/\varepsilon_{\text{ch}}}$. Поскольку образуемые металлические атомы сразу же прилипают к кластерам, мы требуем, чтобы условие (5.10) выполнялось при температуре T_2 из табл. 2, ниже которой кластеры существуют. В частности, в случае распада MoF_6 , когда $\varepsilon_{\text{ch}} \approx 4 \text{ эВ}$, критерий (5.10) выполняется при давлениях $p > 0,1 \text{ атм}$. Добавим, что размер области ρ , в которой эффективно распадаются молекулы, несколько превышает размер области образования кластеров, как это вытекает из последующих оценок.

Далее, распад молекул ведет к падению температуры буферного газа. Таблица 16 содержит значения δT уменьшения температуры буферного газа для рассматриваемых случаев при средней концентрации молекул 10^{-3} и в предположении сохранения профиля температур (5.5) после охлаждения газа. На самом деле охлаждение газа может быть сильнее, поскольку за время распада молекул тепло распространяется на ограниченное расстояние $\rho_h^2 \sim 6\chi\tau_{\text{ch}}$. Это требует использования более высоких температур в центре.

5.4. Процессы конденсации в плазме послесвечения

Образование кластеров из металлических атомов может происходить в двух режимах в соответствии с формулами (4.10) и (4.11). Если время распада молекул τ_{ch} мало по сравнению с характерным временем τ превращения атомного пара в газ кластеров, справедлив первый режим процесса конденсации, описываемый формулами (4.10). В противоположном предельном случае параметры образующихся кластеров определяются формулами (4.11). В случае генерации кластеров иридия имеем $\tau_{\text{ch}} \sim \tau$, тогда как в случае кластеров молибдена $\tau_{\text{ch}} \gg \tau$. Поэтому будем основываться на втором режиме конденсации, его параметры для рассмотренных случаев приведены в табл. 16. Отметим задержку процесса конденсации из-за образования двухатомных молекул, которое происходит при тройных столкновениях. На следующей стадии двухатомные молекулы являются центрами конденсации, и последующий рост кластеров происходит скорее, чем образование двухатомных молекул. Поэтому по окончании процесса превращения атомного пара в кластеры они оказываются большими.

Таблица 16 содержит параметры роста кластеров, которые включают t_{max} — максимальное время жизни атомов по отношению к прилипанию к кластерам, $N(t_{\text{max}})$ — плотность атомов металла, $n(t_{\text{max}})$ — характерный размер кластера к этому моменту времени, N_{cl} — плотность кластеров, которая достигается к моменту времени t_{max} и далее меняется слабо, а также $n(\tau_{\text{ch}})$ — типичный размер кластера, когда распались все молекулы. Мы считаем, что сначала молекулы находятся на оси потока и далее распространяются по сечению трубки

в результате диффузии, как и образуемые металлические атомы. Но образуемые кластеры в силу малой подвижности сохраняют свои позиции по отношению к оси потока в процессе эволюции плазмы.

Образуемый атом прилипает к кластеру, характерное время этого процесса равно

$$\tau_a \sim \frac{n^{1/3}}{k_0 N_b}, \quad (5.11)$$

где N_b — плотность связанных атомов. Максимум плотности свободных металлических атомов достигается к моменту времени t_{max} . Поэтому ширина образуемого пучка кластеров определяется расстоянием, которое молекулы и атомы проходят за время t_{max} . Образующиеся позже атомы прилипают к кластерам, находящимся в этой области размера $\rho_0 = \sqrt{6Dt_{\text{max}}}$, который мал по сравнению с радиусом трубки r_0 . Если атом образовался за пределами занимаемой кластерами области, он возвращается туда и прилипает к кластерам. Только малая часть атомов может достичь стенок трубки, поскольку

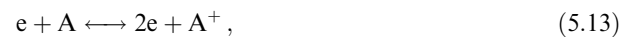
$$r_0 \gg \rho_0. \quad (5.12)$$

Поэтому радиус трубки r_0 является произвольным параметром, который должен удовлетворять только критерию (5.12).

После того как все молекулы распались и образовавшиеся атомы превратились в кластеры, рост кластеров происходит за счет коагуляции (4.1), если кластеры нейтральные. Тогда средний размер кластера определяется формулой (4.6б). Этот размер кластера для рассматриваемых случаев дан в табл. 16 для длины трубки 30 см. Отметим, что конечный размер кластеров сильно зависит от начальной плотности металлических атомов.

5.5. Релаксация кластерной плазмы послесвечения

Поскольку плазма послесвечения не поддерживается внешним источником, температура и плотность электронов и ионов в ней падают со временем. Проанализируем характер релаксации этой плазмы, сначала считая ее равновесной. На первой стадии эволюции плазмы плотность электронов и ионов однозначно зависит от ее температуры, которая одинакова для электронов и буферного газа. Ниже некоторой температуры T_{eq} на эволюцию плотности электронов влияет скорость охлаждения плазмы, которую мы описываем параметром dT/dt . Наряду с этим плотность электронов определяется процессами



и уравнение баланса для плотности электронов N_e имеет вид [184, 185]

$$\frac{dN_e}{dt} = K_3 [N_S^2(T) - N_e^2] N_e, \quad (5.14)$$

где K_3 — коэффициент трехчастичной электрон-ионной рекомбинации, $N_S(T)$ — равновесная плотность электронов при ионизационном равновесии. В уравнении (5.14) использован принцип детального равновесия для скорости ионизации атома электронным ударом. Как следует

из этого уравнения, при медленном охлаждении $N_e = N_S(T)$, т.е. поддерживается ионизационное равновесие, а температура T_{eq} , при которой оно нарушается, дается формулой [184, 185]

$$K_3(T_{\text{eq}})N_S^2(T_{\text{eq}}) = \frac{e^C}{2} \frac{I}{T_{\text{eq}}^2} \frac{dT}{dt}, \quad (5.15)$$

где $C = 0,577$ — постоянная Эйлера, I — потенциал ионизации для атома буферного газа. При температурах ниже T_{eq} решение уравнения (5.13) в случае $dT/dt = \text{const}$ имеет вид

$$\frac{1}{N_e^2(t)} = \frac{4TK_3}{7dT/dt}, \quad T \ll T_{\text{eq}}, \quad (5.16)$$

где T — текущая температура в момент времени t . Удобно переписать эту формулу в виде

$$N_e = N_0 \sqrt{\frac{dT}{dt}} \left(\frac{T}{1000} \right)^{7/4}, \quad (5.17)$$

где $N_0 = 1,6 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$, температура выражена в градусах Кельвина, dT/dt — в градусах Кельвина в секунду.

Как следует из соотношения (5.15) и формулы Саха (3.21) для плотности электронов, граничная температура определяется комбинацией параметров

$$\frac{1}{N_a} \frac{dT}{dt},$$

где N_a — плотность атомов буферного газа. Таблица 17 содержит граничную температуру T_{eq} для аргона и криптона при разных значениях этого параметра. Сравнивая эту температуру с областью температур (2.10) для роста кластеров (см. табл. 2), находим, что рост кластеров происходит в неравновесной плазме.

Таблица 17. Граничная температура T_{eq} для равновесия в плазме аргона и ксенона согласно формуле (5.15)

$\frac{1}{N_a} \frac{dT}{dt}, \text{ К см}^3 \text{ с}^{-1}$		10^{-16}	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}
$T_{\text{eq}}, 10^3 \text{ К}$	Ar	4,8	5,2	5,6	6,0	6,5
	Xe	3,7	3,9	4,2	4,5	4,9

Рассмотренный характер релаксации плазмы имеет место при отсутствии кластеров. Прилипание электронов и ионов к кластерам ведет к зарядке последних и рекомбинации электронов и ионов по схеме (5.2). В результате плотность электронов и ионов падает с характерной скоростью, определяемой формулами (3.11),

$$\frac{1}{\tau_{\text{at}}} = \frac{k_0 x N_b}{n^{1/3}}, \quad (5.18)$$

где x — решение уравнения (3.12) (см. табл. 5). С образованием кластеров процесс прилипания электронов и ионов происходит быстро (см. данные табл. 16 для рассматриваемых случаев). Поэтому плотность электронов и ионов в области, занятой кластерами, падает резко, и далее она определяется транспортом плазмы из областей, свободных от кластеров.

Обозначим ρ_0 радиус области, занятой кластерами, N'_e плотность электронов в этой области и N_e плотность электронов в соседних областях, где кластеры отсутствуют. В силу указанного характера равновесия, уравнение баланса для переноса и гибели плазмы имеет вид

$$\rho_0^2 \frac{N'_e}{\tau_a} \sim D_a N_e, \quad (5.19)$$

где D_a — коэффициент амбиполярной диффузии плазмы. Таблица 16 дает значения плотности электронов и ионов N'_e на выходе плазмы для рассматриваемых случаев и указанного характера равновесия в плазме.

5.6. Зарядка кластеров

После образования кластеров в результате процессов (5.2) прилипания к ним электронов и ионов они приобретают отрицательный заряд. Этот заряд для кластеров жаропрочных металлов равен приблизительно $Z = 0,08n^{1/3}$ при температуре $T = 1000 \text{ К}$. Введем характерное время релаксации плазмы τ_{rel} . Критерий зарядки кластеров на основе процессов (5.2) требует, чтобы скорость термоэмиссии электронов с поверхности кластеров изменялась быстрее, чем плотность электронов, и записывается в виде

$$\frac{1}{\tau_{\text{rel}}} \ll \frac{dT}{dt} \frac{W}{T^2}, \quad (5.20)$$

где W — работа выхода металла, совпадающая с потенциалом ионизации большого кластера. Правая часть этого соотношения равна $1 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ в случае образования иридиевых кластеров на выходе плазмы ($T = 1200 \text{ К}$) и $3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ для кластеров молибдена ($T = 2200 \text{ К}$ на выходе плазмы). Скорость прилипания электронов и ионов к кластерам значительно превышает эти значения, и поэтому на первой стадии эволюции кластерной плазмы послесвечения основную роль играют процессы (5.2). Заряд кластера для этого режима релаксации плазмы, который быстро заканчивается, дан в табл. 6.

Когда плотность электронов и ионов упадет заметно, так что $T > T_*$ (T_* — температура нейтральности кластера, см. табл. 6), кластеры приобретают положительный заряд. В этом случае имеет место равновесие

$$M_n \longleftrightarrow M_n^+ + e, \quad (5.21)$$

и средний заряд кластера Z следует из баланса скоростей этих процессов. Имеем

$$Z = \frac{v_{\text{em}}}{N_{\text{cl}} k_e n^{2/3}}, \quad (5.22)$$

где $v_{\text{em}}(T)$ — частота термоэмиссии электронов с поверхности одного кластера, N_{cl} — плотность кластеров, k_e — приведенная константа скорости столкновения электронов с кластером ($k_e = 2,4 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при $T = 2200 \text{ К}$); здесь использовано соотношение $N_e = ZN_{\text{cl}}$ для плотности электронов, т.е. мы пренебрегли транспортом освобождающихся электронов из области, занятой кластерами. В частности, для кластеров молибдена на выходе плазмы ($T = 2200 \text{ К}$) имеем вблизи оси потока плазмы $Z \sim 0,1$. Частоты термоэмиссии электронов для кластеров иридия и молибдена $v_{\text{em}}(T)$ приведены в табл. 18

Таблица 18. Температура нейтральности кластеров T_* и частота термоэмиссии электронов для больших кластеров иридия и молибдена

$N_e, \text{см}^{-3}$		10^8	10^9	10^{10}	10^{11}	10^{12}	10^{13}	10^{14}	10^{15}
Ir	$T_*, 10^3 \text{ K}$	1,85	2,00	2,19	2,41	2,69	3,03	3,47	4,07
	$v_{em}/n^{2/3}, \text{с}^{-1}$	1,2	13	170	$2,0 \times 10^3$	$2,6 \times 10^4$	$3,3 \times 10^5$	$4,2 \times 10^6$	$5,9 \times 10^7$
Mo	$T_*, 10^3 \text{ K}$	1,59	1,71	1,86	2,04	2,25	2,51	2,84	3,26
	$v_{em}/n^{2/3}, \text{с}^{-1}$	0,059	0,68	8,1	96	$1,2 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$1,9 \times 10^5$	$2,5 \times 10^6$

вместе с плотностями электронов, которые обеспечивают нейтральность кластеров при указанной температуре.

Следующая стадия зарядки кластеров определяется транспортом электронов и ионов в занятую кластерами область. В этом случае время релаксации равно $\tau_{rel} \sim r_0^2/(6D_a) \sim 0,1 \text{ с}$, и критерий (5.20) выполняется, но время установления равновесия (5.2) оказывается большим (это время равно $\sim 1/v_{em}(T)$ для заданной температуры). В результате кластеры заряжены отрицательно, но их заряд ниже, чем в случае равновесия (5.2).

5.7. Процессы в расширяющейся плазме послесвечения, содержащей кластеры

На последней стадии эволюции плазмы центральная часть потока плазмы, которая содержит кластеры, отделяется от потока и направляется в вакуум. После этого атомы буферного газа отбираются от потока путем откачки, и пучок заряженных кластеров управляется внешними поперечными и продольными полями. Это возможно при низких давлениях буферного газа. На этой стадии можно дополнительно зарядить кластеры, если пучок кластеров пересечь электронным пучком или пропустить его через газоразрядную плазму. Если заряд кластера определяется процессами (5.2), ток зарядки I для рассматриваемых примеров приведен в табл. 16, а подвижность заряженных кластеров, приведенная к нормальной плотности аргона, определяется формулой (5.4) и дана в табл. 16 для температуры $T = 1000 \text{ K}$. Поскольку режим (5.2) устанавливается частично, эти значения завышены, и мы используем их для оценок. На основе этих оценок можно убедиться, что транспорт заряженных кластеров несуществен в потоке плазмы и становится существенным при низком давлении буферного газа. Тогда пучок кластеров может быть сфокусирован и ускорен.

Когда кластерный пучок движется в продольном поле в потоке плазмы, он расплывается в результате столкновений с атомами буферного газа. Введем характерный угол дисперсии θ для кластерного пучка в буферном газе:

$$\theta = \frac{\Delta x}{wt} = \frac{\sqrt{2Dt}}{wt},$$

где $\Delta x^2 = 2Dt$ — пространственное расплывание пучка за время t . Скорость дрейфа кластера в электрическом поле напряженностью E составляет $w = KE$, и эта формула дает

$$\theta = \frac{\Delta x}{wt} = \frac{2D}{EK\Delta x}. \quad (5.23)$$

Этот угол отклонения не зависит от плотности атомов N_a и температуры T , и $\theta \sim n^{-1/3}$. Значения этого угла отклонения в аргоне при $\Delta x = 0,5 \text{ см}$, $E = 10 \text{ В см}^{-1}$,

приведенные в табл. 13, свидетельствуют о возможности управлять пучком заряженных кластеров. При этом необходимо учитывать, что заряженные кластеры создают высокие электрические поля, которые приводят к дополнительной дисперсии пучка кластеров. Таблица 16 содержит токи зарядки кластеров I , которые обеспечивают зарядку кластеров в режиме (5.2). При отделении пучка кластеров от плазмы возникает нескомпенсированный электрический заряд пучка, составляющий соответственно $3 \times 10^{10} e \text{ см}^{-1}$ и $4 \times 10^9 e \text{ см}^{-1}$ для рассматриваемых пучков кластеров иридия и молибдена, если они движутся со скоростью звука для аргона. Этот заряд создает высокие электрические поля, которые вызывают дополнительную дисперсию кластерного пучка. Поэтому в действительности заряд кластеров оказывается ниже, чем это имеет место при режиме зарядки (5.2).

Ранее мы пренебрегли присутствием галогенов в плазме. Действительно, при высоких температурах $T > T_1$ атомы галогена не реагируют с кластерами, а при низких температурах на выходе кластерного пучка они откачиваются. Тем не менее это технологическая проблема, требующая подбора материала стенок и очистки откачанного буферного газа. Взаимодействие кластеров с электронами приводит к удалению атомов галогенов с поверхности кластера в виде отрицательных ионов. Вместе с тем прилипание электронов к атомам галогенов, если оно происходит эффективно, делает плазму состоящей из положительных и отрицательных ионов, что изменяет характер процесса зарядки кластеров. Тем самым присутствие атомов галогенов в плазме может повлиять и на характер протекающих в ней физических процессов, что требует дополнительного анализа.

Когда плазма послесвечения с кластерами движется после сопла, атомные частицы рассеиваются и откачиваются из потока плазмы, тогда как столкновение кластера с атомами буферного газа не ведет к заметному рассеянию из-за большой массы кластера. Поэтому атомы буферного газа удаляются из потока плазмы в результате рассеяния. Откачка позволяет удалить атомы, двигающиеся к стенкам. В результате через некоторое время поток плазмы с кластерами превращается в пучок кластеров. В этом методе важно, что кластеры собираются вблизи центра разрядной трубки, а это позволяет использовать только центральную часть потока плазмы для генерации кластеров.

Как следует из проведенного анализа, плазменный метод генерации кластеров обеспечивает высокую интенсивность кластерного пучка. Действительно, максимальный поток кластеров в рамках стандартного метода для серебра составляет $80 \text{ мкг (см}^2 \text{ с)}^{-1}$ [137, 138], тогда как поток кластеров из плазмы G_M превышает эту величину на два-три порядка (см. табл. 16). Принципиально

использование метода химической регенерации [31], что обеспечивает высокую плотность металлических атомов. Если эти атомы образуются при испарении с поверхности металла, то плотность атомов не превышает их плотность при давлении насыщенных паров, отвечающем температуре поверхности (см. табл. 13), что ведет к низкой интенсивности кластерного пучка. Тем не менее такой метод получения металлического пара может быть использован в генераторах кластеров в силу его технологической простоты. К этому добавим, что создание кластеров вблизи оси потока плазмы упрощает извлечение кластеров из плазмы, а характерный размер кластеров связан с давлением буферного газа. Следовательно, рассматриваемый метод генерации кластерных пучков жаропрочных металлов обеспечивает хорошие выходные параметры кластерного пучка.

Таким образом, генерация кластерного пучка из плазмы определяется конкуренцией ряда процессов и возможна в узкой области параметров плазмы. В частности, на первой стадии процесса параметры плазмы должны, с одной стороны, обеспечить быстрое разложение молекул с образованием металлических атомов и, с другой стороны, быструю конденсацию металла. Рассматриваемый метод позволяет концентрировать кластеры в центральной части потока плазмы, что увеличивает плотность потока кластеров и упрощает их извлечение из потока плазмы. Хотя из-за конкуренции различных процессов данный метод требует специального анализа для каждого конкретного случая, он подходит для разных жаропрочных металлов. Поскольку весь атомный пар в этом методе превращается в кластеры, этот метод генерации кластерных пучков обеспечивает такую же скорость осаждения атомов на мишенях, как в случае атомных или ионных пучков. Но заряженные кластеры фокусируются и управляются лучше благодаря их большой массе. Это означает, что кластерная технология осаждения пленок жаропрочных металлов имеет преимущества перед методами, в которых используются атомные или ионные пучки.

6. Заключение

Кластерная плазма представляет собой специфический физический объект, так как кластеры растут и испаряются в плотном ионизованном газе. Хотя эта плазма находится в локальном термодинамическом и ионизационном равновесии в силу слабости транспортных процессов, она неравновесна по отношению к процессам роста и испарения кластеров. Процессы роста кластеров сочетаются с процессами их зарядки, и в зависимости от условий система допускает разный характер эволюции. Кластерная плазма может быть использована в источниках света, для генерации кластерных пучков, которые далее могут быть применены для напыления или изготовления наноструктурных материалов. Кроме того генерация кластерных пучков может быть использована для извлечения жаропрочных металлов из их соединений. Тем самым, кластерная плазма может быть основой тонкой технологии, основанной на наноструктурных материалах.

Автор благодарен В.П. Крайнову за ценные дискуссии. Работа частично поддержана грантом РФФИ (99-02-16094).

Список литературы

1. Reist P C *Introduction to Aerosol Science* (New York: Macmillan Publ. Comp., 1984)
2. Smirnov B M *Physics of Ionized Gases* (New York: Wiley, 2000)
3. Kaplan S A, Pikel'ner S B *Interstellar Medium* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1982)
4. Цытович В Н *УФН* **167** 57 (1997)
5. Morfill G E et al. *Phys. Plasma* **6** 1 (1999)
6. Tsytoich V N *Aust. J. Phys.* **51** 763 (1998)
7. Chu J H, Lin I *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009 (1994)
8. Thomas H et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 652 (1994)
9. Hayashi Y, Tachibana K *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L804 (1994)
10. Melzer A, Trottenberg T, Piel A *Phys. Lett. A* **191** 301 (1994)
11. Trottenberg T, Melzer A, Piel A *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 450 (1995)
12. Morfill G E, Thomas H J. *Vac. Sci. Technol. A* **14** 490 (1996)
13. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 176 (1996)
14. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **64** 86 (1996)
15. Нефедов А П, Петров О Ф, Фортов В Е *УФН* **167** 1215 (1997)
16. Ishimaru K *Phys. Rep.* **34** 1 (1982)
17. Фортов В Е, Якубов И Т *Неидеальная плазма* (М.: Энергоатомиздат, 1994)
18. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997)
19. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994)
20. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Proces.* **13** 673 (1993)
21. *Handbook of Chemistry and Physics* 79th ed. (Ed. D R Lide) (London: CRC Press, 1998–1999)
22. Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
23. Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
24. Harris I A, Kidwell R S, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **53** 2390 (1984)
25. Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
26. Frenkel Ja I *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: Oxford University Press, 1946)
27. Abraham F F *Homogeneous Nucleation Theory* (New York: Academic Press, 1974)
28. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Т. 2 (М.: Наука, 1978)
29. Martin T P et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2322 (1994)
30. Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
31. Weber B, Scholl R J. *Illum. Eng. Soc.* (Summer) 93 (1992)
32. Scholl R, Weber B, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals* Vol. 2 (Eds P Jena, S N Khana, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1992) p. 1275
33. Weber B, Scholl R J. *Appl. Phys.* **74** 607 (1993)
34. Scholl R, Natour G, in *Phenomena in Ionized Gases* (Eds K H Becker, W E Carr, E E Kunhardt) (Woodbury: AIP Press, 1996) p. 373
35. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 363 (1998)
36. Chapman S, Cowling T G *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1952)
37. Ferziger J H, Kaper H G *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (Amsterdam: North-Holland, 1972)
38. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
39. Ding A, Hesslich J *Chem. Phys. Lett.* **94** 54 (1983)
40. Echt O et al. *Phys. Rev. A* **38** 3286 (1988)
41. Schreier P, Märk T D *J. Chem. Phys.* **87** 1456 (1987)
42. Schreier P, Stamatovic A, Märk T D *J. Chem. Phys.* **89** 2956 (1988)
43. Lezius M et al. *J. Chem. Phys.* **91** 3240 (1989)
44. Smirnov B M, in *Proc. 12 Symp. on Application of Plasma Processes* (Eds J D Skalny, M Cernak) (Slovakia: Liptovsky Jan, 1999) p. 45
45. Smirnov B M *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
46. Langevin P *Ann. Chem. Phys.* **8** 245 (1905)
47. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Наука, 1973)
48. Smirnov B M, in *Atomic Physics with Heavy Ions* (Eds H F Beyer, V P Shevelko) (Berlin: Springer, 1999)
49. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Т. 1 (М.: Наука, 1976)
50. Cini M *J. Catalysis* **37** 187 (1975)
51. Beck D E *Solid State Commun.* **49** 381 (1984)
52. Perdew J P *Phys. Rev. B* **37** 6175 (1988)

53. Makov G, Nitzan A, Brus L E *J. Chem. Phys.* **88** 5076 (1988)
54. Smith J M *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. J.* **3** 648 (1965)
55. Wood D M *Phys. Rev. Lett.* **46** 749 (1981)
56. Van Staveren M P J et al. *Phys. Rev. B* **35** 7749 (1987)
57. Bréchnignac C et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2525 (1990)
58. Leopold D G, Ho J H, Lineberger W C *J. Chem. Phys.* **86** 1715 (1987)
59. Ganteför G et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **86** 197 (1988)
60. Gausa M et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **102** 227 (1990)
61. Seidl M, Meiwes-Broer K H, Brack M J. *Chem. Phys.* **95** 1295 (1991)
62. Cobine J D *Gaseous Conductors* (New York: Dover, 1958)
63. Weidele H *Verzögerte Elektronenemission Negativ Geladener Wolframcluster* (Konstanz: Hartung-Gorre Verlag, 1995)
64. Weidele H et al. *Chem. Phys. Lett.* **237** 425 (1995)
65. Cheshnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **138** 119 (1987)
66. Pettiette C L et al. *J. Chem. Phys.* **88** 5377 (1988)
67. Taylor K J et al. *Chem. Phys. Lett.* **152** 347 (1988)
68. Ganteför G et al. *Z. Phys.* **12** 405 (1989)
69. Ganteför G et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2483 (1990)
70. Smolukhowski M V *Z. Phys.* **17** 585 (1916)
71. Смирнов Б М *УФН* **149** 177 (1986)
72. Smirnov B M *Phys. Rep.* **188** 1 (1990); *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
73. Green H L, Lane W R *Particulate Clouds: Dust, Smokes and Mists* (Princeton: Van Nostrand, 1964)
74. Rao B K, Smirnov B M *Phys. Scripta* **56** 588 (1997)
75. Биберман Л М, Воробьев В С, Якубов И Т *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (М.: Наука, 1982)
76. Смирнов Б М *ТВТ* **24** 239 (1986)
77. Gilardini A L *Low-Electron Collisions in Gases* (New York: Wiley, 1972)
78. Huxley L G, Crompton R W *The Diffusion and Drift of Electrons in Gases* (New York: Wiley, 1974)
79. Smirnov B M *Physics of Weakly Ionized Gases* (Moscow: Mir Publ., 1981)
80. Smirnov B M, Smirnov M B *Phys. Scripta* **56** 302 (1997)
81. Ноуауа М F *Arc Physics* (New York: Springer-Verlag, 1968)
82. Neuman W *The Mechanism of the Thermoemitting Arc Cathode* (Berlin: Academic-Verlag, 1987)
83. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **166** 1197 (1996)
84. Варгафтик Н Б *Таблицы по теплофизическим свойствам жидкостей и газов* (М.: Наука, 1972)
85. Асиновский Э И, Кирилин А В, Низовский В Л *Стабильные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте* (М.: Наука, 1992)
86. Alexander M L et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 976 (1986)
87. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 2036 (1993)
88. Bréchnignac C et al. *Chem. Phys. Lett.* **164** 433 (1989)
89. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 3916 (1992)
90. Tiggesbümker J et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 42 (1992)
91. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3212 (1992)
92. Haberland H et al. *Z. Phys.* **D 26** 8 (1993)
93. Hövel H et al. *Phys. Rev. B* **48** 18178 (1993)
94. Ellert C et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1731 (1995)
95. Haberland H, von Issendorff B *Phys. Rev. Lett.* **76** 1445 (1996)
96. Ellert C et al. *Z. Phys.* **D 39** 317 (1997)
97. Klein-Wiele J-H, Simon P, Rubahn H-G *Phys. Rev. Lett.* **80** 45 (1998)
98. Schmidt M, Haberland H *Eur. Phys. J. D* **6** 109 (1999)
99. Mie G *Ann. Phys.* **25** 377 (1908)
100. Born M, Wolf E *Principles of Optics* (Oxford: Pergamon Press, 1964)
101. Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983)
102. Ekardt W *Phys. Rev. B* **31** 6360 (1985)
103. Kresin V *Phys. Rev. B* **38** 3741 (1988); **39** 3042 (1989); **40** 12507 (1989); **42** 3247 (1990)
104. Kresin V *Phys. Rep.* **220** 1 (1992)
105. Kreibitz U, Genzel L *Surf. Sci.* **156** 678 (1985)
106. Yannouleas C et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 255 (1989)
107. Serra L I et al. *Phys. Rev. B* **39** 8247 (1989)
108. Bonacic-Koutecky V, Fantucci P, Koutecky J J. *Chem. Phys.* **93** 3802 (1990)
109. Ekardt W, Penzar Z *Phys. Rev. B* **43** 1322 (1991)
110. Selby K et al. *Z. Phys. D* **19** 41 (1991)
111. Kresin U, Volmer M *Optical Properties of Metallic Clusters* (Berlin: Springer, 1995)
112. Fomichev S V, Zaretsky D F *J. Phys. B* **32** 5083 (1999)
113. Смирнов Б М, Вайделе Х *ЖЭТФ* **116** 1903 (1999)
114. Frenzel U et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 505 (1996)
115. Frenzel U et al. *Z. Phys. D* **40** 108 (1997)
116. Frenzel U *Schwarzkörperstrahlung von Metallclustern* (Konstanz: Hartung-Gorre Verlag, 1996)
117. Smirnov B M, Weidele H *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **69** 453 (1999)
118. Smirnov B M, in *Physics of Clusters* (Eds V D Lakhno, G N Chuev) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 56
119. Smirnov B M *Phys. Scripta* **53** 608 (1996)
120. Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 380 (1995)
121. Begemann W et al. *Z. Phys. D* **3** 183 (1986)
122. Ganteför G et al. *Z. Phys. D* **9** 253 (1988)
123. Lutz H O, Meiwes-Broer K H *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **59** 395 (1991)
124. Barlak T M et al. *J. Phys. Chem.* **85** 3840 (1981)
125. Barlak T M et al. *J. Am. Phys. Soc.* **104** 1212 (1982)
126. Ens W, Beavis R, Standing K G *Phys. Rev. Lett.* **50** 27 (1983)
127. Martin T P *Phys. Rep.* **95** 167 (1983)
128. Martin T P *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **88** 300 (1984)
129. Fayet P, Woste J Z. *Phys. D* **3** 177 (1986)
130. Begemann W et al. *Z. Phys. D* **12** 229 (1989)
131. Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* (Ed. P P Wegener) (New York: Dekker, 1974) p. 93
132. Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
133. Becker E W *Laser Part. Beams* **7** 743 (1989)
134. Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **36** 2374 (1992)
135. Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 382 (1984)
136. Gspann J, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (Eds P Jena, R K Rao, S N Khanna) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1115
137. Hagena O F, Knop G, Ries R *KfK Nachr.* **23** 136 (1991)
138. Hagena O F, Knop G, Linker G, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (Eds P Jena, B K Rao, S N Khanna) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1233
139. Henkes P R W, Klingelhofer R *J. Phys. (Paris)* **50** 159 (1989)
140. Henkes P R W, Klingelhofer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
141. Gspann J Z. *Phys. D* **26** 174 (1993)
142. Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
143. Hagena O F, Knop G, in *Proc. 18th RGD Symposium* (Vancouver, Canada, 1992)
144. Hagena O F *Z. Phys. D* **4** 291 (1987)
145. Hagena O F *Z. Phys. D* **17** 157 (1990)
146. Hagena O F *Z. Phys. D* **20** 425 (1991)
147. Hagena O F, Obert W *J. Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
148. Gspann J Z. *Phys. D* **3** 143 (1986)
149. Gspann J Z. *Phys. D* **20** 421 (1991)
150. Sattler K, Muhlbach J, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **45** 821 (1980)
151. Kappes M M, Kunz R W, Schumacher E *Chem. Phys. Lett.* **91** 413 (1982)
152. Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
153. Martin T P *J. Chem. Phys.* **81** 4426 (1984)
154. Castleman A W, Keezee R G *Z. Phys. D* **3** 167 (1986)
155. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
156. Hopkins J P et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1984)
157. Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
158. Milani P, de Heer W A *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1835 (1990)
159. Cheshnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987); *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
160. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
161. Haberland H et al. *Mater. Sci. Engin. B* **19** 31 (1993)
162. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
163. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **9** 887 (1993)
164. Месяц Г А *Эктоны* (Екатеринбург: Наука, 1993)
165. Месяц Г А *УФН* **166** 601 (1995)
166. Balnc G et al. *J. Chem. Phys.* **192** 680 (1995)
167. Nowak C et al. *J. Electr. Spectrosc.* **101–103** 199 (1999)
168. Beuler R, Friedman L *Chem. Rev.* **86** 521 (1986)
169. Matthew M W et al. *J. Phys. Chem.* **90** 3152 (1986)

170. Beuler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1289 (1989)
171. Леонас В Б *УФН* **160** (11) 135 (1990)
172. Beuler R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 473 (1991)
173. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
174. Takagi T *Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Parker Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1988)
175. Perez A et al. *J. Phys. D* **30** 709 (1997)
176. Perlarin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **277** 96 (1997)
177. Melinon P et al. *J. Chem. Phys.* **107** 10278 (1997)
178. Palpant B et al. *Phys. Rev. B* **57** 1963 (1998)
179. Ray C et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5365 (1998)
180. Смирнов Б М *Письма в ЖЭТФ* **68** 741 (1998)
181. Smirnov B M *J. Phys. B* **33** 115 (2000)
182. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988)
183. Krainov V P *Qualitative Methods in Physical Kinetics and Gasdynamics* (New York: American Institute of Physics, 1992)
184. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Process.* **12** 177 (1992)
185. Смирнов Б М *ТВТ* **29** 418 (1991)

Cluster plasma

В.М. Smirnov

*Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Izhorskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 190-42 22
E-mail: smirnov@orc.ru*

Properties of cluster plasma are considered, the term implying that clusters and small particles present in a plasma are involved in effective growth and evaporation processes. Instability against such processes arises both in uniform and nonuniform cluster plasmas. The charging of clusters and small particles is analyzed. The properties of an arc plasma, in particular cluster nucleation and radiation processes, are studied. While presenting an effective medium for the transformation of an atomic vapor into a cluster beam, cluster plasma is also an effective light source. Methods for cluster beam generation are presented and a cluster generation technique using afterglow plasma is discussed. Relaxation, cluster charging, electric and transport processes in an afterglow cluster plasma are analyzed.

PACS numbers: 36.40.Vz, 36.40.Wa, **61.46. + w**, **85.42. + m**

Bibliography — 185 references

Received 18 January 2000, revised 21 February 2000