

Daniel Jakubczyk

Badanie ewolucji klasterów sodowych
wywoływanych światłem

Rozprawa doktorska

wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Macieja Kolwasa
w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk

4 marca 1997

Prof. Maciejowi Kolwasowi
gorąco dziękuję
za cierpliwość.

Koleżankom i Kolegom
a w szczególności
dr Krystynie Kolwas,
dziękuję za współpracę,
cenne krytyczne uwagi
oraz dyskusję.

Spis treści

Streszczenie	4
Symbole	6
Definicje	8
1 Wstęp	9
2 Układ doświadczalny	12
3 Zjawisko	15
3.1 Ruch klastrów	15
4 Model	17
4.1 Równanie wzrostu klastrów	17
4.1.1 Liniowy wzrost promienia	20
4.1.2 Promień końcowy	21
4.2 Równanie transportu atomowych par sodu	22
4.2.1 Końcowa gęstość pary	24
4.3 Równanie transportu pary dimerowej	25
4.3.1 Końcowa gęstość pary	26
4.4 Dyfuzja klastrów	26
4.4.1 Rozkład koncentracji jonów Na_2^+	26
4.4.2 Powstawanie i transport klastrów	28
4.4.3 Końcowa koncentracja klastrów	30
4.5 Wnioski (z symulacji)	30
5 Wyniki eksperymentu	32
5.1 Powstawanie i wzrost klastrów	34
5.1.1 Klaster w „ciemności”	34
5.1.2 Szybkość wzrostu klastrów	34
5.1.3 Dyfuzja pary atomowej i klastrów	37
5.2 Końcowa faza ewolucji	39
5.2.1 Zależność przestrzenna	39
5.2.2 Zależność od mocy lasera indukującego	41
6 Wnioski	43
Dodatki	45
A Rozwiązywanie równania dyfuzji pary atomowej	45
A.1 Zagadnienie	45
A.2 W pierwszym kroku	45
A.3 W drugim kroku	46
A.4 W trzecim kroku	47
A.5 Rozwiązanie	48
B Symulacje	49
B.1 Stałe i definicje	49

B.2	Końcowe (stabilne) gęstości pary atomowej i dimerowej oraz koncentracja jonów w funkcji P_{las} i r_f	50
B.2.1	Stabilny rozkład gęstości pary dimerowej w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki	50
B.2.2	Koncentracja jonów w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki	50
B.2.3	Końcowa gęstość par atomowych w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki	51
B.3	Zależność szybkości (liniowego) wzrostu promienia klastera r_k od mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki	52
B.4	Stabilizacja promienia i koncentracji klasterów	53
B.4.1	Stabilizacja promienia klastera w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej	53
B.4.2	Stabilizacja promienia klastera w funkcji mocy P_{las} wiązki indukującej	53
B.4.3	Stabilizacja koncentracji klasterów w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej	54
B.4.4	Stabilizacja koncentracji klasterów w funkcji mocy P_{las} wiązki indukującej	55
B.4.5	Ewolucja (stabilizacja) $n_k r_k^2$ w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej i mocy P_{las} wiązki indukującej	56
B.5	Końcowy (stabilny) średni promień klastera oraz końcowa koncentracja klasterów w funkcji r_f i P_{las}	57
B.5.1	Końcowy (stabilny) średni promień klastera w funkcji r_f i P_{las}	57
B.5.2	Końcowa koncentracja klasterów (a tym samym końcowe $n_k r_k^2$) w funkcji r_f i P_{las}	58

Streszczenie

Praca niniejsza obejmuje opis doświadczalnego badania ewolucji chmury klasterów sodowych wywoływanych światłem, model tworzenia i ewolucji klasterów oraz interpretację niektórych z obserwowanych zależności.

Doświadczenie obejmowało badanie zależności natężenia światła rozpraszanego na klasterach w komórce od radialnego położenia wiązki detekcyjnej i natężenia wiązki wywołującej. Pomiary przeprowadzono dla różnych parametrów termodynamicznych ustalanych w komórce.

Prezentowany model jest próbą opisu obserwowanych efektów w języku równań transportu i prostej termodynamiki. Wiele zależności opisano fenomenologicznie. W oparciu o rozważania modelowe, próbowano symulować ewolucję klasterów, a w szczególności jej zależność od odległości od osi komórki oraz od mocy wiązki wywołującej.

Interpretacja otrzymanych wyników doświadczalnych opiera się na modelu rozpraszania Rayleigha-Gansa oraz na analitycznie uzyskanych rozwiązaniach modelowych. Dotyczy ona między innymi:

- przestrzennego rozkładu koncentracji klasterów na wczesnym etapie ewolucji;
- występowania maksimum koncentracji klasterów leżącego poza osią komórki na późniejszych etapach ewolucji;
- przestrzennego rozkładu średniej szybkości wzrostu klasterów;
- rozrzutu (lokalnej) prędkości wzrostu;
- przestrzennego rozkładu końcowego stabilnego promienia klastra oraz koncentracji klasterów;
- zależności końcowego stabilnego promienia klastra oraz koncentracji klasterów od mocy wiązki indukującej.

Symbole

α_+	współczynnik rekombinacji jonów Na_2^+
α_a	współczynnik częstości zderzeń jonów Na_2^+ i atomów sodu
a_{absmet}	fenomenologiczny współczynnik absorpcji światła przez ciekły sól
A_m	współczynniki ortonormalizacji szeregu Fouriera-Bessela
b_{col}	parametr zderzenia jonu Na_2^+ z atomem sodu
C	dodatnia stała
D_+	współczynnik dyfuzji jonów Na_2^+
D_a	współczynnik dyfuzji atomów sodu
d_{abs}	przekrój czynny na absorpcję kwantu 488 nm przez dimer sodowy
D_d	współczynnik dyfuzji dimerów sodowych
D_e	współczynnik dyfuzji elektronów
D_k	współczynnik dyfuzji klasterów
e_-	ładunek elektronu, $e_- = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
E_{488}	energia kwantu 488 nm, $E_{488} = 4,1 \cdot 10^{-19}$ J
f	funkcja rozkładu prędkości wzrostu
γ	napięcie powierzchniowe ciekłego sodu w helu
γ_{col}	dodatnia stała
γ_m^0	zera funkcji Bessela zerowego rzędu pierwszego rodzaju J_0
I_0	natężenie światła padającego na klaster
I^{env}	obwiednia natężenia światła rozproszonego
I^{osc}	część oscylująca natężenia światła rozproszonego
I^{scatt}	natężenie światła rozproszonego przez zbiór klasterów
k	stała Boltzmana, $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K
λ	współczynnik przewodności cieplnej helu
l_+	droga swobodna jonu Na_2^+
m_+	masa jonu Na_2^+
m_a	masa atomu sodu
M	masa molowa sodu
M_{He}	masa molowa helu
n_+	koncentracja jonów Na_2^+
n_e	koncentracja elektronów
n_a	koncentracja atomów sodu
N_A	liczba Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol
$n_{abARRIER}$	koncentracja atomów konieczna do zajścia kondensacji
n_k	koncentracja klasterów

p_+	przekrój czynny cząsteczki Na_2 na dwufotonową jonizację
p_d	prawdopodobieństwo dysocjacji Na_2 po pochłonięciu kwantu 488 nm
p_{He}	ciśnienie helu
P_{las}	moc indukującej wiązki laserowej
q	dodatnia stała
q_p	ciepło kondensacji sodu
ρ_a	gęstość atomowej pary sodu [kg/m^3]
$\rho_{a_{dis}}$	gęstość przesyconia atomowej pary sodu
ρ_{a_r}	gęstość pary nad powierzchnią zakrzywioną
$\rho_{a_{sat}}$	gęstość nasyconej atomowej pary sodu
ρ_c	gęstość ciekłego sodu
ρ_d	gęstość dimerowej pary sodu
$\rho_{d_{sat}}$	gęstość nasyconej dimerowej pary sodu
R	stała gazowa, $R = 8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
r_+	promień jonu Na_2^+
r_0	szerokość połówkowa wiązki indukującej
r_f	odległość od osi wiązki indukującej
r_{fs}	promień komórki
r_k	promień klastera
r_{k_0}	początkowy (najmniejszy) promień klastera
$r_{k_{lin}}$	początkowy promień liniowego wzrostu klastera
$r_{k_{fin}}$	końcowy (największy) promień klastera
t	czas
T	okres oscylacji natężenia I^{scatt} światła rozproszonego
t_{evol}	czas ewolucji
t_{max}	czas po którym n_k osiąga maksimum
T_k	temperatura powierzchni klastera
T_f	temperatura komórki
u_a^*	energia potencjalna „zetkniętego” jonu Na_2^+ i atomu sodu
v_k	szybkość wzrostu klasterów

Definicje

$$\begin{aligned}
 A_m &= \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} J_1(\gamma_m^0)} \\
 C_0 &= \frac{2M\gamma}{R\rho_c} \simeq 1.1 \cdot 10^{-6} \\
 C_1(r_k, T_f) &= \left(\frac{B}{\lg e} - \frac{C_0}{r_k} \right) \frac{1}{T_f^2} + \frac{D-1}{T_f} + \frac{C}{\lg e} \\
 C_2(r_f) &= \frac{1}{4} W_{las}(r_f) \cdot a_{absmet} \simeq \frac{P_{las} \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right)}{4\pi r_0^2} \\
 C_{3m}(t) &= \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 + 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_f, r_k, t) dr_k \\
 C_4(t) &= \frac{f_m(t)}{C_{3m}(t)} \\
 C_8(P_{las}) &= \frac{P_{las} d_{abs}}{\pi r_0^2 E_{488} \left(1 - \exp\left(-\frac{r_{fs}^2}{r_0^2}\right) \right)} \simeq \frac{P_{las} d_{abs}}{\pi r_0^2 E_{488}}
 \end{aligned}$$

1. Wstęp

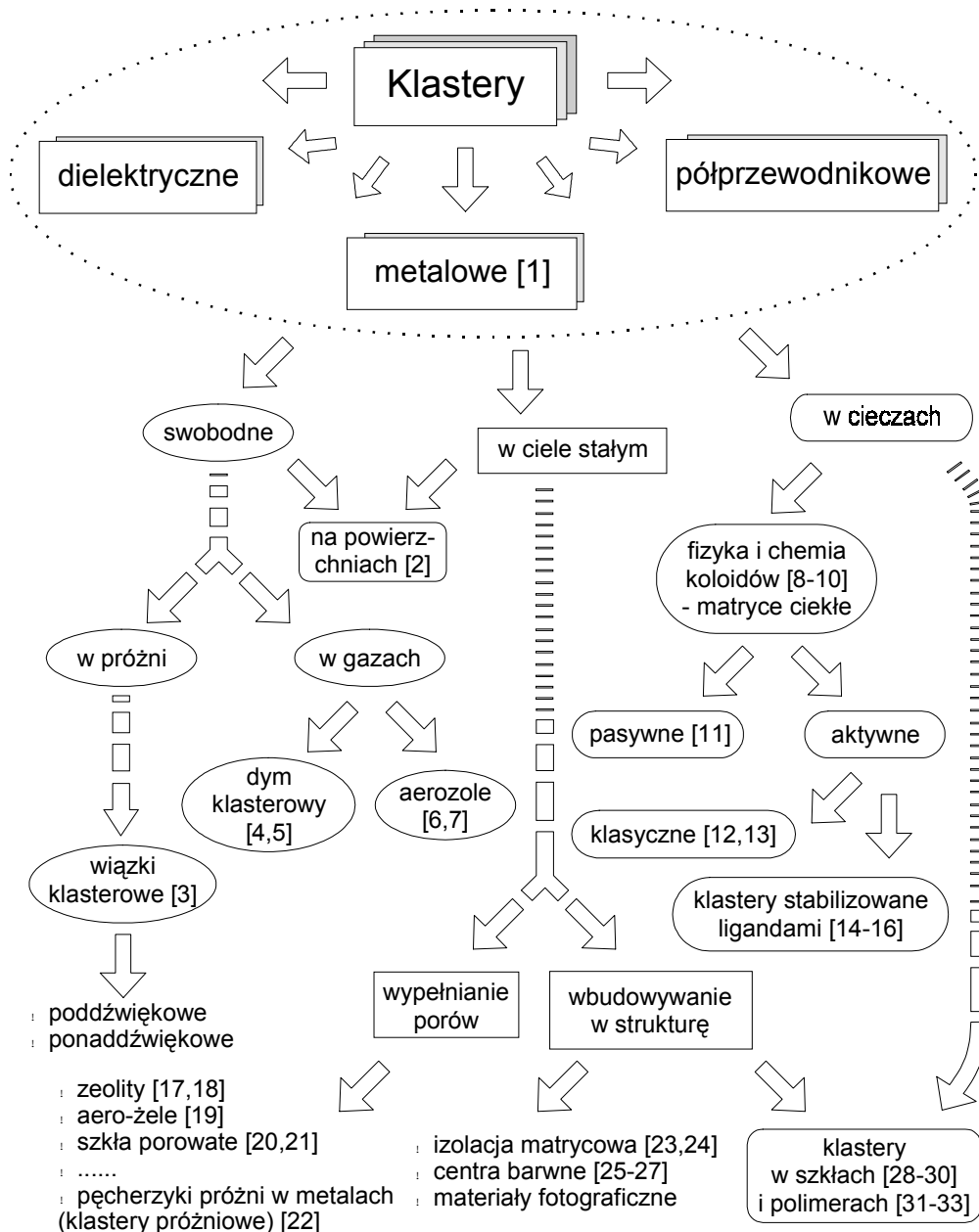
Fizyka klastrów stała się już rozległą dziedziną wiedzy, a samo pojęcie klastrera używane jest przez wiele dyscyplin naukowych. W ogólności klastery można zdefiniować jako grupę obiektów zgromadzonych lub wzrastających razem, przy czym ani skala wielkości klastrera ani obiektów składowych nie jest określona i może rozciągać się od obszarów submolekularnych do astrofizycznych. Dla potrzeb fizyki (chemii, biologii molekularnej) przyjmuje się klastery jako cząstkę złożoną z $3 \div 10^7$ atomów [1].

Wraz z postępem wiedzy o klastarach pojawiła się konieczność pewnej systematyzacji zjawisk z ich udziałem. Dla zilustrowania złożoności tego zagadnienia wystarczy skupić się na jego dwóch aspektach. W tabeli 1.1 podaję za [1] pewien wybór sposobów produkcji klastrów:

a) Kondensacja atomów (przesycenie w parach, cieczach, ciałach stałych)		
Atomy wytwarzane poprzez:		
	grzanie:	opornościowe, wiązką laserową lub elektronową
	rozpylanie:	wiązką fotonów, atomów, molekuł lub jonów, impulsami elektrycznymi, wyładowaniem elektrycznym
W wiązkach	Na powierzchniach	W matrycach
<p><i>Źródła o pracy ciągłej:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • agregacja gazowa • ekspansja adiabatyczna (z lub bez gazu nośnego) • emisja polowa (źródła ciepło-metaliczne) <p><i>Źródła impulsowe:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • odparowywanie laserowe • impulsowe dysze gazu nośnego 	<ul style="list-style-type: none"> • osadzanie atomów + dyfuzja powierzchniowa • miękkie lądowanie 	<ul style="list-style-type: none"> • odparowywanie atomów substratu wraz z materiałem matrycy (izolacja matrycowa) • dyfuzja w/do matrycy • fotoredukcja (materiały fotograficzne) • rozpylanie do matrycy ciekłej • chemiczna redukcja w cieczach (z lub bez jąder kondensacji): generacja koloidów związki metalorganiczne: powłoki ligandowe
b) Rozdrabnianie materiału z bryły lub osadzanie		
<ul style="list-style-type: none"> • rozpylanie • impulsy elektryczne, eksplodujący drut • wyładowanie łukowe (Svedberg) • odparowywanie laserowe, ablacja 	<ul style="list-style-type: none"> • osadzanie klastrów z wiązki klastrerowej • zagęszczanie materiału nanokrystalicznego 	<ul style="list-style-type: none"> • odparowywanie klastrów wraz z materiałem matrycy • wyładowanie łukowe w cieczach • wciskanie w matrycę porowatą • chemiczna redukcja w zeolitach • rozdrabnianie ultradźwiękami (emulsje)

Tabela 1.1: Niektóre metody produkcji klastrów

Na rysunku 1.1 natomiast, przedstawiam natomiast próbę częściowej klasyfikacji klastery pod względem materiału użytego do ich wytworzenia i rodzaju ośrodka, w którym są osadzone:



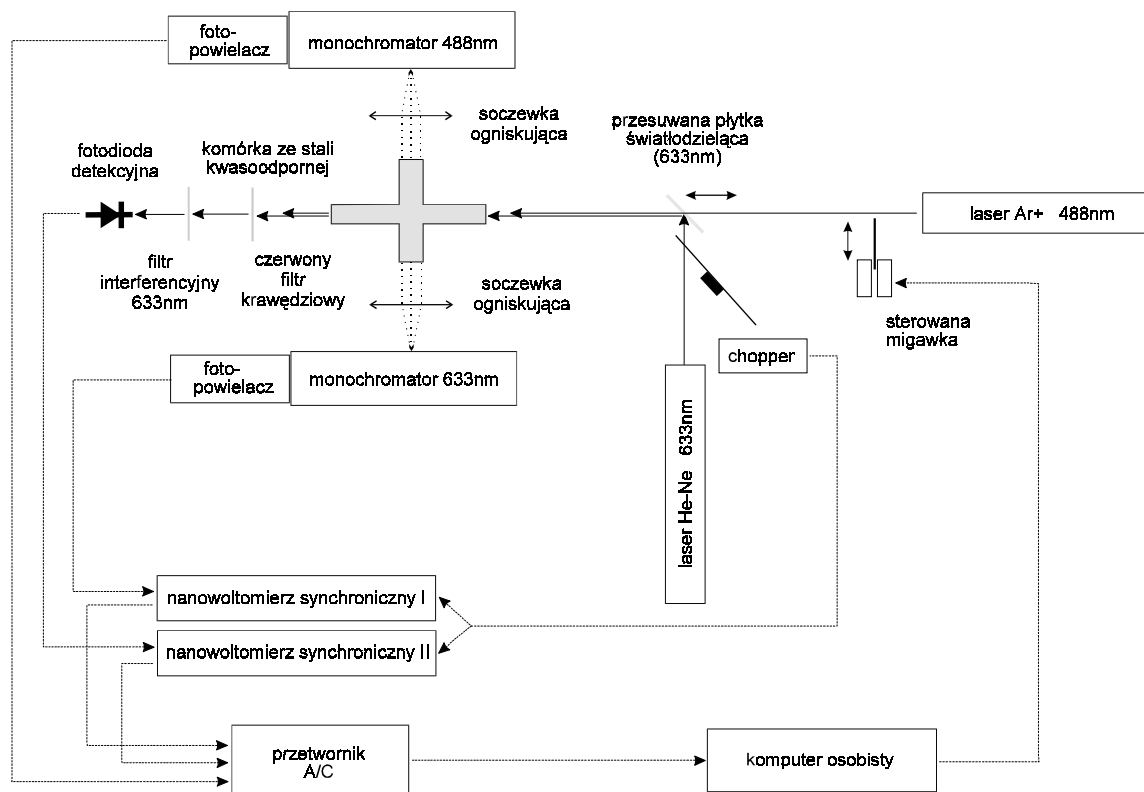
Rysunek 1.1: Klasyfikacja klastery pod względem materiału użytego do ich wytworzenia i ośrodka, w którym są osadzone

Klasyfikację można również prowadzić na podstawie stanu skupienia klasterów, rozmiarów wytworzonych klasterów, czy nawet metody badania zjawiska.

Wśród bogactwa metod produkcji klasterów istnieją również metody optyczne, ale być może skutkiem niejednorodności ich klasyfikacji (prawie każda metoda jest zorientowana na konkretne zjawisko i opiera się na innych zasadach) są one rzadko cytowane i rzadko wykorzystywane (nie wszystkie również są wymienione w tabeli 1.1). Obejmują one szeroki zakres zjawisk, począwszy od laserowego grzania i ablacji, poprzez optyczne polaryzowanie i modyfikację sił van der Waalsa (tworzenia koagulacyjnych agregatów klasterowych) [1] aż do optycznie indukowanych reakcji chemicznych.

Klaster sódowy w ośrodku gazowym, które badam, można by sklasyfikować jako dym klasterowy (termiczny rozkład ruchu klasterów i stosunkowo wysoka częstość zderzeń), chociaż ich koncentracja, a tym samym i częstość zderzeń, zmienia się od dużej implikującej dość silne oddziaływania (zderzenia, odpychanie kulombowskie) do małej (klaster swobodny), a w czasie wzrostu pokrywają spory zakres „rozmiarów klasterowych” (choć średni bieżący promień klastera zdaje się wykazywać niewielką dyspersję): od bardzo małych (3 atomy) do (bardzo) dużych (10^9 atomów). Jeśli chodzi o technikę produkcji, metoda opracowana przez zespół prof. Kolwasa, której używałem, powinna zostać sklasyfikowana jako kondensacja z pary atomowej, chociaż sposób osiągnięcia przesylenia wydaje się w swojej istocie inny od używanego w znanych z literatury aparaturach do wytwarzania klasterów, jako że używamy fotodysocjacji dimerów sodowych.

2. Układ doświadczalny



Rysunek 2.1: Układ doświadczalny.

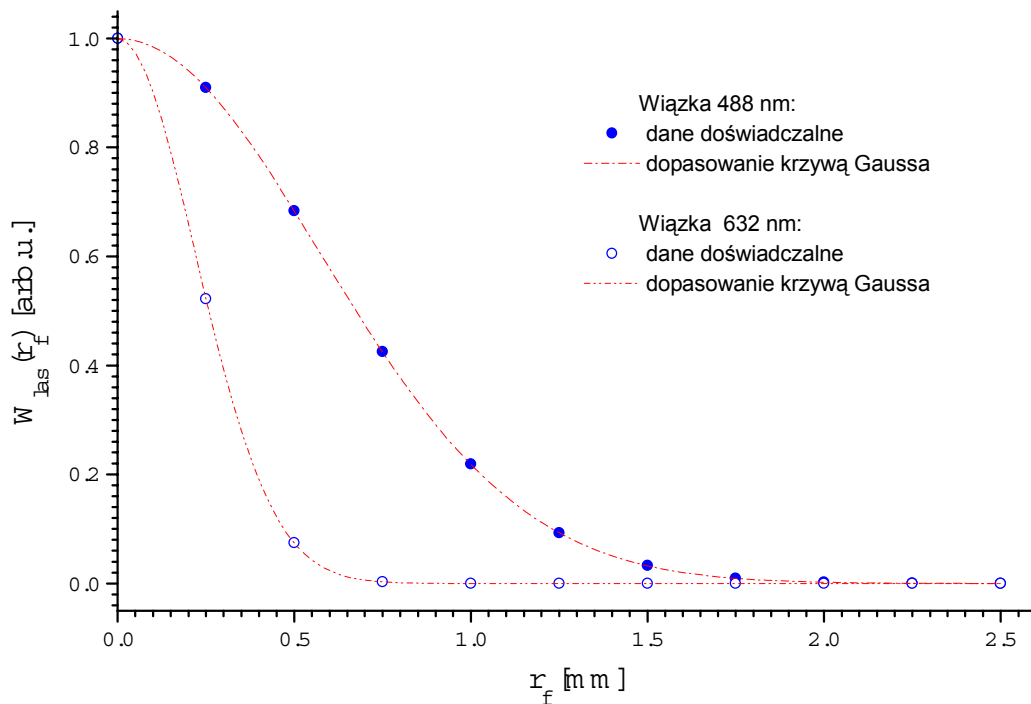
Na rysunku 2.1 prezentowany jest układ doświadczalny.

Używaliśmy dwóch wiązek światła laserowego:

- wiązki o długości fali 488 nm pochodzącej z lasera Ar⁺ (niebieskiej, pobudzającej) jako wytwarzającej klaster,;
- wiązki o długości fali 632 nm z lasera He-Ne (czerwonej) jako próbkującej.

Wiązka niebieska miała moc całkowitą regulowaną w przedziale 90 - 700 mW, natomiast wiązka czerwona miała stałą moc całkowitą 2 mW. Obie wiązki były liniowo spolaryzowane pionowo i miały gaussowski rozkład gęstości mocy $W_{las}(r_f)$ o szerokości połówkowej: 1.62 mm dla wiązki niebieskiej (dla 300 mW) i 0.62 mm dla wiązki czerwonej (rysunek 2.2).

Wiązka niebieska pokrywała się z dłuższą osią komórki, natomiast wiązka czerwona przebiegała przez komórkę równoległe do niebieskiej w określonej od niej odległości.



Rysunek 2.2: Rozkład gęstości mocy $W_{las}(r)$ dla wiązki niebieskiej (488 nm) i czerwonej (632 nm).

Obie wiązki leżały w płaszczyźnie poziomej. Wiązka czerwona mogła być przesuwana poziomo z zachowaniem równoległości do osi komórki.

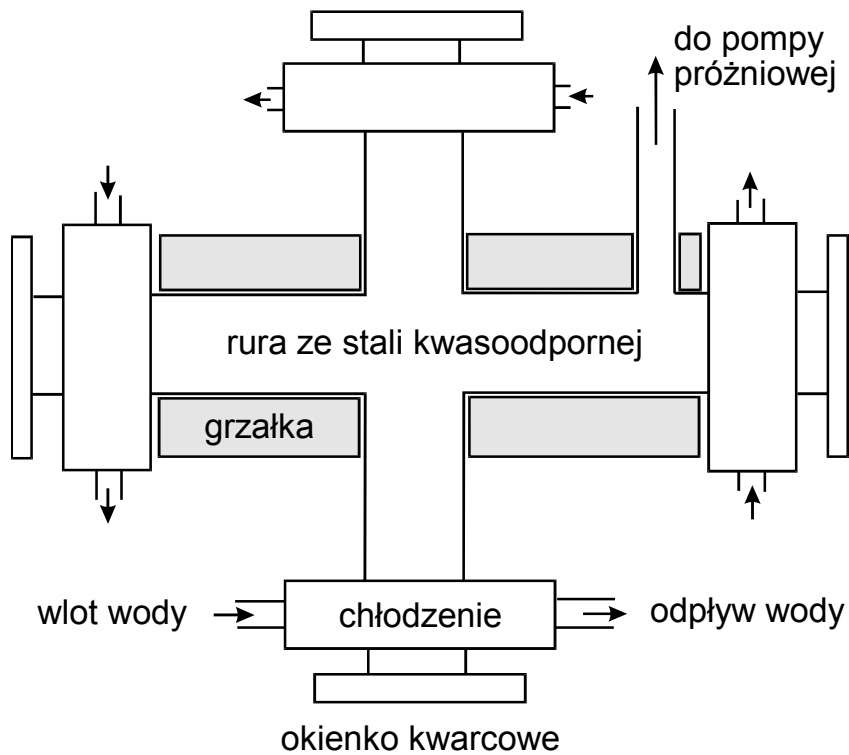
Światło o długości 488 nm pochodzące z lasera Ar^+ jest rezonansowe w stosunku do przejścia

$$X^1\Sigma_g^+(v, j) = (3, 43) \rightarrow B^1\Pi_u(v, j) = (6, 43)$$

w dimerze sodowym, które jest odpowiedzialne za wzbudzenie zielono-żółtej fluorescencji dimerów widocznej poprzez boczne okienka wzdłuż drogi wiązki niebieskiej. Powstawanie klasterów pod wpływem światła laserowego mogło być obserwowane gołym okiem jako niebieska mgła (elastyczne rozpraszanie niebieskiego światła) pojawiająca się na zielono-żółtym tle $0.1 \text{ s} \div 5 \text{ s}$ po włączeniu wiązki indukującej.

Natężenie światła rozproszonego pod kątem prostym względem osi komórki mierzone było fotopowielaczami sprzęgniętymi z monochromatorami dostrojonymi odpowiednio do długości fali 488 i 632 nm. Rejestrowaliśmy czasową zależność natężenia światła rozproszonego od momentu włączenia wiązki niebieskiej aż do ustalenia się natężenia światła rozproszonego.

Dodatkowo, przy pomocy fotodiody poprzedzonej filtrami: absorpcyjnym i interferencyjnym, mierzyliśmy natężenie czerwonego światła przechodzącego przez komórkę,



Rysunek 2.3: Komórka ze stali kwasoodpornej

co umożliwiło sprawdzanie jednorodności warunków termodynamicznych w komórce.

3. Zjawisko

Jeśli traktować klaster sody jako krople cieczy zawieszona w gazie („aerozol”) łatwo zauważyć, że mogą one powstawać, gdy atomowe pary sodu są w dostatecznym stopniu przesycone. W nieobecności jąder kondensacji agregacja mogła by się rozpocząć wtedy, gdy para osiągnie gęstość zbliżoną do gęstości równowagowej pary nad powierzchnią zakrzywioną o promieniu krzywizny porównywalnym z rozmiarami molekuł (autoagregacja) [43]. W naszym przypadku odpowiadałoby to przesyconiu rzędu 4. Jednakże, wielkość przesyconia koniecznego do zapoczątkowania przejścia fazowego (para-ciecz), może być obniżona dzięki obecności jąder kondensacji: jonów, wzbudzonych cząsteczek, zanieczyszczeń (w szczególności substancji rozpuszczalnych w ciekłym sodzie) itp. Obecność jonów była obserwowana przy okazji prac nad wywoływaniem klasterów światłem w obecności pola elektrycznego [40]. Najefektywniejszym kanałem produkcji jonów wydaje się być, w naszym przypadku, dwufotonowa jonizacja cząsteczek Na_2 niebieskim światłem lasera Ar^+ [39].

Nadmiar atomów sodu (przesycenie) może powstawać dzięki dysocjacji dimerów. Dysocjacja z kolei, może zachodzić skutkiem zderzeń rezonansowo (488 nm) wzbudzonych dimerów z atomami helu. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że bezpośrednia obserwacja zmniejszenia zielonej i wzrostu żółtej fluorescencji nie jest, jak dotąd, przekonująca, ze względu na zaburzenie propagacji wyemitowanego światła przez powstające klaster. Warto też zauważyć, że dysocjacyjny mechanizm powstawania przesyconia ogranicza je do około 1.01, ze względu na to, że równowagowa gęstość par dimerowych jest o około dwa rzędy wielkości mniejsza niż par atomowych.

Powstające klaster rosną dzięki kondensacji pary atomowej na ich powierzchni. Wzrost klasterów poprzez kondensację przebiega tak długo jak długo gęstość pary w komórce jest wyższa od gęstości pary nad (zakrzywioną) powierzchnią klastra dla określonej temperatury jego powierzchni. Para dimerowa nie kondensuje na powierzchni klastra skutkiem jej przesuszenia poprzez dysocjację dimerów. W przypadku sodu parowanie dimerów z powierzchni klastra nie zachodzi. Z kolei koalescencję klasterów należy wykluczyć ze względu na ładunek elektryczny, który klaster, skutkiem kondensacji na jonie Na_2^+ , posiadają od początku, a ponadto powiększają w trakcie swego wzrostu na drodze oddziaływania z ośrodkiem ([40]).

3.1. Ruch klasterów

Obserwowany ruch klasterów może zachodzić z kilku powodów, których wpływy jednak w dużej mierze mieszają się:

- dyfuzja i ruchy Browna - o dyfuzji będzie szczegółowo mowa w dalszej części pracy, gdyż stanowi ona jej główne zagadnienie;

- konwekcja - zależy silnie od warunków termodynamicznych w komórce i od jej geometrii; stanowi trudne do oceny źródło błędów przy porównywaniu opisu z wynikami;
- opadanie grawitacyjne - przy małym natężeniu prądów konwekcyjnych obserwuje się opadanie grawitacyjne (zob. też „śnieg laserowy” w [41]).

Nie wydaje się natomiast, aby można było obserwować uwięzienie klastrów w wiązce indukującej (czego ewentualnie można by się spodziewać wobec sugestii pracy [42]) czyli trzeba by wykluczyć bezpośredni przekaz pędu fotonów do klastrów.

4. Model

Konstruując równania różniczkowe czterech dyfuzyjnych procesów (wzrostu klasterów, dyfuzji pary atomowej, dyfuzji pary dimerowej oraz dyfuzji klasterów), można zbudować model opisujący jakościowo większość obserwowanych zachowań układu (szczególnie w interesującej mnie dziedzinie przestrzennej). Powstały układ równań różniczkowych można rozwiązywać analitycznie poczyniwszy pewne założenia upraszczające.

4.1. Równanie wzrostu klasterów

Opis wzrostu pojedynczego klastera został skonstruowany z wykorzystaniem wyników pracy [43]. Rozważam klaster jako sferyczną kroplę ciekłego sodu. Kropla taka, unosząca się w parach sodu i oświetlona wiązką laserową rośnie (maleje) dzięki transportowi (dyfuzji) atomowej pary sodu do (z) jej powierzchni.

Niech ρ będzie gęstością pary atomowej w odległości r od środka kropli a D_a współczynnikiem dyfuzji atomów sodu w helu. Wtedy transport masy przez dowolną, koncentryczną z kroplą, powierzchnię sferyczną o promieniu r wynosi

$$4\pi r^2 D_a \frac{d\rho}{dr} = A_1 \quad (4.1)$$

Całkując 4.1 od ∞ do r_k (promień klastera) otrzymujemy

$$A_1 = 4\pi r_k D_a (\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)), \quad (4.2)$$

gdzie ρ_a jest gęstością pary atomowej w dużej odległości od środka kropli, a

$$\rho_{a_r}(r_k, T_k) = \rho_{a_{sat}}(T_k) \exp\left(\frac{C_0}{r_k T_k}\right) \quad (4.3)$$

jest gęstością równowagową pary atomowej nad powierzchnią zakrzywioną o promieniu r_k i temperaturze T_k , a $\rho_{a_{sat}}(T_k)$ jest gęstością nasyconej pary atomowej w temperaturze T_k . Wprowadziłem też stałą $C_0 = \frac{2M\gamma}{R\rho_c}$, gdzie R jest stałą gazową, ρ_c gęstością ciekłego sodu, M masą molekularną sodu, a γ napięciem powierzchniowym ciekłego sodu w helu.

Gęstość ρ_c ciekłego sodu, w rozważanym zakresie parametrów termodynamicznych zmienia się niewiele, dzięki czemu można jej zmiany uwzględnić już w gotowych rozwiązaniach, traktując ρ_c na etapie rozwiązywania równań jako parametr. Z kolei, efektywne napięcie powierzchniowe γ dla małych promieni jest znacznie modyfikowane obecnością ładunku elektrycznego na kropli i w ośrodku [40]. Tę zależność $\gamma(r_k)$ od promienia, należałoby w ogólności uwzględnić przy rozwiązywaniu równania. Nie mam jednak możliwości zbadania doświadczalnego zjawisk zachodzących na bardzo

wstępnym etapie, gdy promień klastrera jest mały ($t < 1$ s), a tym samym zweryfikowania modelu. Będę się w związku z tym szczegółowiej zajmował tylko etapem ewolucji, na którym $\gamma(r_k)$ można uznać za stałe.

Oczywistym jest, że szybkość wzrostu masy kropli musi być równa różnicy strumieni masy: wpływającego i wypływającego z kropli:

$$4\pi r_k^2 \rho_c \frac{dr_k}{dt} = 4\pi r_k D_a (\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)) \quad (4.4)$$

Jako że gęstość pary atomowej na (przy) powierzchni kropli zależy od lokalnej temperatury (temperatury powierzchni T_k), która może być wyższa niż temperatura dalszego otoczenia kropli (temperatura wnętrza komórki) T_f , skutkiem uwalniania na powierzchni ciepła kondensacji oraz bezpośredniego grzania powierzchni kropli światłem lasera, muszę rozważyć równanie przepływu ciepła.

Równanie transportu ciepła konstruuję analogicznie do równania transportu masy:

$$4\pi r_k^2 q_p \rho_c \frac{dr_k}{dt} \quad (4.5)$$

jest strumieniem ciepła kondensacji uwalnianego na powierzchni kropli (możliwy jest proces odwrotny), gdzie q_p jest ciepłem kondensacji sodu;

$$\pi r_k^2 \cdot W_{las}(r_f) \cdot a_{absmet} \quad (4.6)$$

jest absorpcją światła laserowego na powierzchni kropli (głębokość wnikania światła widzialnego jest rzędu pojedynczych nm [44]), gdzie a_{absmet} jest fenomenologicznym współczynnikiem absorpcji światła, a $W_{las}(r_f)$ jest gęstością mocy w wiązce laserowej w funkcji odległości od osi komórki r_f .

Sumaryczny strumień ciepła (4.5+4.6) wypływa z powierzchni z szybkością

$$4\pi r_k^2 \lambda \frac{dT}{dr} = B_1 \quad (4.7)$$

gdzie T jest temperaturą w odległości r od środka kropli, a λ jest współczynnikiem przewodności cieplnej mieszaniny helu i par sodu (właściwości helu dominują ze względu na jego dużo wyższe ciśnienie parcjalne). Gęstość mocy w wiązce laserowej w funkcji odległości od osi komórki r_f wyraża się z kolei wzorem:

$$W_{las}(r_f) = \frac{P_{las} \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right)}{\pi r_0^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{r_{fs}^2}{r_0^2}\right)\right)}, \quad (4.8)$$

gdzie r_{fs} i r_0 są odpowiednio: promieniem komórki i szerokością połówkową wiązki laserowej, a P_{las} jest całkowitą mocą wiązki laserowej. Postać 4.8 można znacznie uprościć dzięki spostrzeżeniu, iż

$$1 - \exp\left(-\frac{r_{fs}^2}{r_0^2}\right) \approx 1 \quad \text{gdyż} \quad \frac{r_{fs}}{r_0} > 10.$$

Powtarzając przejście 4.1→4.2 oraz łącząc 4.5 z 4.6 i 4.7 otrzymujemy

$$4\pi r_k \lambda (T_f - T_k) = 4\pi r_k^2 q_p \rho_c \frac{dr_k}{dt} + \pi r_k^2 \cdot W_{las}(r_f) \cdot a_{absmet} \quad (4.9)$$

Układ równań 4.4 i 4.9 opisuje ewolucję r_k , ale jego dokładnego rozwiązania nie można znaleźć analitycznie. Aby znaleźć przybliżone rozwiązanie rozwijam $\rho_{a_r}(T_k)$ wokół $\rho_{a_r}(T_f)$ przy założeniu, że $T_f, T_k \gg T_f - T_k = \Delta T$, które to założenie z łatwością powinno być spełnione dzięki znacznej przewodności cieplnej helu pod ciśnieniem rzędu 500 torrów:

$$\rho_{a_r}(r_k, T_k) = \rho_{a_r}(r_k, T_f) + \left. \frac{d\rho_{a_r}(r_k, T)}{dT} \right|_{T_f} \cdot \Delta T + \dots \quad (4.10)$$

W 4.10 zaniedbałem wszystkie, z wyjątkiem dwóch pierwszych wyrazów. Z drugiej strony z 4.3 znajduję:

$$\frac{d\rho_{a_r}(r_k, T)}{dT} = \exp\left(\frac{C_0(r_k)}{r_k T}\right) \cdot \left(\frac{d\rho_{a_{sat}}(T)}{dT} - \rho_{a_{sat}} \frac{C_0(r_k)}{r_k T^2}\right) \quad (4.11)$$

Gęstość atomowych par sodu można opisać empirycznym [46] wzorem:

$$\ln \rho_{a_{sat}}(T) = \frac{1}{\lg e} \left(A_{Na} - \lg \frac{R}{133M} - \frac{B_{Na}}{T} + C_{Na} T \right) + (D_{Na} - 1) \cdot \ln T \quad (4.12)$$

gdzie A_{Na}, B_{Na}, C_{Na} i D_{Na} są stałymi tablicowanymi we wspomnianej pracy:

$$\begin{aligned} A_{Na} &= 10.86423 \\ B_{Na} &= 5619.406 \\ C_{Na} &= 0.00000345 \\ D_{Na} &= -1.04111 \end{aligned}$$

Zatem, po podstawieniu 4.10, 4.11 i 4.12 do 4.9 otrzymuję:

$$\rho_{a_r}(r_k, T_k) = \rho_{a_r}(r_k, T_f) \left(1 + C_1(r_k, T_f) \cdot \frac{1}{\lambda} \left(r_k q_p \frac{dr_k}{dt} + C_2(r_f) r_k \right) \right) \quad (4.13)$$

gdzie przyjąłem oznaczenia

$$C_1(r_k, T_f) = \left(\frac{B_{Na}}{\lg e} - \frac{2M\gamma}{R\rho_c r_k} \right) \frac{1}{T_f^2} + \frac{D_{Na} - 1}{T_f} + \frac{C_{Na}}{\lg e} \quad (4.14)$$

$$C_2(r_f) = \frac{1}{4} W_{las}(r_f) \cdot a_{absmet} \quad (4.15)$$

Po dokonaniu postawienia 4.13 do 4.4 otrzymuję ostatecznie:

$$\frac{1}{2} \frac{dr_k^2}{dt} \left(1 + \frac{D_a}{\rho_c} \rho_{a_r}(r_k, T_f) \frac{C_1}{\lambda} q_p \right) = \frac{D_a}{\rho_c} \left(\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_f) \left(1 + \frac{C_1 C_2}{\lambda} r_k \right) \right) \quad (4.16)$$

Równanie 4.16 pozostaje w mocy dla kropeł prawie każdej substancji, wytwarzanych omawianą metodą. Dla sodu niektóre wyrazy są zaniedbywalne. Łatwo zauważyć, że $\frac{D_a}{\rho_c} \rho_{a_r}(r_k, T_f) \frac{C_1}{\lambda} q_p \ll 1$ dla ciekłego sodu, choć nie byłyby takie dla wody. Z kolei wyraz $\frac{C_1 C_2}{\lambda} r_k$ daleko od stanu równowagi (zobacz: 4.23) gra niewielką rolę dla niewielkich mocy, których używaliśmy (<500 mW), ale mogłyby odgrywać znaczącą rolę dla większych mocy, w szczególności jeśli $a_{absmet}(r_k)$ posiada rezonanse. Ostatecznie, dla sodu w dowolnych warunkach termodynamicznych otrzymujemy:

$$\frac{1}{2} \frac{d(r_k^2)}{dt} = \frac{D_a}{\rho_c} \left(\rho_a - \rho_{a_{sat}} \exp\left(\frac{C_0}{r_k T_f}\right) \left(1 + \frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} r_k \right) \right) \quad (4.17)$$

Początkowy promień klastra (warunek początkowy równania), traktowanego makroskopowo, powinien być porównywalny z międzyjądrową odległością w cząsteczce Na_2^+ (jądro kondensacji):

$$r_k(0) \equiv r_{k_0} \cong 0.16 \text{ nm} \quad (4.18)$$

Początkowy promień klastra r_{k_0} nie zależy od położenia w komórce (odległości od osi r_f).

4.1.1. Liniowy wzrost promienia

Dla promieni r_k w spodziewanym zakresie $10^{-7} \div 10^{-5}$ m wyraz $\exp\left(\frac{C_0(r_k)}{r_k T_f}\right)$ zmienia się stosunkowo nieznacznie (ca. 50%) i można go rozwinąć w szereg potęgowy wokół, na przykład, $r_k = 10^{-6}$ m a następnie urwać go na drugim wyrazie ($\gamma(r_k) = \text{const} \Rightarrow C_0(r_k) = C_0$):

$$\exp\left(\frac{C_0}{r_k T_f}\right) \Big|_{r_k \simeq 10^{-6}} \simeq 1 - 10^{12} \frac{C_0}{T_f} r_k \quad (4.19)$$

Jeśli ponadto założyć, że gęstość pary atomowej (przesycenie) jest ustabilizowana, to po zaniedbaniu małych wyrazów otrzymuje się wówczas uproszczone zwyczajne równanie różniczkowe:

$$r_k \frac{dr_k}{dt} = \frac{D_a}{\rho_c} \left[\rho_a - \rho_{a_{sat}} \left(1 - 10^{12} \frac{C_0}{T_f} r_k \right) \left(1 + \frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} r_k \right) \right] \quad (4.20)$$

które prowadzi do liniowej w czasie zależności $r_k(t)$:

$$r_k(r_f, t) = r_{k_{lin}}(r_f) + \left(10^{12} \frac{C_0}{T_f} + \frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} \right) \frac{D_a}{\rho_c} \rho_{a_{sat}} \cdot t \quad (4.21)$$

gdzie $r_{k_{lin}}(r_f)$ odgrywa rolę promienia początkowego różnego od r_{k_0} ze względu na ograniczony zakres stosowalności równania 4.20.

Warto też zauważyć, że szybkość wzrostu promienia określona wyrazem stojącym przy t , zależy poprzez $C_2(r_f)$ od gęstości mocy. Skutkiem tego może dziedziczyć:

- przestrzenny gaussowski rozkład gęstości mocy w wiązce indukującej (zobacz Dodatek B.3);
- fluktuacje gęstości mocy wiązki indukującej (porównaj rozdział 5.1.2).

Jak się okaże, ma to kluczowe znaczenie dla rozrzutu wielkości promienia klasterów.

4.1.2. Promień końcowy

Proces wzrostu klasterów na końcowym etapie można opisać uproszczoną postacią równania 4.17 następująco (porównaj Dodatki B.4.1 oraz B.4.2):

$$r_k \frac{dr_k}{dt} = \frac{D_a}{\rho_c} \left[\rho_a(r_f, t \rightarrow \infty) - \rho_{a_{sat}} \exp\left(\frac{C_0}{r_k T_f}\right) \left(1 + \frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} r_k\right) \right] \quad (4.22)$$

Stabilizacja promienia oznacza $\frac{dr}{dt} = 0$. Zatem równanie 4.22 przyjmie postać:

$$\rho_a(r_f, t \rightarrow \infty) = \rho_{a_{sat}} \exp\left(\frac{C_0}{r_{k_{fin}} T_f}\right) \left(1 + \frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} r_{k_{fin}}\right) \quad (4.23)$$

gdzie $r_{k_{fin}}$ jest końcowym promieniem kulki. Łatwo zauważyć, że wyraz $\frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} r_k$ jest odpowiedzialny za stabilizację promienia. Przy jego braku równanie 4.22 ma rozwiązanie metastabilne. Bezpośrednie grzanie powierzchni klastera światłem laserowym jest zatem kluczowe dla istnienia stabilnego rozmiaru klastera. W przypadku istnienia rezonansowej zależności $a_{absmet}(r_k)$, końcowy promień klastera może być związany z takim rezonansem.

Używając ponownie rozwinięcia 4.19 oraz pomijając małe wyrazy można z równania 4.23 znaleźć przybliżoną wartość końcowego promienia klastera:

$$r_{k_{fin}}(r_f) \simeq \frac{\rho_a(r_f, t \rightarrow \infty) - \rho_{a_{sat}}}{\rho_{a_{sat}} \left(\frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda} - 10^{12} \frac{C_0}{T_f}\right)} \quad (4.24)$$

Wyraz $\frac{C_1 C_2(r_f)}{\lambda}$ przyjmuje wartości kilkakrotnie mniejsze niż $10^{12} \frac{C_0}{T_f}$, a koncentracja pary atomowej $\rho_a(r_f, t \rightarrow \infty)$ wykazuje (co będzie pokazane dalej) słabą zmienność w przestrzeni, zatem końcowy promień klastera $r_{k_{fin}}(r_f)$ jest również prawie stały w przestrzeni (zobacz rozdział 5.2.1 oraz Dodatek B.5.1).

Podobne rozumowanie prowadzi do wniosku, iż końcowy promień klastera $r_{k_{fin}}(W_{las})$ jest słabo zależny od gęstości mocy światła indukującego (zobacz rozdział 5.2.2 oraz Dodatek B.5.1).

4.2. Równanie transportu atomowych par sodu

W ogólnym przypadku, transport pary atomowej jest opisywany równaniem dyfuzji (bez źródeł i strat):

$$\nabla^2 (D_a \rho_a(r_f, t)) - \frac{\partial \rho_a}{\partial t} = 0 \quad (4.25)$$

W szczególnym, rozważanym przeze mnie przypadku, należy wyposażyć równanie 4.25 w wyrazy opisujące źródła i straty.

Źródłem pary atomowej jest w tym przypadku dysocjacja dimerów. W celu opisanego, konstruuje heurystyczną formułę przepływu masy. Każdy foton pochłonięty przez dimer (przekrój czynny na absorpcję jest traktowany geometrycznie) powoduje z pewnym prawdopodobieństwem p_d dysocjację dimeru na 2 atomy (zielone świecenie dimerów oraz fakt istnienia jonów w ośrodku świadczy o tym, że nie każdy dimer dysocjuje pod wpływem światła). Gęstość strumienia fotonów w funkcji odległości od osi komórki może być wyrażona jako $\frac{W_{las}(r_f)}{E_{488}}$, gdzie E_{488} jest energią fotonu 488 nm. Przekrój czynny jednostki objętości pary dimerowej na absorpcję fotonu (przy zaniechaniu przesłaniania dalszych dimerów przez bliższe) może być przedstawiony jako $\rho_d(r_f) \frac{N_A}{2M} d_{abs}$, gdzie $\rho_d(r_f)$ jest gęstością pary dimerowej, N_A jest liczbą Avogadro, a d_{abs} jest przekrojem czynnym dimera sodowego na absorpcję kwantu 488 nm. Zatem, liczba aktów dysocjacji na sekundę w jednostce objętości wynosi:

$$\frac{W_{las}(r_f)}{E_{488}} \rho_d(r_f) \frac{N_A}{2M} d_{abs} p_d \quad (4.26)$$

co implikuje, że przepływ masy wynosi:

$$\frac{P_{las} \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right)}{\pi r_0^2 E_{488}} \cdot \rho_d \cdot d_{abs} \cdot p_d \quad (4.27)$$

gdzie gęstość mocy w wiązce została wyrażona jawnie zgodnie ze wzorem 4.8.

Straty gęstości pary są związane z kondensacją na klastrach i rekombinacją przesyceń do dimerów. Rekombinację tę można pominąć wobec niewielkich zmian całkowitej gęstości pary atomowej (patrz dalej). Skupiając się zatem na stratach na drodze kondensacji, korzystam z relacji 4.2, którą całkuję z bieżącą koncentracją klastrów $n_k(r_k, t) dr_k$ o promieniach z przedziału $\left(r_k - \frac{dr}{2}, r_k + \frac{dr}{2}\right)$ po wszystkich dostępnych promieniach:

$$4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k D_a (\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)) n_k(r_k, t) dr_k. \quad (4.28)$$

Ostatecznie, zapisując laplasjan we współrzędnych cylindrycznych i wprowadzając oznaczenie

$$C_8(P_{las}) = \frac{P_{las} d_{abs} p_d}{\pi r_0^2 E_{488}} \quad (4.29)$$

otrzymuję kompletne równanie:

$$D_a \left(\frac{1}{r_f} \frac{\partial}{\partial r_f} \rho_a + \frac{\partial^2}{\partial r_f^2} \rho_a \right) - \frac{\partial \rho_a}{\partial t} = 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k D_a [\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)] n_k(r_k, t) dr_k - C_8 (P_{las}) \rho_d \exp \left(-\frac{r_f^2}{r_0^2} \right) \quad (4.30)$$

do którego dołączam następujące warunki brzegowo-początkowe:

- gęstość pary jest zawsze mierzalna (skończona):

$$\rho_a(0, t) < \infty \quad (4.31)$$

- ściany komórki są zwilżone ciekłym sodem, a $r_{fs} \gg r_k$, zatem powierzchnia ciekłego sodu na ściankach może być traktowana jako płaska, co implikuje równowagę z parą nasyconą (proces jest prawie stacjonarny):

$$\rho_a(r_{fs}, t) = \rho_{a_{sat}} \quad (4.32)$$

Masa wpływa (lub ewentualnie wypływa) przez ściankę w zależności od przesunięcia punktu równowagi wewnątrz komórki. Taki warunek brzegowy nie uwzględnia faktu, iż przepływ masy przez ściankę cylindra odbywa się fizycznie na drodze parowania (kondensacji), co nakłada pewne ograniczenia, na przykład na szybkość takiego transportu.

- w nieobecności światła (na początku) system jest w równowadze:

$$\rho_a(r_f, 0) = \rho_{a_{sat}} \quad (4.33)$$

Warto w tym miejscu uczynić spostrzeżenie, iż całkowitą gęstość atomowej pary sodu można traktować jako sumę gęstości pary nasyconej oraz gęstości przesylenia (powstającego na drodze dysocjacji dimerów):

$$\rho_a = \rho_{a_{sat}} + \rho_{a_{dis}}. \quad (4.34)$$

Tylko gęstość przesylenia zależy od gęstości mocy światła. Skutkiem tego, że gęstość nasyconej pary dimerowej jest o około 2 rzędy wielkości niższa niż gęstość nasyconej pary atomowej, należy oczekiwać niskiego przesylenia (nie większego 1%). W niektórych przypadkach można więc położyć $\rho_a(r_f, t) \simeq const$ lub wręcz $\rho_a(r_f, t) \simeq \rho_{a_{sat}}$.

Ponieważ przepływ masy do klasterów jest ograniczany szybkością parowania sodu ze ścianek cylindra, spodziewam się, iż wyraz

$$\int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k D_a [\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)] n_k(r_f, r_k, t) dr_k$$

jest wolnozmienny w czasie i przestrzeni w stosunku do pozostałych wyrazów równania 4.30. Skoro zatem zmienne n_k i r_k występują wyłącznie w wyrazach tego typu i jednocześnie jako iloczyn, można je na etapie rozwiązywania zagadnienia 4.30 traktować jako parametry a ich zmienność uwzględnić w gotowym rozwiązaniu. Ryzykiem takiej operacji jest utrata informacji o części szybkich procesów związanych z „przelewaniem się” przesylenia w masę klasterów. Z kolei $\rho_a(t)$ ustala się dużo szybciej niż pozostałe wielkości i z tego powodu uwzględniam wyłącznie jej zmienność przestrzenną.

Wobec poczynionych założeń równanie 4.30 można rozwiązać analitycznie typowymi metodami (podstawienie, metoda Fouriera) prezentowanymi w Dodatku A i w rezultacie otrzymuje się typowe dla tej klasy problemów rozwiązanie:

$$\rho_a(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{f_m(t)}{C_{3m}} [\exp(-C_{3m} D_a t) - 1] A_m J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) + \rho_{a_{sat}} \quad (4.35)$$

gdzie

$$f_m(t) = - \int_0^{r_{fs}} \left\{ 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_f, r_k, t) [\rho_{a_r}(r_k, T_k) - \rho_{a_{sat}}] dr_k + \frac{C_8(P_{las}) \rho_a(r_f)}{D_a \exp\left(\frac{r_f^2}{r_0^2}\right)} \right\} \cdot A_m r_f J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) dr_f \quad (4.36)$$

$A_m = \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} J_1(\gamma_m^0)}$ jest współczynnikiem ortonormalizacji szeregu Fouriera-Bessela,

$$C_{3m}(t) = \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 + 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_k, t) dr_k,$$

γ_m^0 jest m-tym zerem funkcji Bessela zerowego rzędu.

Przy założeniu wąskiego (deltopodobnego) rozkładu promieni klasterów wokół wartości średniej całkę po rozkładzie można zastąpić koncentracją kropeł o promieniu średnim.

4.2.1. Końcowa gęstość pary

Dla dostatecznie długich czasów gęstość pary można wyrazić rozwiązaniem asymptotycznym (zobacz Dodatek B.2.3):

$$\rho_a(r_f, t \rightarrow \infty) = \rho_{a_{sat}} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m f_m(t \rightarrow \infty)}{C_{3m}(t \rightarrow \infty)} J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \quad (4.37)$$

4.3. Równanie transportu pary dimerowej

Transport pary atomowej jest nierozłącznie związany z transportem pary dimerowej, dysocjacja dimerów bowiem, przesycając parę atomową, zubaża jednocześnie parę dimerową. Strumień masy związany z dysocjacją jest w związku z tym oczywiście opisany tym samym wyrażeniem (4.27) co w przypadku pary atomowej. Ubytku dimerów na drodze dwufotonowej jonizacji można nie uwzględniać, jeśli spodziewamy się, że jest on znacznie mniejszy niż na drodze dysocjacji, która jest procesem jednofotonowym (działają fotony o tej samej energii). W przypadku pary dimerowej należałoby jednak uwzględnić proces odwrotny, czyli powstawanie dimerów z przesycenia pary atomowej (źródło).

Rekombinację atomów do dimerów można związać z częstością zderzeń atomów, która jest proporcjonalna do kwadratu gęstości pary atomowej ρ_a^2 . Korzystając ze wzoru 4.34 oraz zauważając, iż wyraz $\rho_{a_{sat}}^2$ odpowiadający za stan równowagi, jest równoważony samoistną dysocjacją i w związku z tym nie uwzględnia się go, uzyskuje się wyrażenie

$$\frac{\partial \rho_d^{(rec)}}{\partial t} \propto 2\rho_{a_{sat}}\rho_{a_{dis}}$$

przy czym wyraz $\rho_{a_{dis}}^2$ został zaniedbany jako mały. Takie podejście prowadzi jednak do nierozwiązywalnego analitycznie równania. Użyję zatem podejścia bardziej przybliżonego i intuicyjnego, opartego na spostrzeżeniu, iż rekombinacja hamuje zubożenie pary dimerowej, co można uwzględnić zastępując w wyrażeniu 4.27 faktyczną gęstość pary ρ_d poprzez gęstość pary nasyconej $\rho_{d_{sat}}$.

Powtarzając zatem częściowo rozumowanie z poprzedniego rozdziału otrzymuje się równanie dla gęstości pary dimerowej:

$$D_d \left(\frac{1}{r_f} \frac{\partial}{\partial r_f} \rho_d + \frac{\partial^2}{\partial r_f^2} \rho_d \right) - C_8 (P_{las}) \rho_{d_{sat}} \exp \left(-\frac{r_f^2}{r_0^2} \right) - \frac{\partial \rho_d}{\partial t} = 0 \quad (4.38)$$

gdzie D_d jest współczynnikiem dyfuzji dimerów sodowych w helu (dla danych warunków termodynamicznych).

Parametry brzegowo-początkowe są ustalane na drodze analogicznego rozumowania jak 4.31-4.33:

$$\begin{aligned} \rho_d(0, t) &< \infty \\ \rho_d(r_{fs}, t) &= \rho_{d_{sat}} \\ \rho_d(r_f, 0) &= \rho_{d_{sat}} \end{aligned} \quad (4.39)$$

gdzie $\rho_{d_{sat}}$ jest gęstością nasyconej pary dimerowej.

Równanie 4.38 można rozwiązywać analitycznie analogicznie jak 4.30 wykonując podstawienie $\xi_d(r_f, t) = \rho_d(r_f, t) - \rho_{d_{sat}}$ oraz używając metody Fouriera (porównaj: Dodatek A):

$$\rho_d(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m C_{9_m} \left\{ \exp \left[-D_d \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 t \right] - 1 \right\} J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) + \rho_{d_{sat}} \quad (4.40)$$

gdzie

$$C_{9_m} = \frac{A_m C_8 \rho_{d_{sat}}}{\left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 D_d} \int_0^{r_{fs}} \exp \left(-\frac{r_f^2}{r_0^2} \right) r_f J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) dr_f.$$

4.3.1. Końcowa gęstość pary

Łatwo sprawdzić, podstawivszy wartości liczbowe, że już dla $t \geq 1$ s uzyskuje się $\exp \left[-D_d \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 t \right] \ll 1$. Oznacza to, że dla $t \geq 1$ s, czyli przez większą część ewolucji, z niezłym przybliżeniem, można traktować gęstość dimerów jako ustaloną i używać rozwiązania asymptotycznego (zobacz Dodatek B.2.1):

$$\rho_d(r_f, t \rightarrow \infty) = \rho_{d_{sat}} - \sum_{m=1}^{\infty} A_m C_{9_m} \cdot J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right). \quad (4.41)$$

4.4. Dyfuzja klasterów

Problem dyfuzji rosnących klasterów sformułować trzeba w sposób przybliżony, ze względu na jego znaczną komplikację, obecność niestochastycznych i niekontrolowanych czynników zakłócających (np. konwekcja) oraz trudności w jego doświadczalnej weryfikacji.

Będę się posługiwał całkowitą koncentracją klasterów o zmiennym w czasie promieniu średnim $\langle r_k(t) \rangle$ (w sensie rozkładu symetrycznego) ale bez uwzględniania szerokości rozkładu (rozkład nieskończenie wązki). Uwzględnię zmiany współczynnika dyfuzji klasterów (o promieniu średnim) $D_k(\langle r_k \rangle)$ na skutek wzrostu promienia średniego. Wydaje się [40], że ruch klasterów skutkiem istnienia przestrzennego rozkładu ładunku w komórce (a co za tym idzie wypadkowej siły kulombowskiej skierowanej na zewnątrz) można zaniedbać, gdyż klasterzy szybko wyrównują swój potencjał do potencjału otaczającego je ośrodka oraz zderzają się z neutralnymi atomami helu dużo częściej niż między sobą.

Powstawanie klasterów, jak to już zostało powiedziane, wiąże się z istnieniem jonów Na_2^+ działających jako jądra kondensacji. Podstawowym zagadnieniem jest zatem zbadanie koncentracji jonów.

4.4.1. Rozkład koncentracji jonów Na_2^+

Prawdopodobieństwo dwufotonowej jonizacji cząsteczki Na_2 jest proporcjonalne do kwadratu gęstości strumienia fotonów, a więc do kwadratu gęstości mocy wiązki

laserowej W_{las}^2 . Ponadto, szybkość jonizacji $\frac{\partial n_+^{(in)}(r_f)}{\partial t}$ jest proporcjonalna do bieżącej koncentracji niezjonizowanych dimerów sodowych $n_d(r_f, t) - n_+(r_f, t)$ (porównaj wzór 4.26), gdzie $n_d(r_f, t)$ jest całkowitą koncentracją cząsteczek Na_2 (bez uwzględnienia ubytku na drodze dwufotonowej jonizacji). Można zatem przedstawić wzrost koncentracji jonów Na_2^+ jako

$$\frac{\partial n_+^{(in)}(r_f)}{\partial t} = p_+ \cdot W_{las}^2(r_f) \cdot (n_d(r_f, t) - n_+(r_f, t)) \quad (4.42)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności p_+ odgrywa rolę przekroju czynnego cząsteczki Na_2 na dwufotonową jonizację.

Wśród procesów zmniejszających koncentrację jonów najistotniejsze wydają się być: rekombinacja oraz koalescencja atomów sodu (początki kondensacji).

$$\frac{\partial n_+^{(out)}(r_f)}{\partial t} = \frac{\partial n_+^{(rec)}(r_f)}{\partial t} + \frac{\partial n_+^{(coa)}(r_f)}{\partial t} \quad (4.43)$$

Zmniejszenie koncentracji jonów Na_2^+ na drodze rekombinacji można opisać ogólnym wzorem

$$\frac{\partial n_+^{(rec)}(r_f)}{\partial t} = \alpha_+ \cdot n_+ n_e$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna, n_+ i n_e są odpowiednio koncentracją jonów i elektronów, a współczynnik rekombinacji jonów α_+ wyraża się dla używanych przeze mnie (niskich) ciśnień wzorem Thomsona [51]:

$$\alpha_+ = \frac{8\pi}{27} \frac{e_-^6}{(kT_f)^3} \frac{1}{l_+} \sqrt{\frac{6kT_f}{m_+}} \quad (4.44)$$

przy czym l_+ jest drogą swobodną jonu (stałą przy danym ciśnieniu helu p_{He}), a m_+ jego masą. Z kolei, zmniejszenie koncentracji jonów Na_2^+ na drodze koalescencji atomów sodu można, z niezłą dokładnością, wyrazić wzorem opisującym częstość zderzeń sztywnych przyciągających się kul [45]:

$$\frac{\partial n_+^{(coa)}(r_f)}{\partial t} = \alpha_a(n_a) \cdot n_+ n_a \quad (4.45)$$

przy czym α_a , po zaniedbaniu nieistotnych wyrazów (masa jonu m_+ jest zbliżona do masy atomu m_a : $m_+ \simeq m_a$), można wyrazić jako:

$$\alpha_a(n_a) = \sqrt{8\pi kT_f} \frac{2 \cdot b_{col}^2}{\sqrt{m_a}} \cdot p_c(n_a)$$

gdzie $n_a = \rho_a/m_a$ jest koncentracją atomów, b_{col} jest parametrem zderzenia jonu z atomem, a $p_c(n_a)$ jest prawdopodobieństwem koalescencji. Dla uproszczenia można przyjąć, że:

$$p_c(n_a) \begin{cases} = const \neq 0 & \text{dla } n_a \geq n_{a_{barrier}} \\ = 0 & \text{dla } n_a < n_{a_{barrier}} \end{cases} \quad (4.46)$$

gdzie $n_{a_{barrier}}$ jest koncentracją atomów konieczną do zajścia kondensacji. Parametr zderzenia b_{col} można z kolei, w naszym przypadku, opisać następująco:

$$b_{col} = (r_+ + r_a) \cdot \left(1 + \frac{\gamma_{col} u_a^*}{kT_f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.47)$$

gdzie $u_a^* = C (r_+ + r_a)^{-q}$ jest energią potencjalną „zetskniętego” jonu i atomu sodu w modelu przyciągających się sztywnych kul, a γ_{col} oraz C i q są dodatnimi stałymi.

Wobec znacznie większej ruchliwości elektronów niż jonów Na_2^+ ($D_e \gg D_+$) mogą w pierwszym przybliżeniu przyjąć, że dzięki uziemieniu pancierza komórki koncentracja elektronów jest stała w czasie i przestrzeni objętości komórki (i niewielka) oraz niezależna od mocy lasera indukującego $n_e(P_{las}, r_f) = const$. Na mocy analizy wyrażenia 4.34 można także położyć $n_a(P_{las}, r_f) = n_{a_{sat}}$. Koncentracja dimerów sodowych $n_d(r_f, t)$ osiąga stałą wartość szybciej niż pozostałe zmienne w czasie koncentracje, zatem można uwolnić się od zależności czasowej przechodząc do ustalonej koncentracji $n_d(r_f, t \rightarrow \infty)$.

Wobec istnienia wydajnej rekombinacji jonów i elektronów proces dyfuzji jonów wydaje się być zaniedbywalny. Porównując zatem tempo jonizacji 4.42 i rekombinacji 4.43, można znaleźć równowagową koncentrację jonów:

$$n_+(P_{las}, r_f) = \frac{p_+ \cdot W_{las}^2(r_f) \cdot n_d(r_f, t \rightarrow \infty)}{\alpha_+ n_e + \alpha_a n_a + p_+ \cdot W_{las}^2(r_f)} \quad (4.48)$$

Wyrażenie 4.48 dla gaussowskiego rozkładu gęstości mocy w wiązce laserowej (wzór 4.8) naśladuje zachowanie progowe koncentracji jonów w funkcji P_{las} dla $r_f = const$ (zobacz Dodatek B.2.2) oraz w funkcji r_f dla $P_{las} = const$ (zobacz Dodatek B.2.2 oraz krzywą kropkowaną na rysunku 5.5).

4.4.2. Powstawanie i transport klasterów

Równanie dyfuzji całkowitej koncentracji klasterów uwzględniające istnienie stale działającego źródła klasterów można sformułować w sposób przybliżony z wykorzystaniem wyrażenia 4.45 opisującego tworzenie się klasterów:

$$\nabla^2 (D_k(\langle r_k \rangle) n_k(r_f, t)) - \frac{\partial n_k}{\partial t} + \alpha_a (n_a) n_+ n_a = 0 \quad (4.49)$$

gdzie $D_k(\langle r_k \rangle)$ jest współczynnikiem dyfuzji klasterów w helu, który można wyrazić wzorem [45, 48]:

$$D_k(\langle r_k \rangle) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R^3 T_f^3}{2\pi M_{He} N_{ApHe} \cdot \langle r_k \rangle^2}} \quad (4.50)$$

gdzie M_{He} i p_{He} są odpowiednio: masą molową i ciśnieniem helu. Warunki brzegowo-początkowe należałoby sformułować następująco:

- koncentracja klasterów jest wielkością skończoną

$$n_k(0, t) < \infty \quad (4.51)$$

- w chwili włączenia wiązki laserowej koncentracja klasterów odpowiada koncentracji jąder kondensacji

$$n_k(r_f, 0) = n_+(r_f) \quad (4.52)$$

- na ściankach rozważanego cylindra (komórki) klasterów nie ma, ze względu występowanie tam pary nasyconej (parowanie ze ścianek - warunek 4.32) co uniemożliwia powstawanie klasterów.

$$n_k(r_{fs}, t) = 0 \quad (4.53)$$

Można zauważyć, że zależność prawdopodobieństwa koalescencji p_c od n_a ukryta we współczynniku $\alpha_a(n_a)$ przesunie jedynie skalę czasu równania 4.49 o czas narastania n_a do wartości $n_{a_{barrier}}$, który jest zaniedbywalny wobec czasów charakterystycznych dla procesów obserwowanych w doświadczeniu.

Współczynnik dyfuzji klasterów $D_k(\langle r_k \rangle)$ zależy od czasu i odległości od wiązki indukującej poprzez średni promień klastra $\langle r_k(r_f, t) \rangle$, który w ogólności opisany jest równaniem 4.17. Analiza szczególnego przypadku liniowego wzrostu promienia 4.21 nasuwa dwa ogólne wnioski:

1. Współczynnik dyfuzji $D_k(\langle r_k \rangle)$ można sfaktoryzować na część zależną od czasu i część zależną od odległości od osi komórki, co umożliwi poprawne sfaktoryzowanie równania 4.49.
2. We współczynniku dyfuzji $D_k(\langle r_k \rangle)$ zmienność w czasie dominuje nad zmiennością w przestrzeni, dzięki czemu można rozważać tylko zależność czasową $D_k(t)$.

Korzystając z drugiego wniosku można znaleźć metodą Fouriera analityczne rozwiązanie równania 4.49 (porównaj Dodatek A) w postaci:

$$n_k(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m T_m(t) J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \quad (4.54)$$

gdzie $T_m(t)$ jest rozwiązaniem równania:

$$T_m'(t) + D_k(t) \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 T_m(t) = -h_m \quad (4.55)$$

przy czym współczynniki Fouriera h_m są na mocy rozważań przeprowadzonych w rozdziale 4.4.1 niezależne od czasu i z dobrym przybliżeniem można je wyrazić następująco:

$$h_m = -\alpha_a A_m n_{a_{sat}} \int_0^{r_{fs}} r_f n_+(r_f) J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) dr_f. \quad (4.56)$$

Ogólne rozwiązanie równania 4.55 ma postać:

$$T_m(t) = e^{-F_m(t)} \left(C_m - h_m \int_0^t e^{F_m(\tau)} d\tau \right), \quad (4.57)$$

gdzie

$$F_m(t) = \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 \int_0^t D_k(\tau) d\tau. \quad (4.58)$$

Korzystając z warunku początkowego 4.52 można znaleźć współczynniki C_m :

$$C_m = A_m \int_0^{r_{fs}} r_f n_+(r_f) J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) dr_f. \quad (4.59)$$

Ostatecznie rozwiązanie równania 4.49 z warunkami brzegowo-początkowymi 4.51 - 4.53 przyjmuje postać:

$$n_k(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m C_m e^{-F_m(t)} \left(1 + \alpha_a n_{a_{sat}} \int_0^t e^{F_m(\tau)} d\tau \right) J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \quad (4.60)$$

4.4.3. Końcowa koncentracja klasterów

Jeśli spodziewać się stabilizacji ilości klasterów dla długich czasów, to kładąc $T'_m = 0$ uzyska się następujące asymptotyczne rozwiązanie równania 4.55:

$$T_{m_{fin}}(t) = \frac{-h_m}{D_k(t \rightarrow \infty)} \left(\frac{r_{fs}}{\gamma_m^0} \right)^2, \quad (4.61)$$

gdzie $D_k(t \rightarrow \infty)$ jest wartością, do jakiej zbiega współczynnik dyfuzji klasterów wobec stabilizacji średniego promienia klastra. Dzięki temu asymptotyczne rozwiązanie 4.49 można przedstawić w postaci

$$n_{k_{fin}}(r_f, t) = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m h_m}{D_k(t \rightarrow \infty)} \left(\frac{r_{fs}}{\gamma_m^0} \right)^2 J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right). \quad (4.62)$$

Warto zauważyć, że końcowa koncentracja klasterów $n_{k_{fin}}$ w dużej mierze dziedziczy poprzez h_m właściwości koncentracji jonów Na_2^+ (zobacz wzór 4.48, rozdziały 5.2.1 i 5.2.2 oraz Dodatek B.5.2).

4.5. Wnioski (z symulacji)

Korzystając z analitycznych rozwiązań uzyskanych w poprzednich rozdziałach próbowałem (przy pomocy programu Mathcad5.0+) symulować ewolucję wszystkich rozważanych

wielkości, a w szczególności tych, które były dostępne doświadczeniu - średniego promienia klasterów $\langle r_k \rangle$ oraz koncentracji klasterów o takim promieniu n_k , a co za tym idzie, także całkowitej powierzchni klasterów $n_k \langle r_k \rangle^2$ (wielkość tę można wiązać z obwiednią obserwowanego sygnału rozproszeniowego - porównaj rozdział 5.1.2). Jako parametrów używałem odległości r_f od osi wiązki indukującej oraz mocy P_{las} wiązki indukującej.

Trudności w uzyskaniu ilościowej zgodności symulowanych wielkości z wielkościami znanymi z doświadczenia sugerują pewne niedostatki modelu lub/i niesłuszność pewnych uproszczeń poczynionych w trakcie rozwiązywania równań:

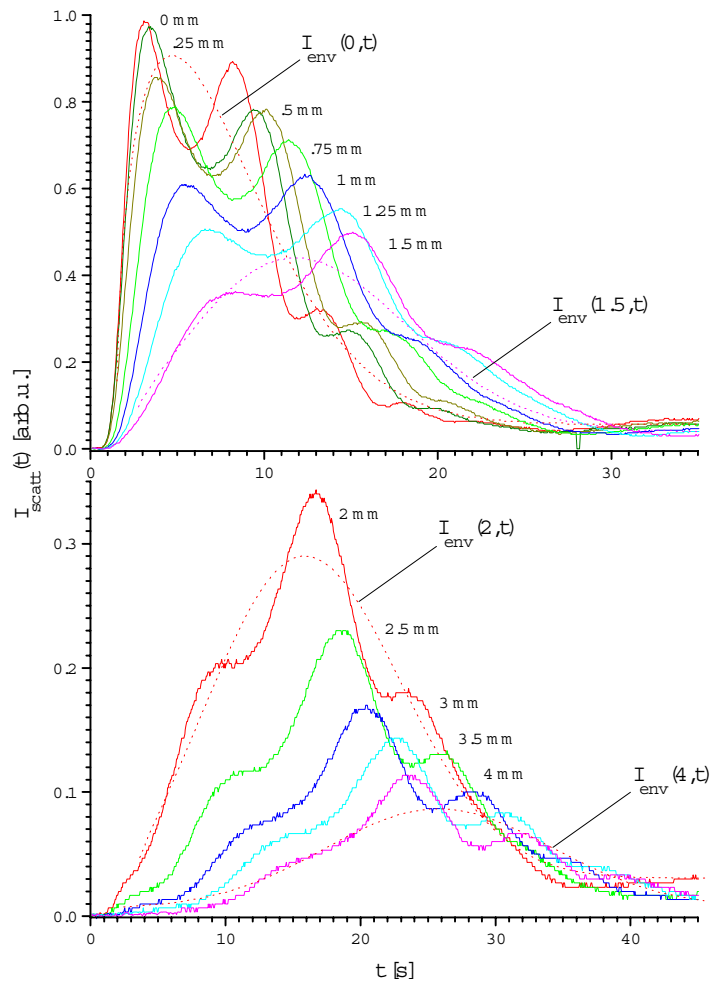
- nierealistycznie wielka koncentracja jonów sugeruje konieczność rozwiązania pełnego zagadnienia dyfuzji elektronów i jonów w komórce;
- nierealistyczna szybkość wzrostu klasterów oraz problem zszycia obszaru (prawie) liniowego wzrostu promienia klastera z obszarem stabilizacji promienia sugeruje nadmierne rozciągnięcie obszaru liniowego i chwieianie się użytego modelu rozpraszania;
- konieczność sztucznego zmniejszenia koalescencji jonów Na_2^+ z atomami sodu oraz zwiększenia stałej dyfuzji klasterów w celu uzyskania realistycznego zachowania koncentracji klasterów sugeruje niedostatki w zrozumieniu mechanizmu powstawania klasterów oraz być może konieczność uwzględnienia oddziaływania klasterów z polem elektrostatycznym powstającym w komórce.

Ze względu na ich jakościowy charakter prezentuję symulacje w Dodatku B.

5. Wyniki eksperymentu

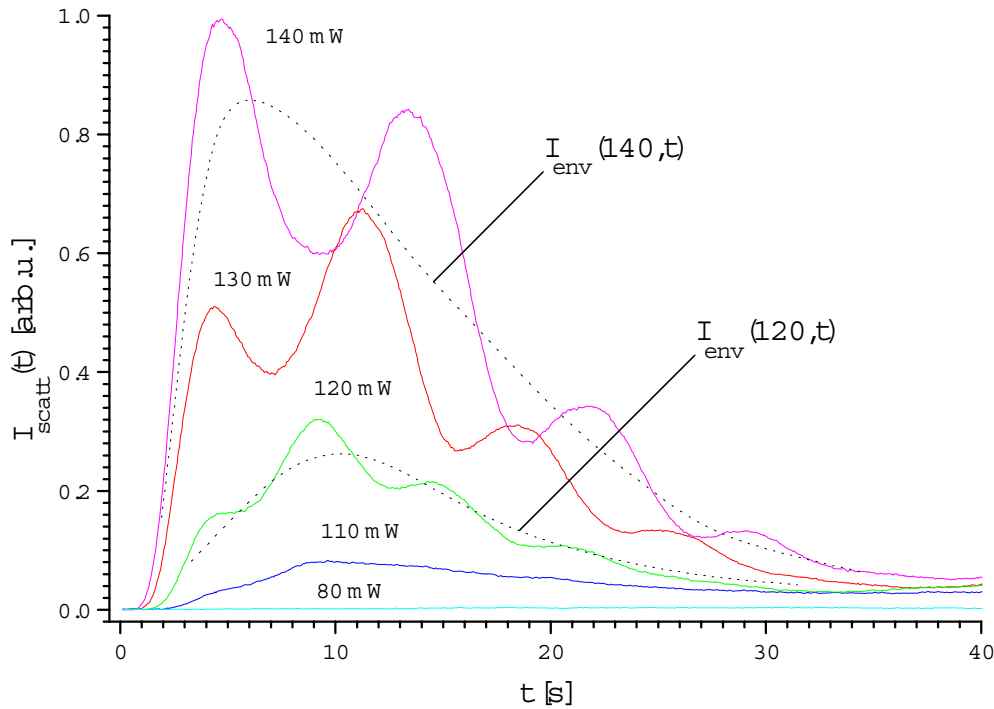
W czasie eksperymentu rejestrowano przebiegi natężeń rozpraszane światła niebieskiego i czerwonego dla różnych parametrów termodynamicznych (temperatury komórki T_f i ciśnienia helu p_{He}) dla:

- różnych odległości między wiązką próbkującą (czerwoną) a indukującą (niebieską) (rys.5.1) - w celu zbadania przestrzennego rozkładu wzrostu i ewolucji koncentracji klasterów;



Rysunek 5.1: Zależność czasowa natężenia rozproszonego światła czerwonego $I_{scatt}(t)$ dla różnych odległości r_f od osi wiązki indukującej (komórki). Przykładowe obwiednie $I_{env}(t)$ są zaznaczone linią kropkowaną (porównaj wzór 5.3 oraz Dodatek B.4.5). Warunki doświadczalne: $T_f = 735$ K, $p_{He} = 500$ Tr, $P_{las} = 0.3$ W.

- różnych natężeń wiązki indukującej (rys.5.2) - w celu zbadania wpływu gęstości mocy wiązki indukującej na produkcję klasterów.



Rysunek 5.2: Zależność czasowa natężenia rozproszonego światła czerwonego $I_{scatt}(t)$ dla różnych mocy P_{las} wiązki indukującej (niebieskiej). Przykładowe obwiednie $I_{env}(t)$ są zaznaczone linią kropkowaną (porównaj wzór 5.3 oraz Dodatek B.4.5).

Warunki doświadczalne: $T_f = 735$ K, $p_{He} = 500$ Tr, $r_f = 0$.

Obserwowana ewolucja klasterów może (co sugerują również rozważania teoretyczne) być podzielona na etapy zgodnie z tym co jest widoczne na rysunkach 5.1 - 5.2:

- tworzenie i początek wzrostu klasterów (niewidocznych) - wczesny etap,
- wzrost klasterów (w natężeniu światła rozproszonego obserwuje się szerokie maksimum z nałożonymi oscylacjami o wyższej częstotliwości) - średni etap,
- stabilizacja klasterów (osiągnięcie równowagowej gęstości i równowagowego promienia klastera; stabilizacja natężenia światła rozproszonego - późny (końcowy) etap.

5.1. Powstawanie i wzrost klasterów

5.1.1. Klaster w „ciemności”

Proces powstawania klasterów zależy od natężenia światła w sposób progowy, (zobacz: rysunek 5.2). W zależności od warunków termodynamicznych, położenie progu (obserwowanego na osi wiązki indukującej) zmienia się nieco wokół 70 mW całkowitej mocy wiązki niebieskiej (zobacz: równanie 4.8). Dla 70 mW całkowitej mocy w wiązce maksymalna gęstość mocy (skutkiem gaussowskiego rozkładu gęstości mocy) wynosi 33.9 mW/mm^2 w centrum wiązki. Tak więc, dla (najczęściej stosowanej) 300 mW-owej całkowitej mocy wiązki niebieskiej, gęstość mocy spada poniżej 33.9 mW/mm^2 na odległości 0.98 mm od osi wiązki (zobacz: rysunek 2.2). Poza tą odległością klaster nie mogą być wytworzone przy takiej mocy wiązki niebieskiej. Wbrew temu, obserwowaliśmy rozproszone światło pochodzące od czerwonej wiązki sondującej odsuniętej do 4 mm od osi komórki (rysunek 5.1). Oznacza to, że klaster może również istnieć w obszarach oświetlonych poniżej progowej wartości natężenia (obszary „ciemne”).

Powstaje w związku z tym pytanie, czy klaster rodzą się tylko w obszarach dostatecznie jasno oświetlonych a później dyfundują do obszarów „ciemnych”, czy też rodzą się w każdym miejscu komórki skutkiem dyfuzji pary atomowej (zobacz: równanie 4.30) prowadzącej do powstania w tym miejscu przesylenia (dyfuzja przesylenia).

Odpowiedź na to pytanie wymaga uprzedniego zbadania procesu powstawania klasterów oraz ich szybkości wzrostu. Rozważania te powinny także pomóc w zrozumieniu progowości zjawiska.

5.1.2. Szybkość wzrostu klasterów

Badając zmiany natężenia światła rozproszonego przez klaster można, w oparciu o matematyczny model rozpraszania światła, wnioskować o szybkości wzrostu klasterów. Rozpraszanie światła na metalowej kuli opisuje w sposób najpełniejszy teoria Mie’go [44]. Do opisu rozpraszania w prezentowanym doświadczeniu używam jednak dla prostoty modelu Rayleigh’a-Gansa [49] rozszerzonego poza zakres zwykłej stosowalności w kierunku dużych promieni. Ze względu na silne zaburzenie obrazu rozpraszania światła przez sygnalizowane w rozdziale 3 procesy model ten wydaje się być wystarczającym do wstępnego opisu obserwowanych w doświadczeniu zjawisk.

Natężenie światła rozproszonego pod kątem prostym przez pojedynczą kulę metalową, wyprowadzone z modelu Rayleigh’a-Gansa, może być w przybliżeniu (asymptotycznym) wyrażone jako proporcjonalne do kwadratu promienia kuli r_k^2 (pola powierzchni kuli) z właściwym przekrojem czynnym: $r_k^2 \cos^2(\sqrt{2}kr_k)$, gdzie k jest liczbą falową padającej fali świetlnej [49, 47]. Natężenie I^{scatt} światła rozproszonego przez zbiór klasterów o dowolnych promieniach, w chwili t i dla odległości r_f wiązki sondującej od wiązki indukującej (przy zaniedbaniu rozkładu gęstości mocy w wiązce sondującej), można z kolei wyrazić, przy zaniedbaniu przesłaniania i wtórnych rozproseń, jako

natężenie od pojedynczego klastrera scałkowane z rozkładem koncentracji klastrerów $n_k(r_f, r_k, t) dr_k$:

$$I^{scatt}(r_f, t) \propto I_0 \int_0^{\infty} n_k(r_f, r_k, t) r_k^2 \cdot \cos^2(\sqrt{2}kr_k) dr_k \quad (5.1)$$

gdzie I_0 jest stałym natężeniem światła padającego (mierzonym w eksperymencie).

Ponieważ natężenie światła rozproszonego wykazuje regularne oscylacje w funkcji czasu (zobacz rysunek 5.2, oczekuję, że wzór 5.1 można zapisać w postaci przekształcenia całkowego, a co za tym idzie, znaleźć $n_k r_k^2$. W celu zrealizowania tego zamierzenia należy wykonać następujące operacje:

- Założyć (zgodnie z sugestią płynącą z rozważań modelowych w rozdziale 4.1.1), że klasterosy rosną liniowo w czasie oraz, że wszystkie powstają w chwili $t = 0$. Można wtedy przyporządkować każdemu klastrerowi o promieniu r_k (w chwili t) określoną szybkość wzrostu v_k i wykonać podstawienia

$$r_k = v_k t \quad (5.2)$$

Rozkład promieni klastrerów będzie w związku z tym następstwem istnienia rozkładu szybkości wzrostu $f(r_f, v_k)$.

- Korzystając z tożsamości trygonometrycznej zapisać wzór 5.1 w postaci

$$I^{scatt}(r_f, t) \propto I^{env}(r_f, t) + I^{osc}(r_f, t)$$

gdzie

$$I^{env}(r_f, t) = \frac{1}{2} I_0 \int_0^{\infty} n_k(r_f, r_k, t) r_k^2 dr_k \quad (5.3)$$

$$I^{osc}(r_f, t) = \frac{1}{2} I_0 \int_0^{\infty} n_k(r_f, r_k, t) r_k^2 \cdot \cos(2\sqrt{2}kr_k) dr_k \quad (5.4)$$

Można przy tym zidentyfikować $I^{env}(r_f, t)$ z obwiednią sygnału eksperymentalnego (linia przerywana na rysunku 5.1, podczas gdy $I^{osc}(r_f, t)$ odpowiada części oscylującej tegoż sygnału.

- Można także oczekiwać, że koncentracja klastrerów $n_k(r_f, v_k, t)$ podlega w ogólności faktoryzacji na zależną od czasu gęstość klastrerów $n_k(r_f, t)$ oraz funkcję rozkładu szybkości wzrostu $f(r_f, v_k)$:

$$n_k(r_f, v_k, t) = f(r_f, v_k) \cdot n_k(r_f, t) \quad (5.5)$$

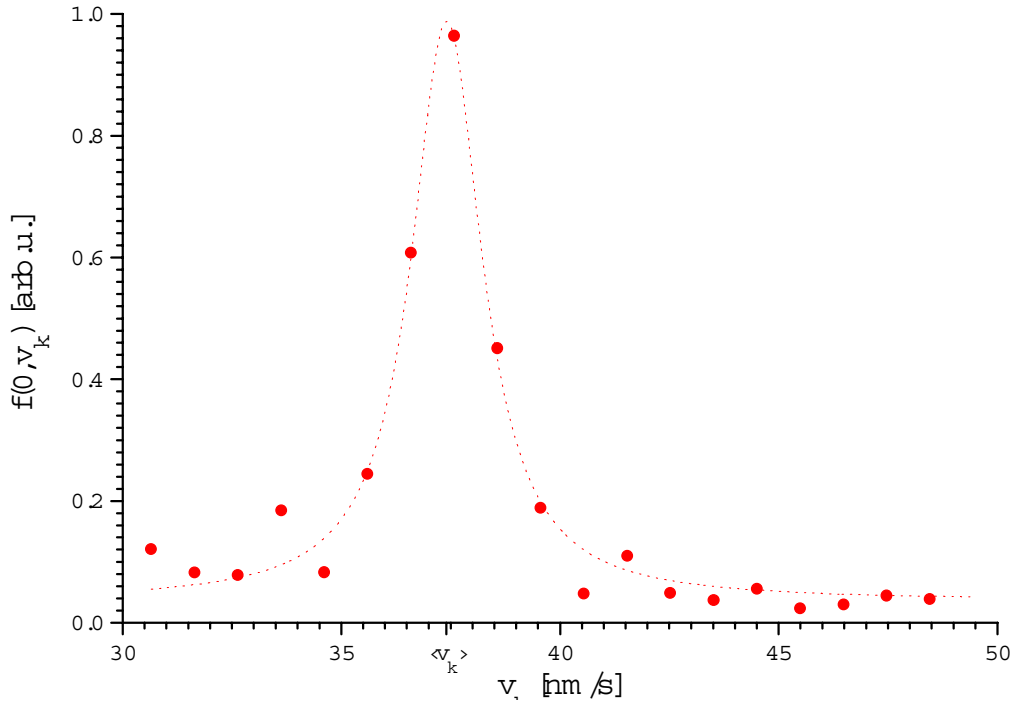
co umożliwi uzyskanie (ze wzoru 5.3) czasowej zależności koncentracji klastrów wyrażonej przez wielkości mierzone w doświadczeniu:

$$n_k(r_f, t) \propto \frac{I^{env}(r_f, t)}{I_0 t^3 \langle v_k^2(r_f) \rangle} \quad (5.6)$$

gdzie $\langle v_k^2(r_f) \rangle = \int_0^\infty v_k^2 \cdot f(r_f, v_k) dv_k$. Wielkość $\langle v_k(r_f) \rangle$ można interpretować (dla spodziewanego symetrycznego rozkładu) jako średnią prędkość wzrostu klastrów, z którą z kolei wiąże się średni okres oscylacji

$$\langle T \rangle = \frac{2\pi}{\sqrt{2}k \langle v_k(r_f) \rangle}. \quad (5.7)$$

Łatwo można pokazać, iż średniowanie $I^{scatt}(r_f, t)$ po tym okresie przy założeniu, że $n_k(r_f, t) t^2$ zmienia się dużo wolniej niż $\cos^2(\sqrt{2}k v_k t)$, prowadzi do wyrażenia 5.3. Średni okres oscylacji $\langle T \rangle$ (przybliżony) można, wobec tego, odczytywać bezpośrednio z obserwowanego przebiegu natężenia światła rozproszonego.



Rysunek 5.3: Rozkład $f(0, v_k)$ szybkości wzrostu klastrów. Punkty reprezentują wyniki przetworzenia danych doświadczalnych prezentowanych na rysunku 5.1 krzywą Lorentza o szerokości połówkowej 1.9 nm/s i maksimum dla $\langle v_k(0) \rangle = 37$ nm/s.

- Podstawiając koncentrację klasterów we wzorze 5.4 wyrażeniem 5.6 można przedstawić oscylującą część natężenia światła rozproszonego $I^{osc}(r_f, t)$ w postaci transformaty Fouriera $n_k(r_f, v_k) v_k^2$:

$$I^{osc}(r_f, t) = \frac{2I^{env}(r_f, t)}{\langle v_k^2(r_f) \rangle} \int_0^\infty f(r_f, v_k) \cdot v_k^2 \cdot \cos(2\sqrt{2}k v_k t) dv_k \quad (5.8)$$

Odwrotna transformata Fouriera wyrażenia $I^{osc}(r_f, t)/I^{env}(r_f, t)$ prowadzi do rozkładu $f(r_f, v_k) v_k^2$. Wynikający z niego rozkład koncentracji $f(r_f, v_k)$ klasterów rosnących z szybkością v_k , dla danych z rysunku 5.1, jest prezentowany na rysunku 5.3. Do rozkładu tego można dopasować krzywą typu lorentzowskiego o szerokości 1.9 nm/s i maksimum dla $\langle v_k(0) \rangle = 37.4$ nm/s.

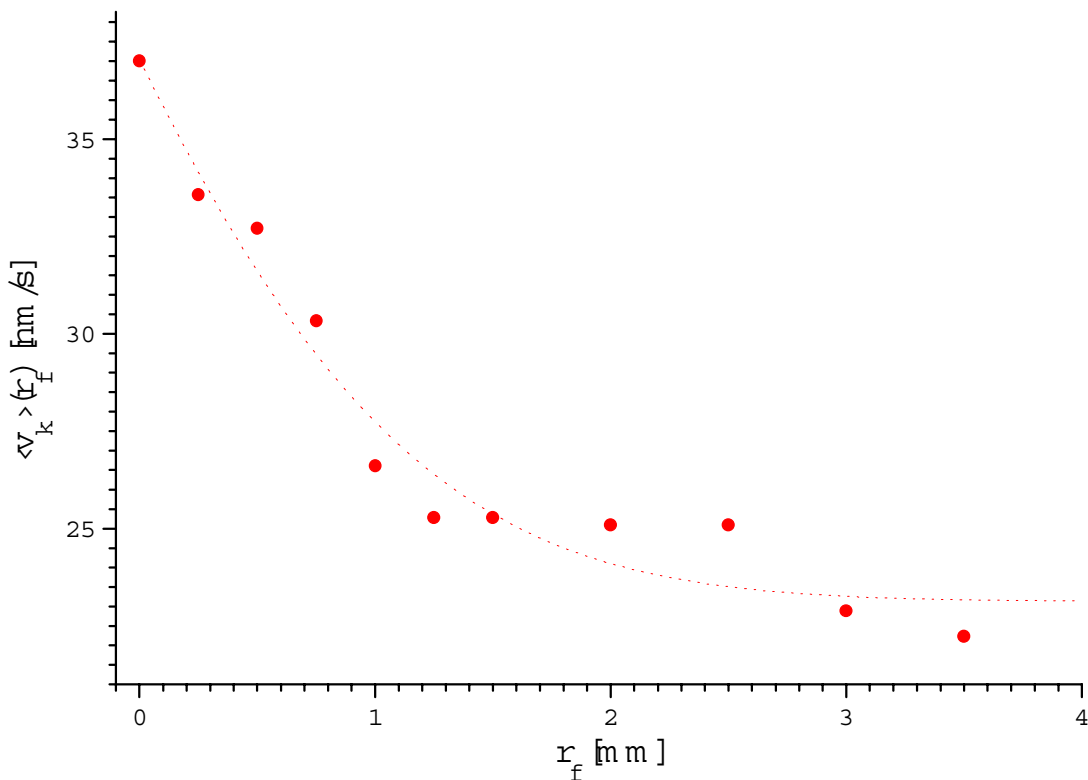
W ten sposób znajduję średnią prędkość wzrostu klasterów z większą dokładnością niż ze średniego okresu oscylacji odczytanego bezpośrednio z wykresu. Zakładając stabilizację klasterów po ostatnim widzialnym maksimum (w warunkach termodynamicznych z rysunku 5.1, na osi komórki - około 24 s) znajdujemy, poprzez wykonanie prostego iloczynu, średni promień stabilnego klastera na poziomie 0.9 μm .

Stosując wzór 5.8 do danych doświadczalnych prezentowanych na rysunku 5.1 można znaleźć średnią szybkość wzrostu klasterów $\langle v_k(r_f) \rangle$ odpowiadającą różnym odległościom od osi komórki r_f . Przestrzenny rozkład $\langle v_k(r_f) \rangle$ okazuje się być gaussowski (rysunek 5.4), co pozostaje w zgodzie z teoretycznie wyprowadzonym wzorem 4.21 (zobacz też Dodatek B.3). Rozkład ten decyduje o rozrzucie wielkości klasterów obserwowanych w całej komórce jednocześnie.

5.1.3. Dyfuzja pary atomowej i klasterów

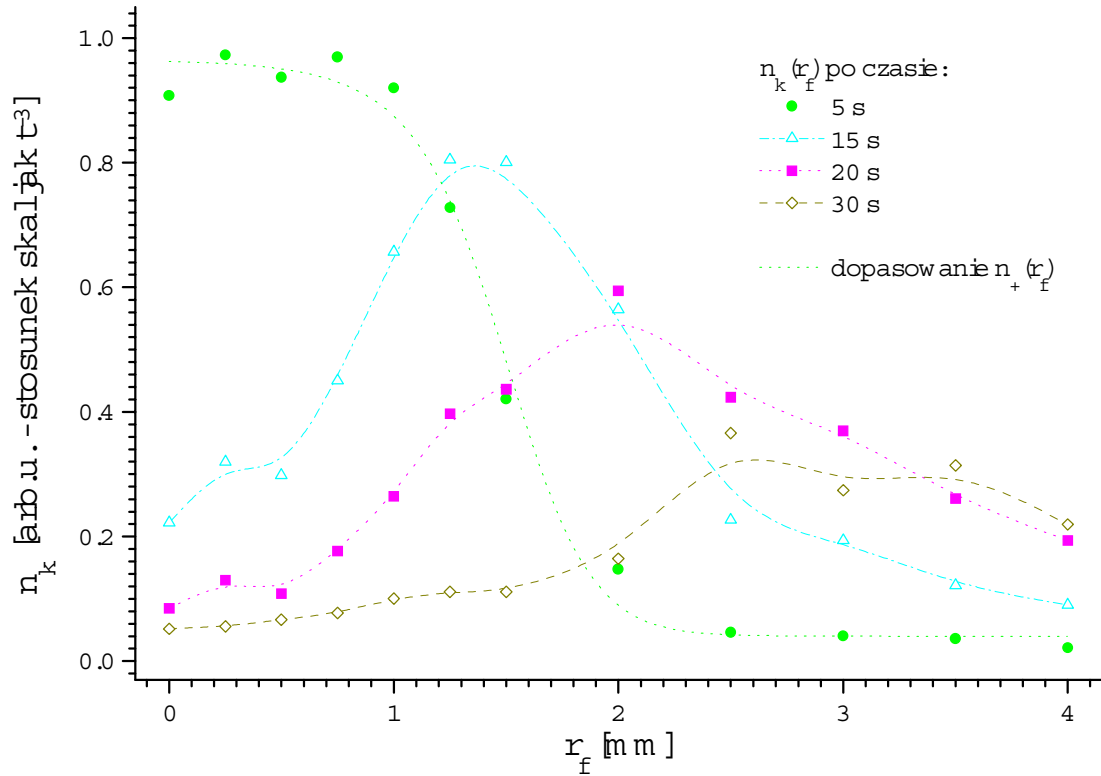
Badanie ewolucji $n_k(r_f, t)$ powinno dać pewien wgląd w problem dyfuzji klasterów oraz, pośrednio, par sodu. Zastosowanie wzoru 5.6 do danych doświadczalnych prezentowanych na rysunku 5.1 dla $t = 5, 15, 20, 30$ s umożliwi prześledzenie czasowej zależności koncentracji klasterów $n_k(r_f, t)$ (rysunek 5.5). Iloczyn $f(r_f, v_k) \cdot n_k(r_f, t)$ (po dokonaniu podstawienia 5.2) opisuje kompletną ewolucję rozkładu rozmiarów klasterów $n_k(r_f, r_k, t)$, która jest prezentowana na rysunku 5.6 (porównaj też Dodatek B.4.3). Rozkład ten jest względnie wąski co potwierdza słuszność upraszczającego założenia o nieskończonej wąkości rozkładu przyjętego w rozważaniach teoretycznych (porównaj rozdział 4.4).

Warto zauważyć, że przestrzenny rozkład koncentracji klasterów $n_k(r_f, t)$ na wczesnym etapie ewolucji naśladuje rozkład koncentracji jonów Na_2^+ (opisany wzorem 4.48). Istnienie jonów jest konieczne, ale nie wystarczające, do zapoczątkowania kondensacji - wymagana jest jeszcze odpowiednia wielkość przesylenia. Zatem, ponieważ koncentracja powstających klasterów jest w jakiś sposób zdefiniowana przez koncentrację jonów, wnioskować można, że klustery powstają na jonach także w obszarach „ciemnych” i rosną dzięki przesyleniu pary atomowej, która wdyfundowuje w obszary „ciemne”.



Rysunek 5.4: Średnia szybkość wzrostu klasterów w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej. Punkty reprezentują rezultaty przetworzenia danych doświadczalnych prezentowanych na rysunku 5.1, natomiast linia ciągła jest dopasowaną krzywą Gaussa o szerokości połówkowej 3 mm.

Można także łatwo zauważyć na rysunku 5.1, że maksimum I_{env} przesuwa się wraz ze wzrostem r_f w kierunku dłuższych czasów oraz większych promieni (zobacz także rysunek 5.5 oraz Dodatki B.4.5 i B.4.1). Na rysunku 5.7 prezentowane są w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej: średni promień klastera $\langle r_k(r_f, t_{max}) \rangle$ znaleziony dla chwili $t = t_{max}$, w której $n_k(r_f, t)$ osiąga maksimum, jak również t_{max} . Średni promień klastera wyliczony jest ze wzoru 5.2. Powstawanie maksimum koncentracji klasterów $n_k(r_f, t)$ w funkcji czasu poza osią wiązki indukującej oraz jego przesuwanie się z r_f oznacza formowanie się fali gęstości klasterów i jej propagację. Klaster także rosną dyfundując od osi wiązki - średni promień klastera dla maksymalnej koncentracji klasterów rośnie wraz z r_f .



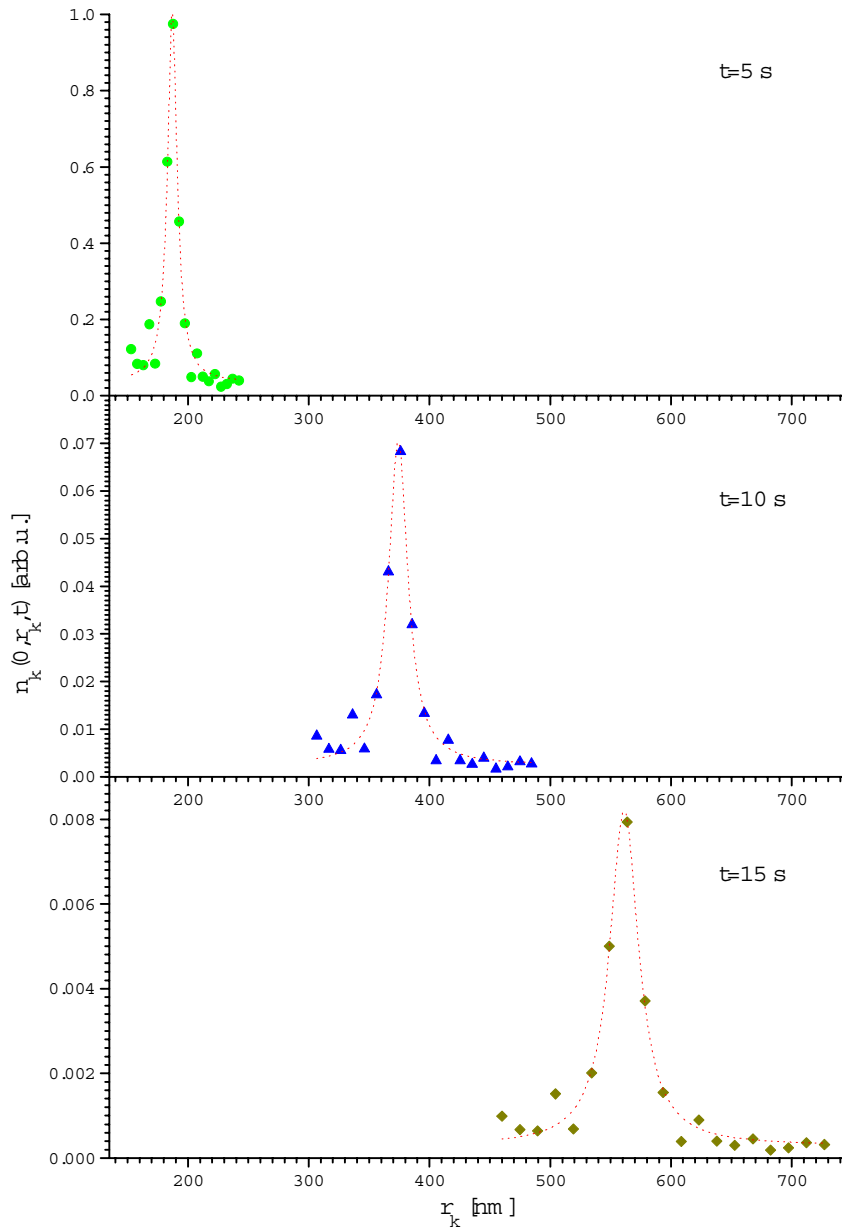
Rysunek 5.5: Kropkowana linia reprezentuje znormalizowaną koncentrację $n_+(0.3, r_f)$ jonów Na_2^+ dla $P_{las} = 0.3$ W oraz $\gamma/p_+ = 0.0017$.

5.2. Końcowa faza ewolucji

Ustalenie się średniego promienia i koncentracji klastrów jest w czasie omawianych eksperymentów obserwowane jako ustalenie się natężenia światła rozpraszanego przez klaster dla czasów $t > t_{evol} \simeq 25$ s.

5.2.1. Zależność przestrzenna

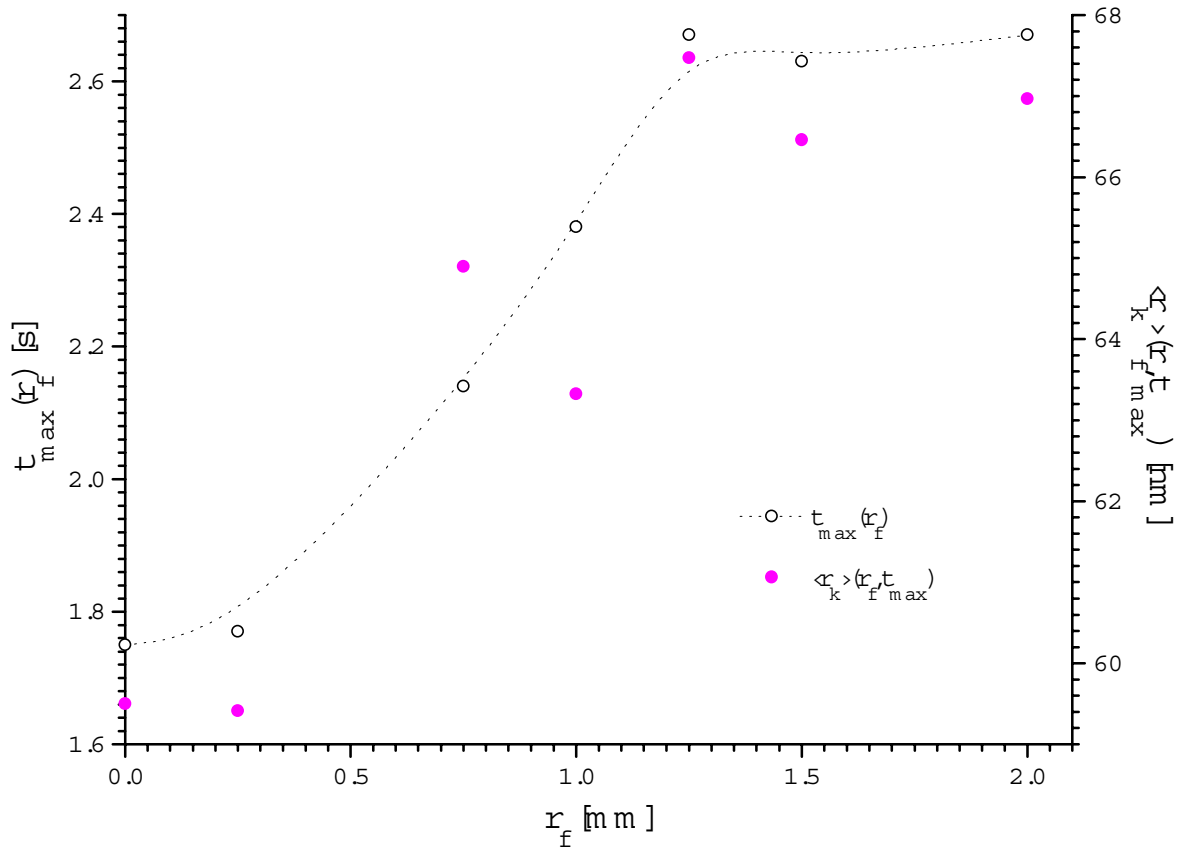
Ponieważ niezależnie od wielkości odsunięcia r_f wiązki sondującej od wiązki indukującej obserwuje się jednakową ilość oscylacji (rysunki 5.1), nasuwa się wniosek, że rozkład przestrzenny końcowego średniego promienia klastrów jest jednorodny. Pozostaje to w zgodzie z wnioskami ze wzoru 4.24 wyciągniętymi w rozdziale 4.1.2 (zobacz Dodatek B.5.1). W związku z tym, zgodnie ze wzorem 5.1, spodziewać się można, że przestrzenny rozkład końcowego natężenia światła rozproszonego $I_{scatt}(r_f, t > t_{evol})$ dziedziczy właściwości rozkładu $n_k(r_f)$. Warto przy tym zwrócić uwagę na fakt, iż jest tak niezależnie od użytego modelu rozpraszania. Badając rozkład $I_{scatt}(r_f, t > t_{evol})$ poznaje się zatem bezpośrednio rozkład $n_k(r_f)$. Jego kształt pozostaje w zgodzie z



Rysunek 5.6: Ewolucja rozkładu rozmiarów klasterów $n_k(0, r_k, t)$ wyznaczona na podstawie danych prezentowanych na rysunkach 5.3 i 5.5.

teoretycznym przewidywaniem (wzór 4.54 oraz Dodatek B.5.2).

Końcowe przestrzenne rozkłady koncentracji klasterów nie mogą być, oczywiście, w prosty sposób otrzymane poprzez ekstrapolację odpowiednich rozkładów z etapu wzrostu (porównaj rysunki 5.5 i 5.8), ponieważ założenie o liniowym w czasie wzroście

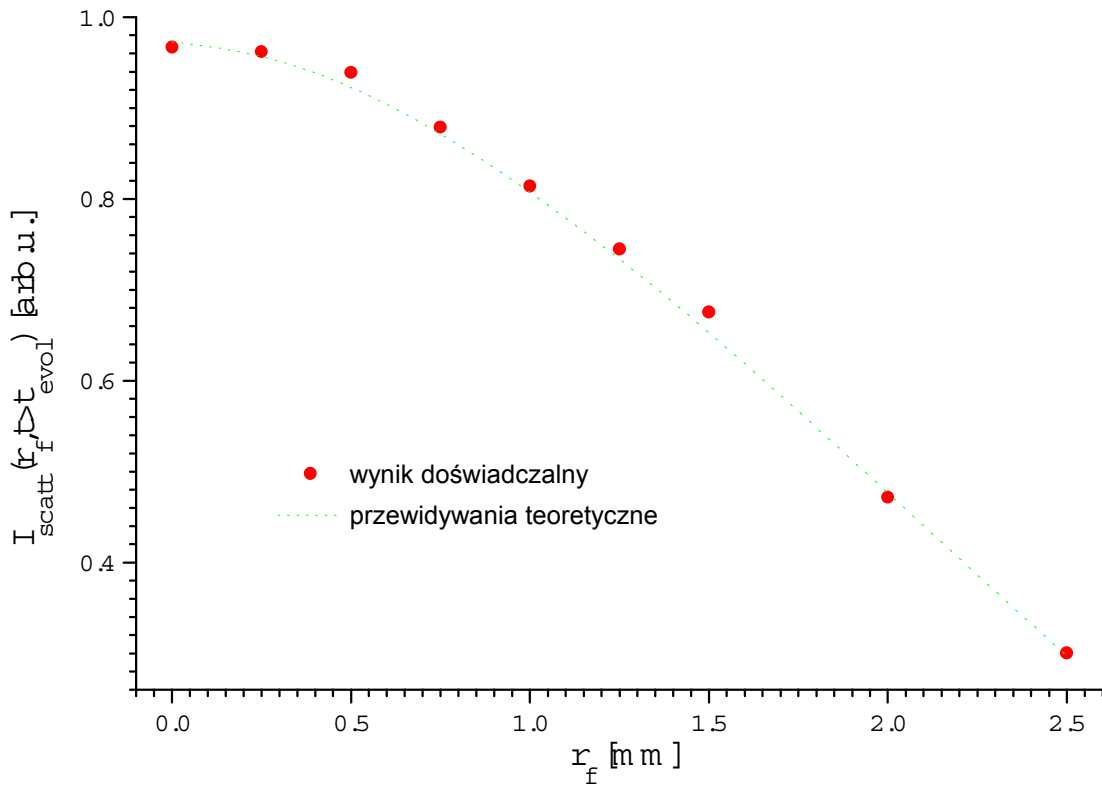


Rysunek 5.7: Położenie w czasie t_{\max} maksimum $n_k(r_f, t)$ w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej - puste kółka wraz z linią przewodnią. Średni promień klastra $\langle r_k(r_f, t_{\max}) \rangle$ w chwili $t = t_{\max}$ - wypełnione kółka.

promienia załamuje się na etapie stabilizacji. Niemniej, te same procesy transportu rządzą obydwoma etapami ewolucji i z tego powodu obserwuje się podobne rozkłady $n_k(r_f)$ na obydwu etapach, co dobrze ilustruje porównanie rysunków 5.5 i 5.9.

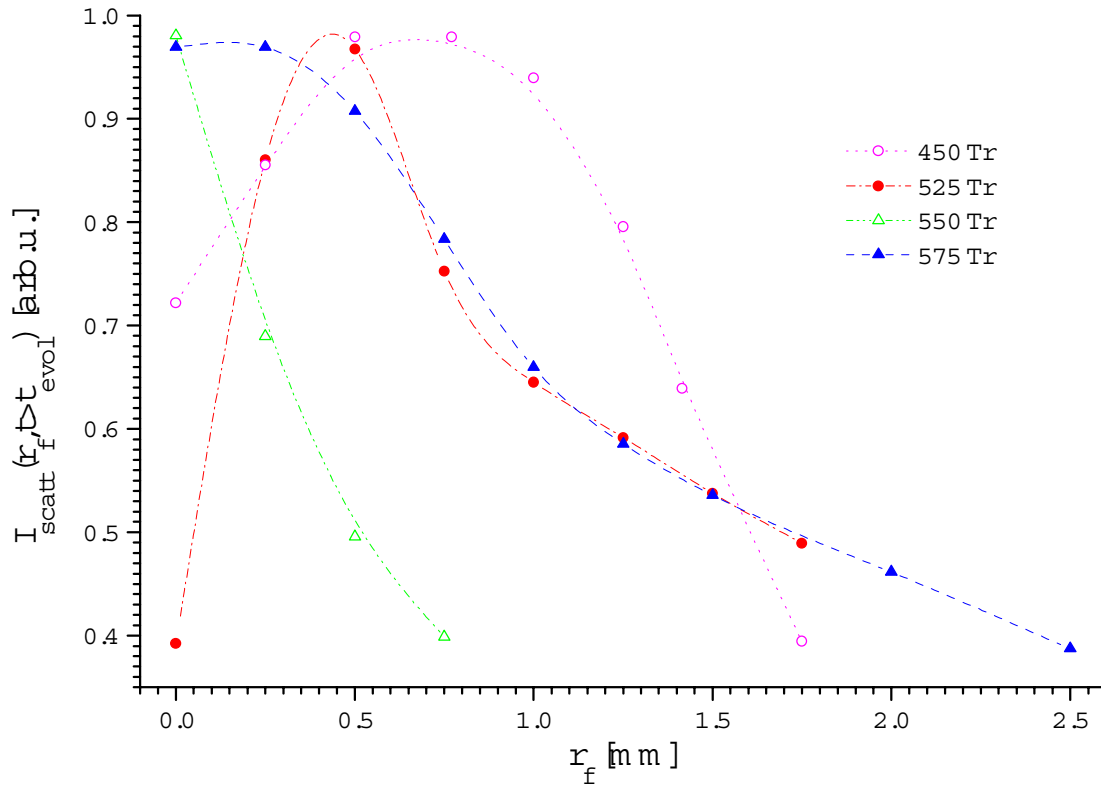
5.2.2. Zależność od mocy lasera indukującego

Na mocy analizy wzoru 4.24 przeprowadzonej w rozdziale 4.1.2 można spodziewać się niewielkich zmian końcowego promienia klastra $r_{k_{fin}}(P_{las})$ w funkcji mocy P_{las} (zobacz Dodatek B.5.1), w stosunku do zmian końcowej koncentracji $n_k(P_{las})$. Wydaje się to również pozostawać w zgodzie z obserwacjami ilości oscylacji przebiegów doświadczalnych (rysunek 5.2). Wobec tego, zgodnie ze wzorem 5.1, spodziewać się można, że zależność końcowego natężenia światła rozproszonego $I_{scatt}(P_{las}, t > t_{evol})$ (rysunek 5.10) dziedziczy właściwości zależności $n_{k_{fin}}(P_{las})$. Z kolei końcowa koncentracja klastrów $n_{k_{fin}}(P_{las})$,



Rysunek 5.8: Końcowy poziom czerwonego światła rozproszonego w funkcji odsunięcia od osi komórki (wraz z symulacją opartą o model) dla $T_f = 760$ K.

na mocy analizy wzoru 4.61 przeprowadzonej w rozdziale 4.4.3, dziedziczy w pewnej mierze zależność koncentracji jonów $n_+(P_{las})$ od mocy lasera opisaną wzorem 4.48. Symulację takiej zależności dla wybranych warunków termodynamicznych przedstawiam także na rysunku 5.10 (porównaj Dodatek B.5.2).



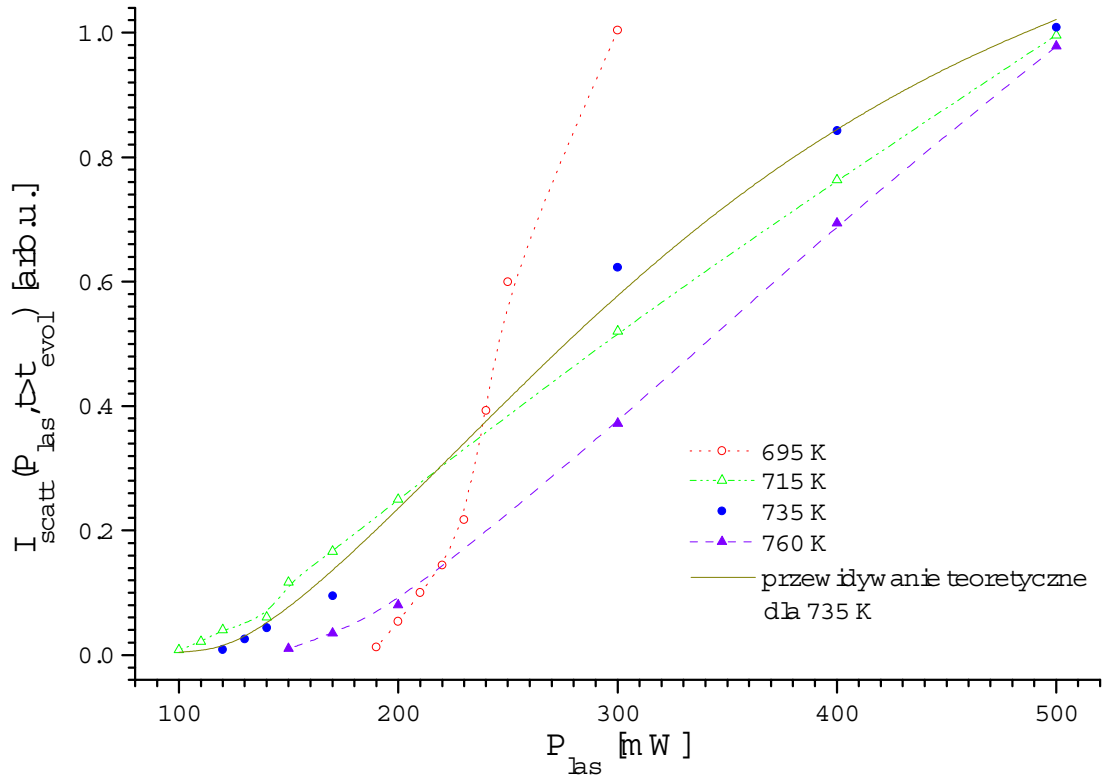
Rysunek 5.9: Końcowy poziom natężenia $I_{scatt}(r_f, t > t_{evol})$ rozproszonego światła czerwonego w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej dla różnych ciśnień helu p_{He} .

6. Wnioski

Przestrzenny rozkład koncentracji jonów Na_2^+ wraz z dyfuzją atomowej pary sodu są odpowiedzialne za przestrzenny rozkład koncentracji klasterów na wczesnym etapie ewolucji. Dyfuzja klasterów okazała się być odpowiedzialną za istnienie maksimum koncentracji klasterów leżącego poza osią komórki na późniejszych etapach ewolucji.

Ewolucję klasterów, a w szczególności jej zależność od odległości od osi komórki oraz od mocy wiązki indukującej można w sposób (jak dotąd) jakościowy symulować w oparciu o rozważania modelowe.

W przedziale czasu, gdy widoczne są oscylacje natężenia światła rozproszonego, przestrzenny rozkład średniej szybkości wzrostu klasterów $\langle v_k(r_f) \rangle$ (wyznaczony w oparciu o model rozpraszania Rayleigha-Gansa) jest gaussowski i przyjmuje wartość 37 nm/s na osi komórki. Rozrzut (lokalnej) prędkości wzrostu $n_k(v_k)$ wykazuje rozkład



Rysunek 5.10: Zależność końcowego poziomu natężenia $I_{scatt}(P_{las}, t > t_{evol})$ rozpraszane go światła czerwonego od mocy wiązki indukującej dla różnych temperatur T_f .

lorenzowski o szerokości 1.9 nm/s na osi komórki.

Przestrzenny rozkład końcowego stabilnego promienia klastra $r_{k_{fin}}(r_f)$ okazał się być prawie stały, a przestrzenny rozkład końcowego natężenia światła rozproszonego $I_{scatt}(r_f, t > t_{evol})$ odzwierciedla końcowy rozkład przestrzenny koncentracji klastrów $n_{k_{fin}}(r_f)$. Podobnie, zależność końcowego stabilnego promienia klastra od mocy wiązki indukującej $r_{k_{fin}}(P_{las})$ jest słaba, a zależność końcowego natężenia światła rozproszonego od mocy wiązki indukującej $I_{scatt}(P_{las}, t > t_{evol})$ naśladuje analogiczną zależność koncentracji jonów $Na_2^+ n_+(P_{las})$.

Dodatki

A. Rozwiązywanie równania dyfuzji pary atomowej

Przy rozwiązywaniu równań transportu używałem z niewielkimi modyfikacjami praktycznie jednej procedury. Przedstawię ją teraz, jako schemat do kopiowania, prezentując szczegółowo rozwiązanie zagadnienia dyfuzji pary atomowej.

A.1. Zagadnienie

składające się z niejednorodnego równania typu dyfuzji z niejednorodnymi warunkami brzegowo-początkowymi:

$$D_a \left(\frac{1}{r_f} \frac{\partial}{\partial r_f} \rho_a + \frac{\partial^2}{\partial r_f^2} \rho_a \right) - \frac{\partial \rho_a}{\partial t} =$$

$$= 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k D_a (\rho_a - \rho_{a_r}(r_k, T_k)) n_k(r_k, t) dr_k - C_8(P_{las}) \rho_d \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_a(0, t) < \infty \quad (\text{A.2})$$

$$\rho_a(r_{fs}, t) = \rho_{a_{sat}} \quad (\text{A.3})$$

$$\rho_a(r_f, 0) = \rho_{a_{sat}} \quad (\text{A.4})$$

rozwiązę zmodyfikowaną metodą Fouriera.

A.2. W pierwszym kroku

wykorzystam fakt, że niejednorodność zarówno warunku początkowego jak i brzegowego jest taka sama i dokonam podstawienia:

$$\xi_a(r_f, t) = \rho_a(r_f, t) - \rho_{a_{sat}} \quad (\text{A.5})$$

dzięki któremu uzyskam niejednorodne równanie z jednorodnymi warunkami brzegowo-początkowymi:

$$\frac{1}{r_f} \frac{\partial}{\partial r_f} \xi_a + \frac{\partial^2}{\partial r_f^2} \xi_a - \frac{1}{D_a} \frac{\partial \xi_a}{\partial t} - 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_k, t) \xi_a dr_k =$$

$$= -4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_k, t) (\rho_{a_r}(r_k, T_k) - \rho_a) dr_k - \frac{C_8(P_{las})}{D_a} \rho_d \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$\rho_a(0, t) < \infty \quad (\text{A.7})$$

$$\xi_a(r_{fs}, t) = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\xi_a(r_f, 0) = 0 \quad (\text{A.9})$$

A.3. W drugim kroku

rozwiązuję równanie jednorodne uzyskane z A.6 przy założeniu wolnozmienności wyrazu $r_k n_k$ (założenie omówione w rozdziale 4.2):

$$\frac{1}{r_f} \frac{\partial}{\partial r_f} \xi_a + \frac{\partial^2}{\partial r_f^2} \xi_a - \frac{1}{D_a} \frac{\partial \xi_a}{\partial t} - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) \xi_a dr_k = 0 \quad (\text{A.10})$$

Stosuję kluczowy chwyt, konieczny do użycia metody Fouriera, czyli faktoryzację gęstości względnej ξ_a :

$$\xi_a(r_f, t) = P(r_f) \cdot T(t) \quad (\text{A.11})$$

na część $T(t)$ zależną od czasu i część $P(r_f)$ zależną od zmiennych przestrzennych, w tym przypadku, dzięki symetrii cylindrycznej zagadnienia, tylko od jednej zmiennej r_f . Wstawiając wyrażenie A.11 do równania A.10 uzyskuję po wykonaniu odpowiednich pochodnych:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial r_f^2} T + \frac{1}{r_f} \frac{\partial P}{\partial r_f} T - \frac{1}{D_a} \frac{\partial T}{\partial t} P - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k P T = 0 \quad (\text{A.12})$$

Dzieląc A.12 obustronnie przez PT i grupując wyrazy otrzymuję:

$$\frac{\frac{d^2 P}{dr_f^2} + \frac{1}{r_f} \frac{dP}{dr_f} - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k}{P} = \frac{\frac{1}{D_a} \frac{dT}{dt}}{T} = \text{const} = -\lambda^2 \quad (\text{A.13})$$

czyli dwa - dzięki wolnozmienności $r_k n_k$ - niezależne równania różniczkowe zwyczajne. Najpierw rozwiążę równanie części przestrzennej:

$$\frac{d^2 P}{dr_f^2} + \frac{1}{r_f} \frac{dP}{dr_f} (\lambda^2 - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k) P = 0 \quad (\text{A.14})$$

do którego dołączam warunki brzegowe wyrażone w nowych zmiennych:

$$P(0) < \infty \quad (\text{A.15})$$

$$P(r_{fs}) = 0 \quad (\text{A.16})$$

Równanie A.14 jest - dzięki wolnozmienności $r_k n_k$ - równaniem Bessela zerowego rzędu, oczekuję zatem rozwiązań w postaci:

$$P(r_f) = AJ_0 \sqrt{\lambda^2 - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k} r_f + BY_0 \sqrt{\lambda^2 - 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k} r_f \quad (\text{A.17})$$

Ze względu na warunek A.15 i właściwości funkcji Y_0 , $B = 0$. Z kolei z warunku A.16 wynika, że $\sqrt{\lambda^2 - 4\pi r_k n_k r_{fs}} = \gamma_m^0$, czyli

$$\lambda^2 = \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}}\right)^2 + 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k \quad (\text{A.18})$$

Rozwiązania równania A.14 tworzą zatem ciąg postaci

$$\left\{ A_m J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \right\} \quad (\text{A.19})$$

przy czym A_m znajduje się z warunku ortogonalności:

$$\int_0^{r_{fs}} r_f J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) J_0 \left(\frac{\gamma_n^0}{r_{fs}} r_f \right) dr_f = \begin{cases} 0 & \text{dla } m \neq n \\ \frac{1}{2} r_{fs}^2 [J_1(\gamma_m^0)]^2 & \text{dla } m = n \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

W ten sposób można otrzymać ciąg funkcji ortonormalnych

$$\left\{ \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} J_1(\gamma_m^0)} J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \right\} \quad (\text{A.21})$$

Rozwiązanie równania jednorodnego A.10 trzeba więc również napisać w postaci:

$$\xi_a(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} T_m(t) \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} J_1(\gamma_m^0)} J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \quad (\text{A.22})$$

A.4. W trzecim kroku

rozwijam niejednorodność równania A.6 w bazie A.21:

$$\begin{aligned} -4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) (\rho_{a_r}(r_k, T_k) - \rho_a) dr_k - \frac{C_8(P_{las})}{D_a} \rho_d \exp\left(-\frac{r_f^2}{r_0^2}\right) = \\ = \sum_{m=1}^{\infty} f_m(t) \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} J_1(\gamma_m^0)} J_0 \left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f \right) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

oraz różniczkuję odpowiednio równanie A.22 i wstawiam wraz z rozwinięciem A.23 do równania A.6. Redukując wyrazy podobne i korzystając z warunku ortogonalności A.20 otrzymuję po pogrupowaniu wyrazów równanie różniczkowe zwyczajne na część zależną od czasu:

$$\frac{1}{D_a} T'_m(t) + \left[\left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} \right)^2 + 4\pi \int_{r_{k_0}}^{r_{k_{fin}}} r_k n_k(r_k, t) dr_k \right] T_m(t) = -f_m(t) \quad (\text{A.24})$$

do którego należy dołączyć warunek początkowy w nowych zmiennych:

$$T_m(0) = 0 \quad (\text{A.25})$$

przy czym warto zwrócić uwagę na to, że f_m zależy od czasu tylko poprzez wolnozmienny wyraz $r_k n_k$:

$$f_m(t) = - \int_0^{r_{fs}} \left\{ 4\pi \int_{r_{k0}}^{r_{kfin}} r_k n_k(r_f, r_k, t) [\rho_{ar}(r_k, T_k) - \rho_{a_{sat}}] dr_k + \frac{C_8(P_{las}) \rho_d}{D_a \exp\left(\frac{r_f^2}{r_0^2}\right)} \right\} \cdot A_m r_f J_0\left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f\right) dr_f \quad (\text{A.26})$$

Równanie jednorodne powstałe z A.24 rozwiązuję natychmiast metodą zmiennych rozdzielonych i uzmienniania stałej:

$$T_m(t) = C(t) \exp(-C_{3m} D_a t) \quad (\text{A.27})$$

gdzie $C(t)$ mogę znaleźć typową metodą korzystając przy całkowaniu z faktu wolnozmienności $f_m(t)$:

$$C(t) = -f_m(t) \frac{1}{C_{3m} D_a} \exp(C_{3m} D_a t) + C_4 \quad (\text{A.28})$$

Stałą C_4 łatwo znajduję z warunku początkowego A.25: $C_4 = \frac{f_m(t)}{C_{3m}}$ i otrzymuję ostatecznie:

$$T_m(t) = \frac{f_m(t)}{C_{3m}} [\exp(-C_{3m} D_a t) - 1] \quad (\text{A.29})$$

A.5. Rozwiązanie

Łączę rozwiązania A.22 i A.29 zgodnie z A.11 i przywracam pierwotne zmienne. Otrzymuję w rezultacie rozwiązanie zagadnienia:

$$\rho_a(r_f, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{f_m(t)}{C_{3m}} [\exp(-C_{3m} D_a t) - 1] A_m J_0\left(\frac{\gamma_m^0}{r_{fs}} r_f\right) + \rho_{a_{sat}} \quad (\text{A.30})$$

B. Symulacje

B.1. Stałe i definicje

długość szeregu Fouriera-Bessela: $m := 0..5$ **krok całkowania:** $\delta s := .0015$ **zera funkcji Bessela J0:**

stałe uniwersalne: stała Boltzman'a [J/K]: $k := 1.38 \cdot 10^{-23}$ liczba Avogadra [1/mol]: $N_A := 6.022045 \cdot 10^{23}$ $\gamma_{0m} :=$

stała gazowa [J/(molK)]: $R_g := 8.3144$ **promień Bohra [m]:** $a_0 := 5.29 \cdot 10^{-11}$

stałe fizyczne: masa molowa Na [kg/mol]: $M := 23 \cdot 10^{-3}$ gęstość ciekłego Na [kg/m³]: $\rho_c := 950$

masa molowa He [kg/mol]: $M_{He} := 4 \cdot 10^{-3}$ energia kwantu 488nm [J]: $E_{488} := 4.1 \cdot 10^{-19}$

promienie: atomu Na, dimeru Na₂ oraz atomu He [m] $r_{Na} := 0.189 \cdot 10^{-9}$ $r_{Na2} := 0.268 \cdot 10^{-9}$ $r_{He} := a_0$

stałe empiryczne (stabilizowane): $A_{Na} := 10.86423$ $B_{Na} := 5619.406$ $C_{Na} := .00000345$ $D_{Na} := -1.04111$

$A_{Na2} := 5.33624$ $B_{Na2} := 6866.162$ $C_{Na2} := -.00106668$ $D_{Na2} := 1.23023$

stałe parametry układu: temperatura pieca [K]: $T_f := 760$ **promień rury komórki [m]:** $r_{fs} := .015$

ciśnienie helu [Pa]: $p_{He} := 500 \cdot 133.322$ **szerokość wiązki indukującej [m]:** $r_0 := .8106 \cdot 10^{-3}$

2.40482
5.52007
8.65372
11.79153
14.93091
18.07106
21.21163
24.35247
27.49347
30.63460

wielkości stałe w obszarze bieżących zastosowań: **parametr zderzenia atomu Na z jonem Na⁺:** $b_{col} := r_{Na}$

napięcie powierzchniowe ciekłego sodu w He [N/m]: $\gamma := .19$ **współczynnik przewodnictwa cieplnego He [J/(m·K)]:** $\lambda := .013$

dobierany empiryczniewspółczynnik absorpcji światła przez powierzchnię sodu: $a_{absmet} := .03$

przekrój czynny na absorpcję kwantu 488nm przez dimer (przybliżenie geometryczne) [m²] $d_{abs} := \pi \cdot r_{Na2}^2$

prawdopodobieństwo dysocjacji dimeru Na₂ po absorpcji kwantu 488nm: $p_d := 10^{-3}$

stałe dyfuzji pary atomowej i dimerowej [m²/s]:

$$D_a := \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R_g^3 \cdot T_f^3 \cdot (M_{He} + M)}{2 \cdot M_{He} \cdot M \cdot \pi}} \quad D_d := \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R_g^3 \cdot T_f^3 \cdot (M_{He} + 2 \cdot M)}{4 \cdot M_{He} \cdot M \cdot \pi}}$$

$$D_a = 5.48 \cdot 10^{-4} \quad D_d = 2.997 \cdot 10^{-4}$$

gęstość nasyconej pary [Nesmejanow] [kg/m³]:

atomowej: $\rho_{asat} := T_f^{D_{Na}-1} \cdot \exp\left[\frac{1}{\log(e)} \left(A_{Na} - \log\left(\frac{R_g}{M \cdot 133}\right) - \frac{B_{Na}}{T_f} + C_{Na} \cdot T_f \right)\right]$ $\rho_{asat} = 0.001$

dimerowej: $\rho_{dsat} := \left[T_f^{D_{Na2}-1} \cdot \exp\left[\frac{1}{\log(e)} \left(A_{Na2} - \log\left(\frac{R_g}{2 \cdot M \cdot 133}\right) - \frac{B_{Na2}}{T_f} + C_{Na2} \cdot T_f \right)\right] \right]$ $\rho_{dsat} = 1.05 \cdot 10^{-4}$

koncentracja atomów i dimerów w parze nasyconej [m⁻³]: $\rho_{asat} \frac{N_A}{M} = 3.772 \cdot 10^{22}$ $\rho_{dsat} \frac{N_A}{2 \cdot M} = 1.375 \cdot 10^{21}$

gęstość mocy w wiązce indukującej [W/m²]: $W_{las}(r_f, P_{las}) := \frac{P_{las} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^2\right]}{\pi \cdot r_0^2}$

współczynnik koalescencji atomów Na na jonach Na⁺: $\alpha_a := 10^{-12} \cdot \sqrt{8 \cdot \pi \cdot k \cdot T_f} \cdot 2 \cdot b_{col}^2 \cdot \sqrt{\frac{N_A}{M}}$

zmienne parametry układu: moc lasera [W]: $P_{las} := 0.01, .05 \dots 5$ **oddsunięcie od osi pieca [m]:** $r_f := 0, .0001 \dots .001$

zmienne i stałe pomocnicze: $C_0 := \frac{2 \cdot M \cdot \gamma}{R_g \cdot \rho_c}$ $C_1 := \frac{B_{Na}}{\log(e)} \cdot \frac{1}{T_f^2} + \frac{D_{Na}-1}{T_f}$ $C_2(r_f, P_{las}) := a_{absmet} \frac{W_{las}(r_f, P_{las})}{4}$

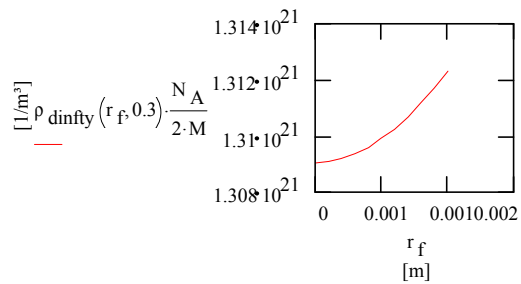
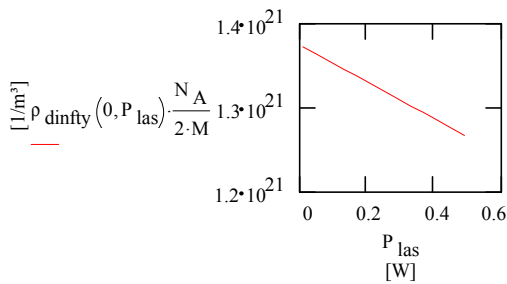
$A_m := \frac{\sqrt{2}}{r_{fs} \cdot J_1(\gamma_{0m})}$ $C_{3m} := 10^{12}$ $C_{5'} := \left(\frac{3 \cdot k \cdot T_f}{\rho_c}\right)^5$ $C_8(P_{las}) := \frac{P_{las} \cdot d_{abs} \cdot p_d}{\pi \cdot E_{488} \cdot r_0^2}$

B.2. Końcowe (stabilne) gęstości pary atomowej i dimerowej oraz koncentracja jonów w funkcji P_{las} i r_f .

B.2.1. Stabilny rozkład gęstości pary dimerowej w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki

$$\rho_{dinfly}(r_f, P_{las}) := \rho_{dsat} \cdot \sum_m \frac{C_8(P_{las}) \cdot (A_m)^2 \cdot \rho_{dsat} \cdot \int_0^{\frac{r_{fs}}{\delta s}} \left[s \cdot \delta s \cdot J_0 \left(\frac{\gamma_{0m}}{r_{fs}} \cdot s \cdot \delta s \right) \cdot \exp \left[- \left(\frac{s \cdot \delta s}{r_0} \right)^2 \right] \cdot \delta s \right]}{\left(\frac{\gamma_{0m}}{r_{fs}} \right)^2 \cdot D_d} \cdot J_0 \left(\frac{\gamma_{0m} \cdot r_f}{r_{fs}} \right)$$

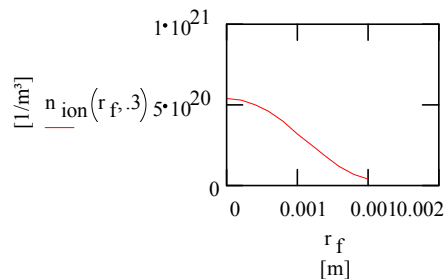
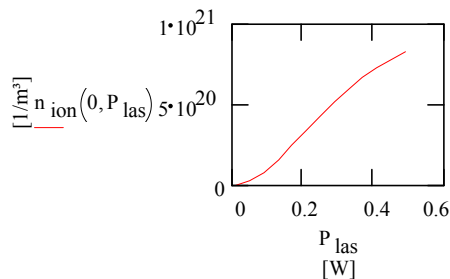
koncentracja dimerów w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki:



B.2.2. Koncentracja jonów w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki

(stała $C_{ion} = \gamma / \rho_+$ jest dobierana empirycznie)

$$C_{ion} := 3 \cdot 10^{10} \quad n_{ion}(r_f, P_{las}) := \frac{W_{las}(r_f, P_{las})^2 \cdot \frac{N_A}{2 \cdot M} \cdot \rho_{dinfly}(r_f, P_{las})}{C_{ion} + W_{las}(r_f, P_{las})^2}$$



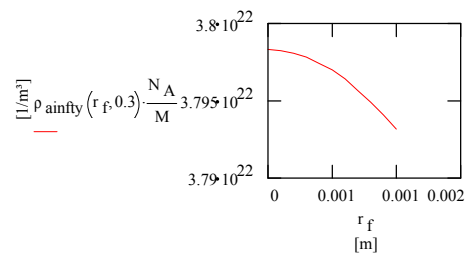
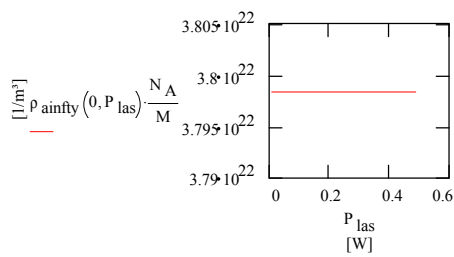
B.2.3. Końcowa gęstość par atomowych w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki

(stała C_{nr} jest dobierana empirycznie)

$$C_{nr} := 4 \cdot 10^5$$

$$\rho_{\text{ainfty}}(r_f, P_{\text{las}}) := \rho_{\text{asat}} + 4 \cdot \pi \cdot \sum_m \left[\frac{(A_m)^2 \cdot \sum_{s=0}^{\frac{r_{fs}}{\delta s}} \left[\left[C_{nr} + \frac{C_8(P_{\text{las}}) \cdot \rho_{\text{ainfty}}(10^{-3}, P_{\text{las}})}{D_a \cdot \exp\left(\frac{s \cdot \delta s}{r_0}\right)} \right] \cdot s \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{04} \cdot s \cdot \delta s}{r_{fs}}\right) \cdot \delta s^2 \right]}{C_{3m}} \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{0m}}{r_{fs}} \cdot r_f\right) \right]$$

koncentracja atomów w funkcji mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki:



przesycenie na osi komórki dla $P_{\text{las}}=0.3\text{W}$: $\frac{\rho_{\text{ainfty}}(0, 0.3)}{\rho_{\text{asat}}} = 1.007$

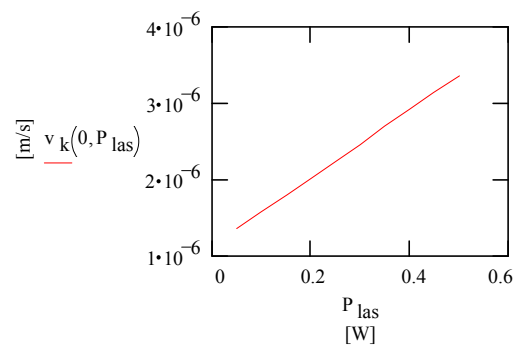
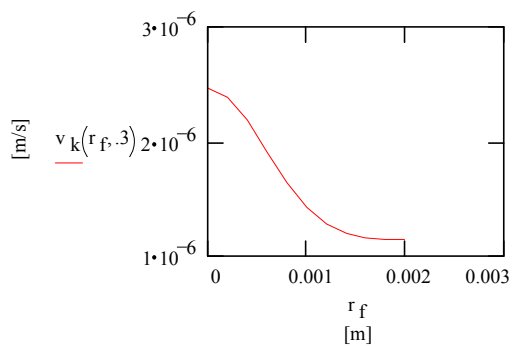
B.3. Zależność szybkości (liniowego) wzrostu promienia klastra r_k od mocy wiązki indukującej oraz odległości od osi komórki

czas liniowego wzrostu [s]: $t_{lin} := 20$

prędkość wzrostu:

$$v_k(r_f, P_{las}) := \left(10^{12} \cdot \frac{C_0}{T_f} + C_1 \cdot \frac{C_2(r_f, P_{las})}{\lambda} \right) \cdot \frac{D_a}{\rho_c} \cdot \rho_{asat}$$

zależność prędkości wzrostu v_k od r_f oraz od P_{las}



promień klastra po czasie t_{lin} :

$$r_{klin}(r_f, P_{las}) := r_{k0} + v_k(r_f, P_{las}) \cdot t_{lin}$$

B.4. Stabilizacja promienia i koncentracji klasterów

B.4.1. Stabilizacja promienia klastra w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej

($r_f = i \cdot 10^{-4}$)

chwila początkowa [s]: $t_0 := 5$

ilość kroków: $n := 0..40$

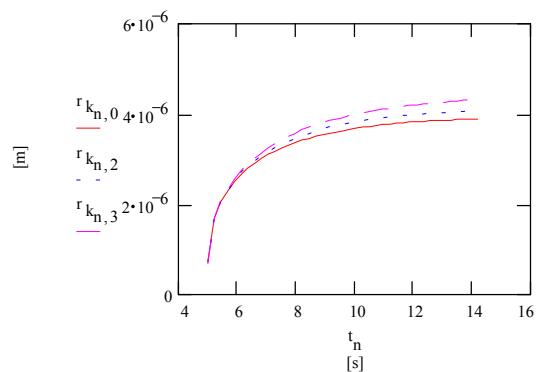
krok czasu [s]: $\delta t := .23$

zdyskretyzowana skala czasu: $t_{n+1} := t_n + \delta t$

promień początkowy: $r_{k_{0,i}} := .015 \cdot r_{klin}(i \cdot 10^{-4}, .3)$ np. [m]: $r_{k_{0,5}} = 6.143 \cdot 10^{-7}$

równanie w postaci różnicowej: $r_{k_{n+1,i}} := r_{k_{n,i}} + \frac{D_a}{\rho c} \left[\frac{\rho_{ainfty}(10^{-4}, i, .3)}{r_{k_{n,i}}} - \rho_{asat} \exp\left(\frac{C_0}{r_{k_{n,i}} \cdot T_f}\right) \left(\frac{1}{r_{k_{n,i}}} + C_1 \frac{C_2(10^{-4}, i, .3)}{\lambda} \right) \right] \cdot \delta t$

numeryczne rozwiązanie równania metodą Eulera dla trzech odległości od wiązki indukującej:



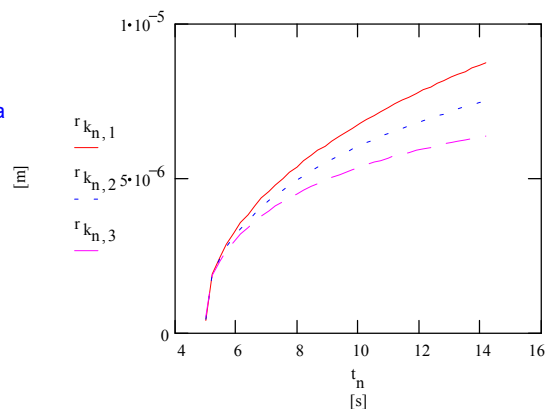
B.4.2. Stabilizacja promienia klastra w funkcji mocy P_{las} wiązki indukującej

($P_{las} = i \cdot .05$)

promień początkowy: $r_{k_{0,i}} := .015 \cdot r_{klin}(0, i \cdot .05)$ np.: $r_{k_{0,5}} = 6.741 \cdot 10^{-7}$

równanie w postaci różnicowej: $r_{k_{n+1,i}} := r_{k_{n,i}} + \frac{D_a}{\rho c} \left[\frac{\rho_{ainfty}(0, .3)}{r_{k_{n,i}}} - \rho_{asat} \exp\left(\frac{C_0}{r_{k_{n,i}} \cdot T_f}\right) \left(\frac{1}{r_{k_{n,i}}} + C_1 \frac{C_2(0, i \cdot .05)}{\lambda} \right) \right] \cdot \delta t$

numeryczne rozwiązanie równania metodą Eulera dla trzech mocy wiązki indukującej:

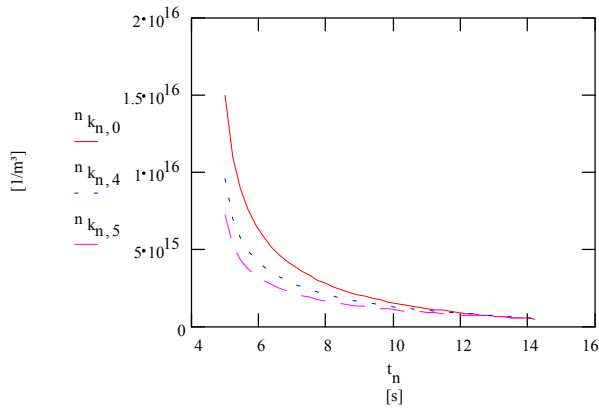


B.4.3. Stabilizacja koncentracji klasterów w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej

współczynnik dyfuzji klasterów i pomocnicza całka: $D_{k_{n,i}} := \frac{3}{8} \cdot \frac{R_g^3 \cdot T_f^3}{\sqrt{2 \cdot M_{He} \cdot \pi}} \cdot \frac{5 \cdot 10^6}{N_A \cdot P_{He} \cdot (r_{k_{n,i}})^2}$ $I_{D_{n,i}} := \delta t \cdot \sum_{j=0}^n D_{k_{j,i}}$

koncentracja klasterów:

$$n_{k_{n,i}} := \sum_m (A_m)^2 \cdot \left[\frac{\frac{r_{fs}}{\delta s} \cdot s \cdot \delta s^2 \cdot n_{ion}(s \cdot \delta s, 3) \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{0_m} \cdot s \cdot \delta s}{r_{fs}}\right)}{\exp\left[I_{D_{n,i}} \cdot \left(\frac{\gamma_{0_m}}{r_{fs}}\right)^2\right]} \right] \cdot \left[1 + \alpha_a \cdot \rho_{asat} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \delta t \cdot \sum_{k=0}^n \exp\left[I_{D_{k,i}} \cdot \left(\frac{\gamma_{0_m}}{r_{fs}}\right)^2\right] \right] \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{0_m,i} \cdot 10^{-4}}{r_{fs}}\right)$$

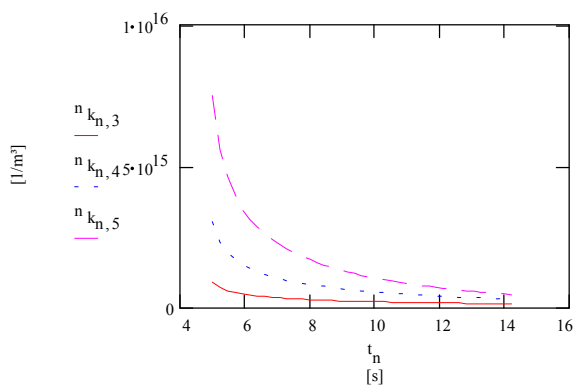


B.4.4. Stabilizacja koncentracji klasterów w funkcji mocy P_{las} wiązki indukującej

współczynnik dyfuzji klasterów i pomocnicza całka:
$$D_{k_n,i} := \frac{3}{8} \cdot \frac{R_g^3 \cdot T_f^3}{2 \cdot M_{He} \cdot \pi} \cdot \frac{5 \cdot 10^6}{N_A \cdot \rho_{He} \cdot (r_{k_n,i})^2} \quad I_{D_{n,i}} := \delta t \cdot \sum_{j=0}^n D_{k_j,i}$$

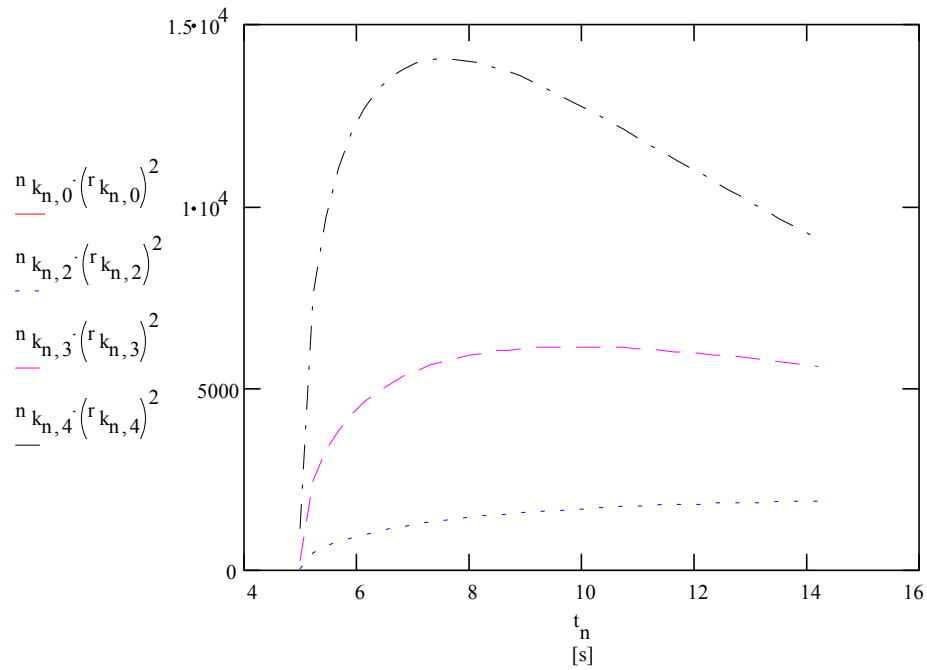
koncentracja klasterów:

$$n_{k_n,i} := \sum_m (A_m)^2 \cdot \sum_{s=0}^{\frac{r_{fs}}{\delta s}} s \cdot \delta s \cdot n_{ion}(s \cdot \delta s, i \cdot 0.05) \cdot J_0 \left(\frac{\gamma_{0_m}}{r_{fs}} \cdot s \cdot \delta s \right) \cdot \delta s \cdot \exp \left[-I_{D_{n,i}} \cdot \left(\frac{\gamma_{0_m}}{r_{fs}} \right)^2 \right] \cdot \left[1 + \alpha_a \cdot \rho_{asat} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \delta t \cdot \sum_{k=0}^n \exp \left[I_{D_{k,i}} \cdot \left(\frac{\gamma_{0_m}}{r_{fs}} \right)^2 \right] \right]$$

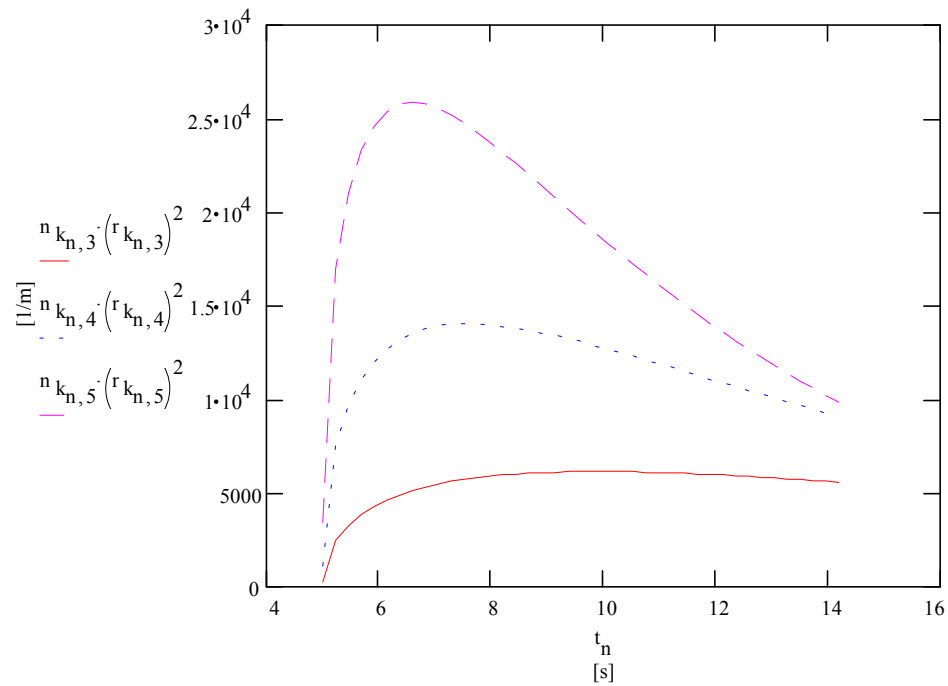


B.4.5. Ewolucja (stabilizacja) $n_k r_k^2$ w funkcji odległości r_f od wiązki indukującej i mocy P_{las} wiązki indukującej

ewolucja $n_k r_k^2$ dla czterech odległości od wiązki indukującej r_f :



ewolucja $n_k r_k^2$ dla trzech mocy wiązki indukującej P_{las} :



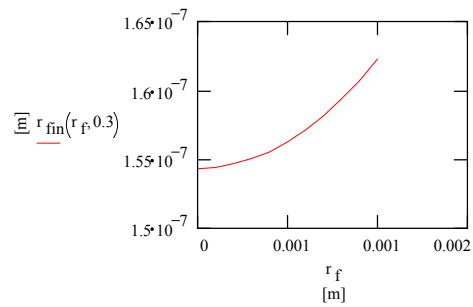
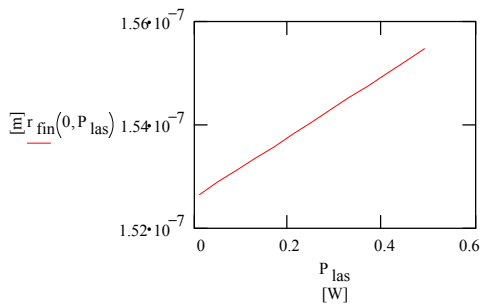
B.5. Końcowy (stabilny) średni promień klastra oraz końcowa koncentracja klastrów w funkcji r_f i P_{las}

B.5.1. Końcowy (stabilny) średni promień klastra w funkcji r_f i P_{las}

rejon poszukiwania rozwiązań: $r_k := 1 \cdot 10^{-7}$

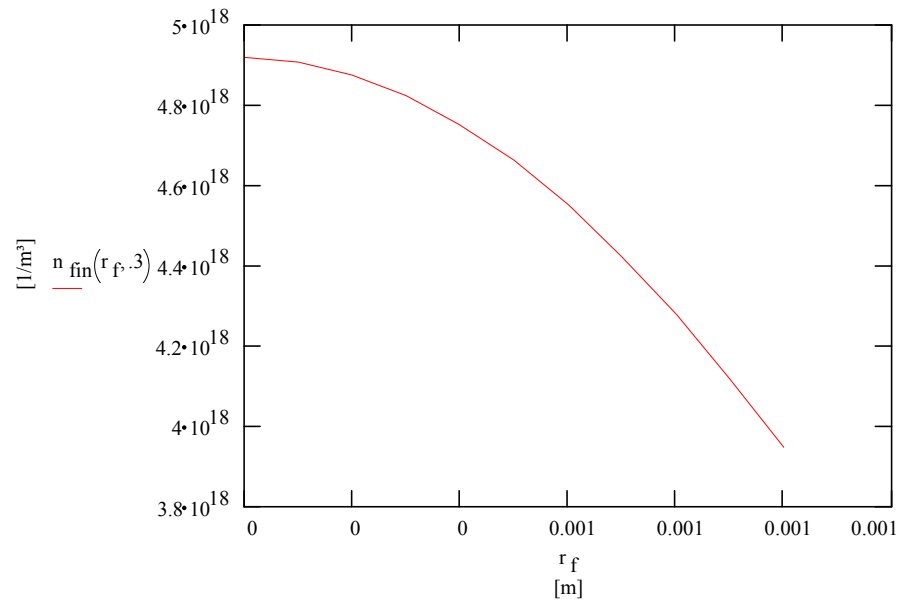
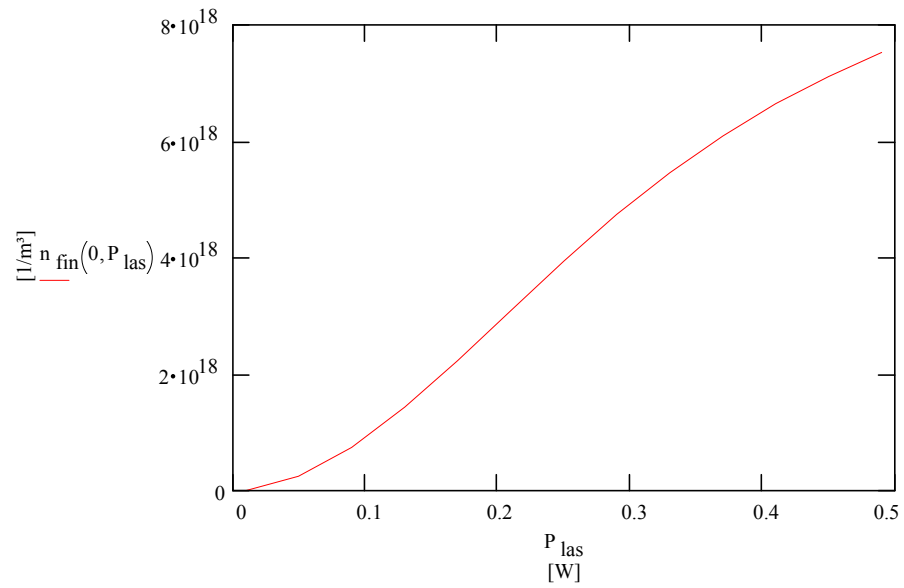
Nota bene: $C_1 \cdot \frac{C_2(0, .3)}{\lambda} = 1.653 \cdot 10^3$

$$r_{fin}(r_f, P_{las}) := \text{root} \left[\rho_{ainfty}(r_f, .3) - \rho_{asat} \exp \left(\frac{C_0}{r_k \cdot T_f} \right) \cdot \left(\frac{C_1 \cdot C_2(r_f, P_{las})}{\lambda} \cdot r_k + 1 \right), r_k \right]$$



B.5.2. Końcowa koncentracja klasterów (a tym samym końcowe $n_k r_k^2$) w funkcji r_f i P_{las}

$$n_{fin}(r_f, P_{las}) := \sum_m (A_m)^2 \cdot \alpha_a \cdot \rho_{asat} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \sum_{s=0}^{\frac{r_{fs}}{\delta s}} n_{ion}(s \cdot \delta s, P_{las}) \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{0m}}{r_{fs}} \cdot s \cdot \delta s\right) \cdot \delta s \cdot J_0\left(\frac{\gamma_{0m}}{r_{fs}} \cdot r_f\right)$$



Literatura

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer 1995
- [2] M. Zinke-Almang, L. Feldman, M. Grabow, *Surf. Sci. Rep.* **16**, 377 (1992)
- [3] W. A. Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Physics* **40**, 93 (1987)
- [4] S. Mochizuki, *J. Phys. Cond. Mater.* **5**, 135 (1993)
- [5] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976)
- [6] H. Hofmeister, M. Dubiel, H. Goj, S. Thiel, *J. Microscopy*,
- [7] H. Wassermann, I. Vermaak, *Surf. Sci.* **22**, 164 (1970)
- [8] R. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide* (Fisher, Jena 1905)
- [9] Y. Nakao, K. Kaeriyama, *J. Coll. and Interf. Sci.* **110**, 82 (1986)
- [10] J. Bradley, E. Hill, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, *Chem. Mater.* **5**, 254 (1963)
- [11] B. Jirgensons, M. Straumanis, *A Short Textbook of Colloid Chemistry* (Pergamon, London 1954)
- [12] W. Scheunemann, H. Jäger, *Z. Physik* **265**, 441 (1973)
- [13] G. Bredig, *Z. Angew. Chemie* **1898**, 951 (1898)
- [14] T. Svedberg, *Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe* (Steinkopf, Dresden 1909)
- [15] G. Schmid, R. Pfeil, R. Böse, F. Baudermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **114**, 3634 (1981)
- [16] G. Schmid, *Structure and Bonding* **62**, 51 (Springer, Berlin, Heidelberg 1985)
- [17] G. Schmid, *Polyhedron* **7**, 2321 (1988)
- [18] A. X. Trautwein, E. Bill, R. Bläs, G. Doppler, F. Seel, B. Wolf, R. Klein, U. Gonser, **156**, 140 (1985)
- [19] P. A. Jacobs, In *Metal Clusters in Catalysis* ed. by B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger (Elsevier, New York 1986) p.357

- [20] B. Roy, D. Chakravorty, J. Appl. Phys. **74**, 4190 (1993)
- [21] J. H. P. Watson, Phys. Rev. **148**, 223 (1966)
- [22] K. Unruh, T. Huber, C. Huber, Phys. Rev. B **48**, 9091 (1993)
- [23] R. Manzke, G. Crecelius, J. Fink, Phys. Rev. Lett. **51**, 1095 (1989)
- [24] *Matrix Isolation Spectroscopy*, ed A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufrès (Reidel, Dordrecht 1981)
- [25] M. Moskovits, G. A. Ozin (eds.) *Cryochemistry* (Wiley, New York 1976)
- [26] R. Hilsch, R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606 (1930)
- [27] W. T. Doyle, Proc. Phys. Soc. (London) **75**, 649 (1960)
- [28] S. C. Jain, N. D. Arora, J. Phys. Chem. Solid **35**, 1231 (1974)
- [29] U. Kreibig, J. Phys. F **4**, 999 (1974)
- [30] S. D. Stookey, Int'l Eng. Chem. **41**, 856 (1949)
- [31] R. D. Maurer, J. Appl. Phys. **29**, 1 (1958)
- [32] N. Boothanom, M. White, Thin Solid Films **24**, 295 (1974)
- [33] A. Heilmann, G. Kampfrath, V. Hopfe, J. Phys. D **21**, 986 (1988)
- [34] R. Lamber, A. Baalman, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, S. Wetjen, Adv. Mater. **6**, 223 (1994)
- [35] R. Kälin, H. Baltes, F. Kneubühl, Solid State Commun. **8**, 1495 (1970)
- [36] H. Eckstein, U. Kreibig, Zeitschrift für Physik D **26**, 239 (1993)
- [37] P.B. Comita, E. Kay, R. Zhang, (invited paper) in: Applied surface science, **79** / **80**, 196 (1994)
- [38] M. Ehbrecht, H. Ferkel, R. Schmidt, Journal of applied physics, **78**, 5302 (1995)
- [39] B.P. Mathur, E.W. Rothe, G.P. Reck, J.Chem.Phys. 68(5), 2518 (1978).
- [40] M. Synowiec, M. Kolwas, K. Kolwas, Z. Phys. D (1996) in print.
- [41] N. Beverini, K. Ernst, M. Inguscio, F. Strumia, Appl. Phys. B **26**, 57 (1981).
- [42] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, S. Chu, Optics Lett., **11**, 288.
- [43] Best A.C., *Physics in Meteorology* (Pitman, New York 1957).

- [44] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford 1975)
- [45] R.D. Present, *Kinetic Theory of Gases* (McGraw-Hill, New York 1958).
- [46] A.N. Nesmieyanov, *Vapor Pressure of the Chemical Elements* (Elsevier, New York 1963).
- [47] D.Jakubczyk, K.Kolwas and M.Kolwas, Scatterometry of Laser Light Induced Sodium Clusters, in *Diffraction and Scatterometry*, Maksymilian Pluta, Mariusz Szyjer, Editors, Proc. SPIE 1991, 207 (1993).
- [48] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* §57-59, Pergamon Press, London 1959.
- [49] H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Wiley, New York 1957).
- [50] K.Kolwas, M.Kolwas, S.Demianiuk, M.Synowiec, private communication.
- [51] A.W. Czernietskij, *Wwedenije w fiziku plazmy* (Atomizdat, Moskwa 1969)