

# ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОНОСЛОЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ЛЕВИТИРУЮЩИХ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

*Е. А. Кононов<sup>a\*</sup>, М. М. Васильев<sup>a,b</sup>, О. Ф. Петров<sup>a,b</sup>*

*<sup>a</sup> Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский физико-технический институт  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 17 ноября 2017 г.

Представлены результаты анализа средней кинетической энергии и парной корреляционной функции полимерных частиц в плазменно-пылевой структуре при воздействии лазерного излучения. Экспериментально наблюдался фазовый переход кристалл–жидкость в монослое частиц, левитирующих в приэлектродном слое емкостного высокочастотного разряда. Проведены оценки параметра неидеальности пылевой системы. Представлены результаты исследования модификации поверхности полимерных пылевых частиц после выдержки в плазме. Предложено объяснение фазового перехода с учетом роли фотофоретической силы в движении макрочастиц. Влияние фотофоретической силы связано с модификацией поверхности пылевых частиц в плазме, в результате которой частицы могут эффективно поглощать лазерное излучение.

DOI: 10.7868/S0044451018050048

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В пылевой плазме могут формироваться структуры различных типов, такие как кристаллические или жидкостные, в которых могут наблюдаться фазовые переходы [1]. Широкий спектр наблюдаемых эффектов в плазменно-пылевых структурах, в том числе плавление и другие фазовые переходы, происходящих в результате различных воздействий, например, изменения параметров газового разряда, описан в работах [2–4].

Изучение явлений, связанных с двумерным фазовым переходом «кристалл–жидкость» в плазменно-пылевых структурах — актуальная задача, позволяющая исследовать эволюцию и самоорганизацию сильнонеидеальных систем. В частности, плавление плазменного кристалла может быть вызвано равномерным ростом кинетической энергии частиц в пылевой системе при воздействии лазерного излучения, выражающимся в изменении только кинетической температуры частиц при неизменных па-

раметрах окружающей их среды [5]. При этом рост кинетической энергии частиц в плазменно-пылевой структуре можно объяснить эффектом фотофореза. Фотофоретическая сила, действующая на пылевые частицы, возникает при их нагреве поглощенным лазерным излучением, в результате чего растет передаваемый им молекулами буферного газа импульс, поскольку молекулы газа после соударения с разогретой поверхностью частицы покидают ее с большей скоростью [6]. Действие фотофоретической силы приводит к росту хаотизации движения макрочастиц в плазменно-пылевой структуре. Данный эффект наблюдался в работах [5, 7] при формировании плазменного кристалла из покрытых металлом частиц.

Полимерные частицы эффективно рассеивают лазерное излучение и его поглощением можно пренебречь, следовательно, при воздействии лазерного излучения явления фотофореза не будет, а возникающая сила светового давления приводит к явлению продавливания пылевых частиц в плазменно-пылевой структуре [8]. В то же время воздействие такой активной среды, как плазма, может привести к модификации полимерных частиц, в результате которой могут изменяться их

\* E-mail: gadvin@yandex.ru

размеры и поверхность [9, 10], что может привести к возникновению новых эффектов. В связи с этим представляет несомненный интерес исследование структур модифицированных полимерных частиц в газовом разряде с неизменными параметрами при воздействии лазерного излучения.

В данной работе наблюдалась модификация поверхности полимерных (меламин-формальдегид) частиц в газоразрядной плазме, а также фазовый переход кристалл–жидкость в плазменно-пылевом монослое, сформированном из модифицированных частиц, при воздействии лазерного излучения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Эксперимент проводился в плазме емкостного высокочастотного (ВЧ) разряда, формируемого между двумя дискообразными стальными электродами. Electroды диаметром 186 мм расположены на расстоянии 50 мм друг от друга. Для инъекции пылевых частиц и видеорегистрации процессов, проходящих в разряде, в центре верхнего электрода сделано отверстие диаметром 80 мм. На электроды подавалось переменное напряжение от высокочастотного генератора с частотой 13.56 МГц, в результате чего возникал тлеющий разряд. Генерация плазмы осуществлялась при мощности  $W_{load} = 13$  Вт, при этом отраженная мощность составляла  $W_{ref} = 2.45$  Вт.

Газоразрядная камера в ходе эксперимента непрерывно откачивалась турбомолекулярным насосом. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Давление в экспериментальной камере составляло 5 Па и поддерживалось непрерывной подачей рабочего газа со скоростью 3 стандартных см<sup>3</sup>/мин. Таким образом, плазма

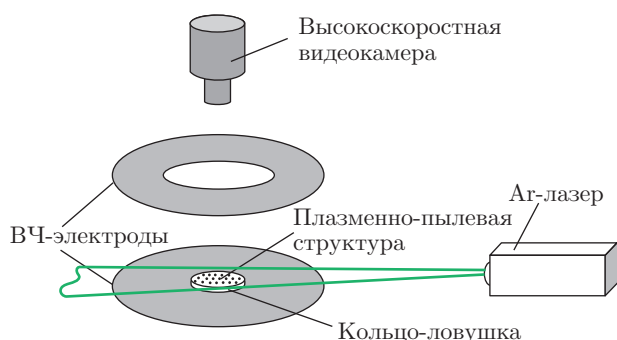


Рис. 1. Схема эксперимента

разряда сохраняла неизменные состав и свойства на протяжении всего эксперимента.

В эксперименте для формирования двумерной плазменно-пылевой структуры использовались монодисперсные сферические полимерные частицы из меламин-формальдегида диаметром  $10.60 \pm 0.12$  мкм и плотностью  $1.5$  г/см<sup>3</sup>. Сформированный плазменный кристалл содержал в себе порядка 1500 частиц и удерживался в поле кольца диаметром 50 мм и высотой 2 мм. Для визуализации полученная структура подсвечивалась пучком излучения аргонного газоразрядного лазера, сформированным в «лазерный нож» шириной 35 мм и толщиной в области перетяжки 250 мкм. В ходе эксперимента после 90 мин экспозиции (выдержки в плазме разряда) пылевой структуры мощность лазерного излучения постепенно увеличивалась каждые 4 мин со значе- ний  $W_{las}$  от 0.037 Вт до 7.18 Вт.

Наблюдаемое в результате увеличения мощнос- ти лазерного излучения изменение пылевой систе- мы регистрировалось высокоскоростной видеокаме- рой MotionPro с частотой съемки 200 кадров в се- кунду. После компьютерной обработки полученных видеозаписей были определены такие параметры плазменно-пылевой структуры, как степень упоря- доченности (корреляционная функция и эффектив- ный параметр неидеальности [11]) и средняя кинетическая энергия движения полимерных частиц. Эффективный параметр неидеальности  $\Gamma^*$  — без- размерный параметр, характеризующий простран- ственную корреляцию в сильнонеидеальных систе- мах частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом типа потенциала Юкавы

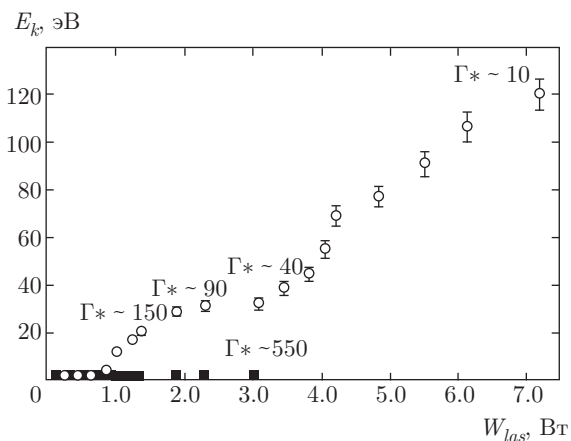
$$\varphi(r) = (eZ)^2 \exp(-r/\lambda)/r,$$

где  $r$  — расстояние,  $\lambda$  — длина экранирования, а  $eZ$  — заряд частиц. Эффективный параметр неидеальности

$$\Gamma^* = 1.5(eZ)^2(1 + k + k^2/2) \exp(-k)/Tr_p$$

( $k = r_p/\lambda$ ,  $r_p$  — среднее межчастичное расстояние, а  $T$  — кинетическая температура частиц) восстановлен путем сопоставления экспериментально полу- ченной парной корреляционной функции с резуль- татами численного моделирования методом молеку- лярной динамики Ланжевена по первому миниму- му парной корреляционной функции [11].

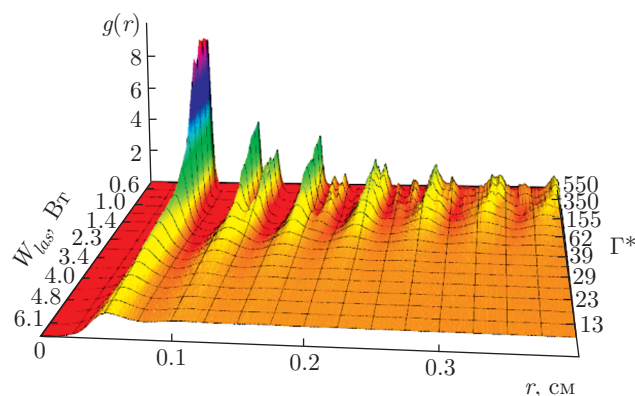
На рис. 2 приведен график изменения сред- ней кинетической энергии движения  $E_k$  частиц меламин-формальдегида в начальный момент време- ни и частиц после выдержки в плазме в течение



**Рис. 2.** Средняя кинетическая энергия движения  $E_k$  частиц меламин-формальдегида в начальный момент времени (квадраты) и после выдержки в плазме в течение 90 мин (кружки), при различных значениях мощности лазерного излучения  $W_{las}$ . Для характерных точек  $E_k$  модифицированных частиц указаны соответствующие эффективные параметры неидеальности  $\Gamma^*$

90 мин при различных значениях мощности лазерного излучения  $W_{las}$ . Согласно полученным зависимостям, кинетическая энергия экспонированных частиц в пылевой структуре росла по мере увеличения мощности лазерного излучения от  $E_k \sim 1$  эВ до  $E_k \sim 121$  эВ. Вместе с тем экспонированные частицы начали приобретать существенную кинетическую энергию движения при мощности лазерного излучения  $W_{las} \sim 0.7$  Вт. В то же время у частиц без экспонирования изменения кинетической энергии движения ( $E_k \sim 1$  эВ) по мере увеличения мощности лазерного излучения не наблюдалось. При значениях мощности лазерного излучения от 2 Вт до 3 Вт наблюдалось нарушение монотонного роста средней кинетической энергии движения экспонированных пылевых частиц, которое может быть связано с фазовым переходом [7] в этом диапазоне параметров.

На рис. 3 показана парная корреляционная функция плазменно-пылевой структуры после 90 мин экспозиции в разряде при различных значениях мощности лазерного излучения, а также соответствующие эффективные параметры неидеальности. Согласно приведенным результатам, значение эффективного параметра неидеальности  $\Gamma^*$  изменяется от  $\Gamma^* \sim 550$ , соответствующего кристаллической фазе пылевой структуры при мощности лазерного излучения  $W_{las} \sim 0.625$  Вт, до  $\Gamma^* \sim 10$ , соответствующего жидкостной фазе пылевой структуры при мощности лазерного излучения

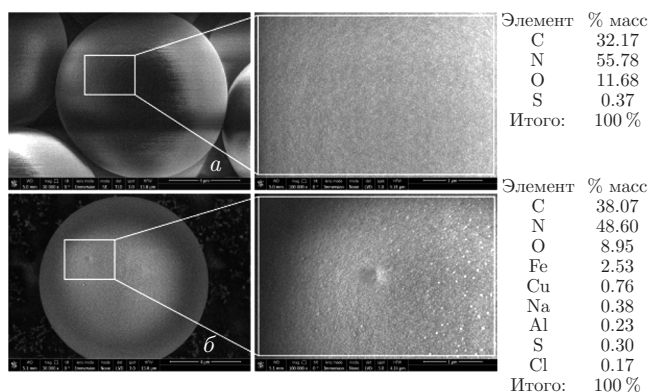


**Рис. 3.** Парная корреляционная функция плазменно-пылевой структуры после выдержки частиц в плазме в течение 90 мин при различных значениях мощности лазерного излучения. Для характерных корреляционных функций указаны соответствующие мощности лазерного излучения и эффективные параметры неидеальности  $\Gamma^*$

$W_{las} \sim 7.18$  Вт. Вместе с тем у парной корреляционной функции изучаемой плазменно-пылевой системы при мощности лазерного излучения выше  $W_{las} \sim 1.6$  Вт наблюдается исчезновение расщепления второго максимума, что является критерием и говорит о наличии фазового перехода кристалл–жидкость [12].

Можно сделать вывод о том, что после экспонирования частиц меламин-формальдегида в плазме ВЧ-разряда в течение 90 мин воздействие лазерного излучения приводило к увеличению кинетической энергии макрочастиц, и в пылевом монослое наблюдался фазовый переход.

Наблюдаемое явление фазового перехода в двумерной плазменно-пылевой структуре полимерных частиц можно объяснить модификацией поверхности частиц, непрерывно проходящей в ходе всего эксперимента. Для подтверждения этой гипотезы было проведено исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исходных частиц меламин-формальдегида и частиц, извлеченных из плазменно-пылевой структуры после экспозиции. Метод РЭМ позволяет получать изображение поверхности исследуемого материала с высоким пространственным разрешением (0.4 нм), а также проводить рентгеноспектральный микроанализ для получения элементного состава изучаемого материала. Полученные изображения и соответствующие составы поверхностей исходных и уловленных из газового разряда частиц приведены на рис. 4. Согласно полученным данным, исходные частицы меламин-формальдегида имеют неразвитую



**Рис. 4.** Изображения, полученные методом РЭМ, исходных частиц (а) и частицы (б), уловленной после их модификации в ВЧ-разряде, а также элементные составы их поверхностей. Рамкой выделены участки поверхностей частиц, представленные на изображениях справа. На поверхности модифицированной частицы наблюдается островковое металлическое покрытие

структуру поверхности, характерную для полимеров, и небольшие примеси серы в составе поверхности. В то же время, на поверхности частиц, уловленных после экспозиции, наблюдалось островковое металлическое покрытие, состоящее преимущественно из железа (до 2.5 % масс.). Центры кристаллизации островков, размеры которых доходят примерно до 200 нм, неравномерно распределены по поверхности частиц. Источником железа и других металлов, обнаруженных на поверхности макрочастиц после экспозиции в газовом разряде, могут являться стальные электроды, подверженные распылению потоками ионов плазмообразующего газа низких энергий ( $E_i \sim 100$  эВ).

В результате осаждения продуктов эрозии электродов на поверхность и образования металлической островковой пленки макрочастицы в плазменно-пылевой структуре могли эффективно поглощать лазерное излучение, что приводило к росту их кинетической энергии. Оценка изменения температуры пылевых частиц приведена с учетом результатов работы [13] для времен  $\delta t \sim 1$  с, которые характеризуют установление стационарного состояния плазменно-пылевой структуры, при воздействии лазерного излучения мощностью 1 Вт. Площадь пучка лазерного излучения в области структуры  $0.175 \text{ м} \cdot 0.005 \text{ м} = 875 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ . Интенсивность падающего лазерного излучения равна примерно  $1.14 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$ . Площадь освещаемой поверхности частицы (площадь для оценки коэффициента поглощения сферической частицы  $2\pi r^2/2 \sim \pi r^2$ ,

$r \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ) составляет около  $0.79 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$ . Мощность падающего на частицу лазерного излучения порядка  $0.9 \cdot 10^{-7} \text{ Вт}$ . Коэффициент поглощения видимого излучения для железа равен 0.7 [14]. Анализ изображений поверхности частиц, полученных методом РЭМ, позволяет сделать вывод о том, что металлические островки занимают примерно 10 % площади поверхности частицы. Следовательно, мощность лазерного излучения, поглощенного пылевой частицей, будет равна примерно  $0.63 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}$ . Объем пылевой частицы  $4/3\pi r^3$  составляет около  $5.23 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$ . Плотность меламин-формальдегида равна  $1.5 \text{ г/см}^3$ . Масса  $m_{MF}$  частицы меламин-формальдегида равна примерно  $7.9 \cdot 10^{-13} \text{ кг}$ . Из результатов рентгеноспектрального микроанализа модифицированных частиц получаем, что масса железа  $m_{Fe}$ , приходящаяся на частицу, составляет примерно  $0.4 \cdot 10^{-13} \text{ кг}$ . Теплоемкость  $C_{Fe}$  железа равна  $489 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$  [14]. Теплоемкость  $C_{MF}$  меламин-формальдегида равна  $1000 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$  [13]. Соответственно, лазерное излучение мощностью 1 Вт может приводить к нагреву пылевых частиц со скоростью  $\delta T/\delta t = Q/(C_{Fe}m_{Fe} + C_{MF}m_{MF})\delta t \sim 1 \text{ К/с}$ .

Таким образом, наблюдавшееся увеличение кинетической энергии пылевых частиц при увеличении мощности лазерного излучения может быть связано с возникновением существенной фотофоретической силы, вносящей вклад в движение частиц. Возникшее явление фазового перехода в плазменно-пылевом монослое частиц меламин-формальдегида можно объяснить модификацией поверхности частиц.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе наблюдался рост кинетической энергии и фазовый переход кристалл–жидкость в монослое частиц меламин-формальдегида, левитирующего в приэлектродном слое ВЧ-разряда, при воздействии лазерного излучения. Проведенный анализ парной корреляционной функции пылевой системы из модифицированных частиц и изменения эффективного параметра неидеальности  $\Gamma^*$  показывает уменьшение степени упорядоченности плазменно-пылевой структуры по мере увеличения мощности лазерного излучения (при увеличении мощности от  $W_{las} \sim 0.625 \text{ Вт}$  до  $W_{las} \sim 7.18 \text{ Вт}$  значения  $\Gamma^*$  уменьшались от  $\Gamma^* \sim 550$  до  $\Gamma^* \sim 10$ ) и свидетельствует о наличии фазового перехода в ней при воздействии лазерного излучения мощностью  $W_{las} \sim 1.6 \text{ Вт}$ . Также результаты анализа средней кинетической энергии движения частиц в начальный момент времени и после выдержки в плазме в

течение 90 мин при различных значениях мощности лазерного излучения позволяют зафиксировать рост кинетической энергии модифицированных частиц от  $E_k \sim 1$  эВ до  $E_k \sim 121$  эВ, возникающий при мощности лазерного излучения выше  $W_{las} \sim 0.7$  Вт, в то время как в начальный момент времени кинетическая энергия частиц при лазерном воздействии не изменилась и составляла  $E_k \sim 1$  эВ. Методом РЭМ было установлено, что пылевые частицы приобрели островковое металлическое покрытие (с размером островков примерно до 200 нм) из продуктов эрозии электродов (преимущественно из железа до 2.5 масс. %) после экспозиции в плазме ВЧ-разряда. В результате такой модификации полимерные частицы могли эффективно поглощать лазерное излучение, при увеличении мощности которого возникала существенная фотофоретическая сила, вносящая вклад в движение пылевых частиц.

Авторы выражают благодарность Г. Е. Вальяно за помощь в анализе пылевых частиц, выполненном на электронном микроскопе. Работа выполнена в ОИВТ РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-12-01440).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак и др., УФН **174**, 495 (2004).
2. О. С. Ваулина, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов и др., *Пылевая плазма. Эксперимент и теория*, Физматлит, Москва (2009).
3. Н. М. Thomas, G. E. Morfill, A. V. Ivlev et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 195001 (2010).
4. М. М. Васильев, О. Ф. Петров, К. Б. Стаценко, Письма в ЖЭТФ **102**, 881 (2015).
5. К. Г. Косс, О. Ф. Петров, М. И. Мясников и др., ЖЭТФ **123**, 98 (2016).
6. O. Preining, in Aerosol Science, ed. by C. N. Davies, Acad. Press, New York **2**, 111 (1966).
7. O. F. Petrov, M. M. Vasiliev, O. S. Vaulina et al., Europhys. Lett. **111**, 45002 (2015).
8. Н. А. Ворона, А. В. Гавриков, А. С. Иванов и др., ЖЭТФ **132**, 941 (2007).
9. C. Killer, M. Mulsow, and A. Melzer, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 025029 (2015).
10. V. Yu. Karasev, E. S. Dzlieva, A. P. Gorbenko et al., Techn. Phys. **62**, 496 (2017).
11. O. S. Vaulina and I. E. Dranzhevski, Physica Scripta **73**, 577 (2006).
12. Z. Wang, A. M. Alsayed, A. G. Yodh et al., J. Chem. Phys. **132**, 154501 (2010).
13. G. H. P. M. Swinkels, H. Kersten, H. Deutsch et al., J. Appl. Phys. **88**, 1747 (2000).
14. *Физические величины*. Справочник, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).