

[5] Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Одри М. Глоэра: пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1980. 375 с.

[6] Крюкова Л.М., Степанов В.А., Чернов В.М./ Препринт ФЭИ-2090. Обнинск, 1990. С. 1-11.

Московский институт стали  
и сплавов

Поступило в Редакцию  
1 сентября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 24

26 декабря 1990 г.

03

© 1990

## О МОДЕЛИ СТИМУЛИРОВАНИЯ КОНДЕНСАЦИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.В. Богданов, А.Л. Иткин,  
Е.Г. Колесниченко

Процессы конденсации широко встречаются в таких практически важных областях, как образование аэрозолей, порошковая металлургия, молекулярная эпитаксия, теплоэнергетика, а в последнее время даже в микроэлектронике. В силу этого становится актуальной задача управления этими процессами. Как экспериментально показано в [1] и теоретически обосновано в [2], замедления скорости гомогенной конденсации при определенных условиях можно добиться добавлением несущего газа к конденсирующемуся пару. Что касается ее ускорения, то единственным известным на сегодня авторам экспериментально установленным способом такого воздействия является облучение конденсирующегося пара УФ светом, приводящее к фотонуклеации [3, 4].

Обилие разнородных экспериментальных данных, полученных для ряда веществ в различных условиях и установках, наводит на мысль о существовании нескольких возможных механизмов этого явления. В данной работе предлагается один из таких механизмов, не привлекающий представлений о фотостимулированных химических реакциях и призванный объяснить экспериментальные результаты по фотонуклеации  $CS_2$ ,  $H_2O$  и ряда альдегидов в термодиффузионных камерах (ТДК) [5-7].

В указанных экспериментах выяснилось, что при фиксированном пересыщении  $S$  и интенсивности монохроматического излучения  $I$  зависимость скорости нуклеации  $J$  от длины волны излучения  $\lambda$  совпадает со спектром поглощения в области электронных переходов мономеров; при  $S = const$  и  $\lambda = const$   $J \approx I^n$ ,

с ростом  $\lambda$  для выполнения условия  $J = \text{const}$  приходилось увеличивать  $I$  по линейному закону.

В данной работе для объяснения этих фактов используется модификация развиваемой авторами мономолекулярной модели конденсации. Исходная кинетическая модель формулируется для набора  $x_j(k)$  и  $x_j^*(k)$  заселенностей кластеров из  $j$  мономеров с внутренней колебательной энергией  $E_j(k)$ , находящихся в основном или возбужденном состоянии соответственно. Наличием кластеров, содержащих несколько электронно-возбужденных мономеров, пренебрегаем. Предполагая, что наиболее медленным процессом является изменение числовых плотностей мономеров  $n_1$  и кластеров  $n_j$ , можно аналогично [8] найти зависящие от интенсивности излучения  $I$  и плотностей  $n_j^*$  квазистационарные распределения заселенностей  $x_j(k)$  и  $x_j^*(k)$  и получить замкнутую систему уравнений для  $n_1$  и  $n_j$  или  $S$  и  $n_j$ . Из нее, используя метод [8], можно вывести замкнутое уравнение для  $S$ .

При выводе уравнения для  $S$  предполагается: 1) константа скорости прилипания для электронно-возбужденного мономера к кластеру существенно выше, чем для невозбужденного вследствие большей поляризуемости возбужденного мономера; 2) вероятность резонансного возбуждения мономера, входящего в состав кластера, существенно меньше, чем свободного вследствие сдвига электронного спектра в кластере; 3) введенный ранее параметр  $r$  [8], характеризующий неравновесность возбуждения колебательных степеней свободы кластеров вследствие процессов конденсации, полагается равным единице (предел „высоких“ давлений), что соответствует условиям проведения экспериментов в ТДК [1, 3-7] (большое количество буферного газа).

В этих предположениях имеем:

$$\frac{d}{dx} \left[ D, \frac{dS}{dx} \right] = -S^{x+2} C_{x+1} \prod_{i=1}^x \varphi_i I^{x+2} \varphi_x n_{x+1}, e^{b/9x^{4/3}}. \quad (1)$$

Это уравнение имеет тот же вид, что и в [8], однако фигурирующий в [8] параметр  $j = x = (b/3 \ln S)^3$  теперь приобретает вид  $x = [b/3 \ln(S\theta)]^3$  ( $b_j^{2/3}$  - поверхностная энергия кластера размера  $j$ ; параметр  $\theta$  учитывает наличие излучения, при  $I=0$   $\theta=1$ ). В (1) параметры  $C_j$ ,  $\varphi_i$  и  $n_{x+1}, e$  зависят лишь от температуры газа и характеризуют константу скорости прилипания мономеров к кластеру из  $j$  молекул, фотопроцессы и равновесную концентрацию кластеров из  $x+1$  молекулы соответственно.

Анализ показывает, что, аналогично [8], для интерпретации экспериментальных данных достаточно проанализировать квазистационарные решения [1].

Как показано в [8], скачок конденсации возникает при таких  $T$  и  $S$ , когда достигается равенство  $x = r$ . Такая же ситуация имеет место и в данном случае, но теперь выполнение

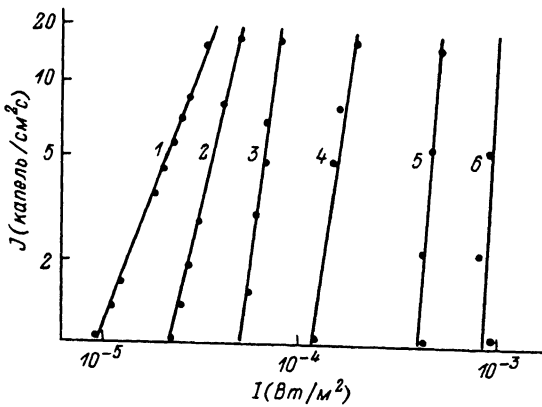


Рис. 1. Зависимость скорости нуклеации паров воды от интенсивности ультрафиолетового света  $\lambda=200$  нм при различных  $S$  и  $T$  (1 -  $S=3.134$ ,  $T=295$  K, 2 -  $S=2.756$ ,  $T=297.5$  K, 3 -  $S=2.498$ ,  $T=300.3$  K, 4 -  $S=2.257$ ,  $T=302.3$  K, 5 -  $S=2.016$ ,  $T=306.1$  K, 6 -  $S=1.797$ ,  $T=309.4$  K).

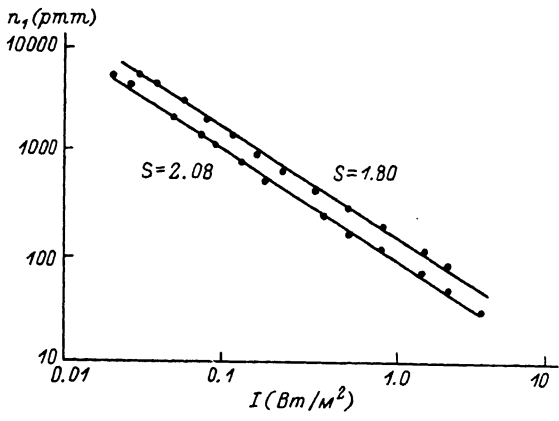


Рис. 2. Интенсивность ультрафиолетового излучения  $I$ , требуемая для достижения постоянной скорости нуклеации  $J = 2$  капли  $\text{см}^2\text{с}$  для различных концентраций  $\mathcal{L}S_2$  в эталоне при  $S = 2.08$  и  $S = 1.80$  и  $\lambda = 320$  нм.

этого условия существенно зависит от величины  $\theta$ . При умеренных  $I$   $\theta = KI / Ln_2 \gg 1$  ( $K$  - константа фотовозбуждения свободного мономера,  $L$  - константа его столкновительного возбуждения,  $n_2$  - концентрация неконденсирующегося газа). Таким образом, даже при  $S=1$   $x$  - конечная величина, вследствие чего равенство  $r = x$  достигается при весьма малых  $S$  (в типичном

эксперименте  $S \approx 1.1$ ). При этом скорость нуклеации (скорость появления регистрируемых в эксперименте по светорассеянию „зародышей“ жидкой фазы размера  $g$ )

$$J = dn_g/dt \approx (SI)^i, \quad (2)$$

где  $i = 2x + 2$ , откуда при  $S = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  имеем  $\ln J = \text{const} + i \ln I$ . Можно показать, что при изменении  $I$  величина  $x$  меняется слабо, так что имеет место линейная зависимость  $\ln J \approx \ln I$ , что соответствует экспериментально наблюдаемой картине (рис. 1). С ростом  $S$  и  $T$  наклон этой прямой незначительно уменьшается ( $d \ln x / dT \approx -1/T$ ).

На рис. 2 приведена интенсивность излучения  $I$ , необходимая для достижения постоянной скорости нуклеации, как функция концентрации молекул  $CS_2$  [7]. Как видно из графиков, обнаружена линейная зависимость  $\ln n_1 = \text{const} - \ln I$ , что следует и из (2).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] К о р о б и ц ы н Б.А., Ч у к а н о в В.Н. // Тр. 9 Всес. конф. по ДРГ. Свердловск, 1988. Т. 2. С. 111-117.
- [2] И т к и н А.Л., К о л е с н и ч е н к о Е.Г. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 14. В. 7. С. 49-52.
- [3] K a t z J., W e n F., M c L a u g h l i n T., R e u s c h R., P a r t c h R. // Science. 1977. V. 196. N 4294. P. 1203-1205.
- [4] W e n F., M c L a u g h l i n T., K a t z J. // Science. 1978. V. 200. N 4343. P. 769-771.
- [5] C h e n C., K a t z J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 8. P. 5007-5013.
- [6] W e n F., M c L a u g h l i n T., K a t z J. // Phys. Rev. A. 1982. A26. N 4. P. 2235-2242.
- [7] C h e n C., W e n F., K a t z J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 7. P. 3843-3856.
- [8] И т к и н А.Л., К о л е с н и ч е н к о Е.Г. // ДАН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 569-571.

Ленинградский  
государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
21 июня 1990 г.