Том 119, вып. 4

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

533.17

...

## Эффузия и процессы на поверхности

#### Ю. Н. Любитов

## СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	641
	a) Общие положения (641). б) Кому и зачем это нужно? (643). в) Фотометри-	
	ческое приближение. Ячейка Кнудсена — аналог абсолютно черного тела	
	(644). г) Основные стороны эффузионных моделей (645). д) Формализация	
	эффузионных задач (646). е) Примеры исследований элементов модели	
	(647). ж) Результаты последних лет. Структура остального изложения	
	(651).	
2.	Конкретная эффузионная модель	652
З.	Роль химической гетерогенной кинетики	655
	а) Априорная ошибка измерения коэффициента конденсации. Гистерезисные	
	явления при адсорбции (655). б) Испарение при переменных пересыщениях	
	(659). в) Электронномикроскопические исследования (660). г) О связи	
	феноменологических коэффициентов (661).	
4.	Локальная кинематика. Энергообмен	662
	а) Наблюдаемые и вычисляемые локальные индикатрисы (662). б) Обмен	
	поступательной энергией в связи с индикатрисами рассеяния (664). в) Струк-	
	турные и динамические исследования (665).	
5.	Макрогеометрические аспекты эффузии	666
	а) Перечень форм, рассмотренных в фотометрическом приближении (666).	
	б) Связь уравнения Клаузинга с более общим представлением (668).	
	в) Учет поверхностной диффузии (669). г) Сопоставление расчетов и экспери-	
	мента (673).	
6.	Некоторые интегральные характеристики эффузионных сосудов	676
	а) Метод хорд (676). б) Геометрико-вероятностный подход (678). в) По-	
	стоянная времени эффузионного сосуда (681).	
7.	Возможные направления развития	682
Ц	итированная литература	683

«В любой химической реакции действует много атомов, а движения их случайны и замысловаты. Если бы мы могли проанализировать каждое столкновение, подробно зировать каждое столкновение, подрооно проследить движение каждой молекулы, то мы бы всегда знали, что случится» (<sup>1</sup>, стр. 56). «...Оказалось, что химики почти никогда не опибаются» (<sup>1</sup>, стр. 34).

Р. Фейнман

## 1. ВВЕДЕНИЕ

## а) Общие положения

Эффузией называется медленное (с тепловыми скоростями) истечение газов и паров из сосудов. Хотя можно наблюдать эффузию и при повышенных давлениях (газо-динамический режим), здесь будет обсуждаться свободно-молекулярная или кнудсеновская эффузия, когда обеспечены

4 УФН, т. 119, вып. 4

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1976 г.

длины свободного пробега, бо́льшие размеров сосуда и эффузионного отверстия. Ограничение рассмотрения кнудсеновским режимом вызвано нежеланием утяжелять изложение вопросами гомогенной газовой лиффузии, интересной самой по себе \*). Мы почти не будем касаться также ряда эффектов, связанных с температурными неоднородностями сосудов (фонтанного эффекта на гелии ниже точки лямбда, термомеханического и обратного ему механокалорического эффектов <sup>214</sup>) или с распределениями электрических полей <sup>215</sup>, а также физики пучков с энергиями больше тепловой.

Кнудсеновский режим достигается как уменьшением давления внутри сосуда, так и уменьшением характерных размеров сосуда (поры, капилляры).

В обзорной литературе<sup>2,3</sup> неоднократно выяснялось влияние поверхности сосуда и его формы на распределение внутри него потоков химически активных молекул. К этой же категории вопросов можно отнести хроматографию в некоторых ее проявлениях 4,5, а также эффузию.

Еще до Максвелла и Больцмана, до завершения основных формулировок кинетической теории газов, в 1829 г. Грэм <sup>216</sup> обнаружил, что поток газа ј с молекулярным весом М через пористую изотермическую (при температуре T) перегородку определяется по формуле

$$j = A(P_1 - P_2) \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где A — постоянная, P<sub>i</sub> — давление с разных сторон перегородки. *і* и P<sub>i</sub> зависели от времени. Феддерсен<sup>218</sup> в 1873 г. исследовал газовую проводимость неизотермической пористой перегородки, но при одинаковом давлении газа по обе стороны от нее. Рейнольдс 219 (1879 г.) и Кнудсен 220 (1910 г.) исследовали тот же эффект, но с калиброванными капиллярами в перегородке. Ими дана теория для постоянной типа А приведенной выше формулы \*\*). В стацоинарном случае для достаточно узких капилляров однокомпонентные газы подчиняются выражению

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot$$

Не будем описывать всю крону генеалогического древа эффузии, ограничившись указанием его корней. Наиболее крупные узлы ветвления упомянем в ходе изложения. Как будет ясно из дальнейшего, кинетика и кинематика эффузии в большой мере определяются поверхностными процессами, в частности, адсорбционными, история которых еще примерно на 100 лет древнее: «Полуторавековая история исследования адсорбнии содержит слишком много фактов, слишком много теорий и слишком много имен, - в том числе ведущих ученых каждого периода, для того, чтобы ее можно было сколько-нибудь полно изложить здесь» (1936 г.) <sup>221</sup>.

Много места историографии уделено в руководствах <sup>32, 98, 214, 215, 217</sup>. История эффузионных экспериментов могла бы показать, что «в среднем» число существенных параметров, которыми нельзя пренебречь, со временем возрастает. Сравнительно редки случаи, когда, казалось бы, содержательные вопросы снимаются опытом. Чаще лишь устанавливается зона действия отдельных факторов. Так, характер рассеяния молекул поверх-

<sup>\*)</sup> Например, см. <sup>213</sup> о термодиффузионном разделении изотопов. Реально эти процессы ведутся при больших давлениях; можно было бы их вести и в кнудсеновском режиме, но с меньшей производительностью. \*\*) Этим явлением занимался и Максвелл (см. <sup>217</sup>).

0

ностью определяется отношением теплоты адсорбции  $E_a$  к энергии прилетевшей молекулы  $kT_{\sigma}$ .  $E_a$  зависит от состава и состояния поверхности и пучка. В работе <sup>24</sup> на основе анализа результатов взаимодействия молекулярных пучков благородных газов с металлическими монокристаллами дана классификация возможных режимов рассеяния: 1) квазиупругое рассеяние (при больших длинах волн де Бройля, сопровождаемое дифракцией) происходит при  $E_a/kT_{\sigma} \leq 0.25$ ; 2) неупругое рассеяние при  $0.25 \leq E_a/kT_{\sigma} \leq 2.5$ ; 3) адсорбционно-десорбционное рассеяние при  $2.5 \leq E_a/kT_{\sigma}$ . Преобладающее число эффузионных работ выполнено в области усиленного третьего режима  $E_a/kT_{\sigma} \gg 2.5$ .

В описанной ситуации большая роль принадлежит прямому точному эксперименту (см. гл. 3—5). Возлагаются больше надежды на микроскопическую теорию феноменологических коэффициентов. Пионером этого направления был Л. Д. Ландау, давший теорию одного из коэффициентов аккомодации для атомов Не. Это — аккомодационное направление развивается Гудманом<sup>22, 23</sup>. Пока не «охвачены» теорией многочисленные химические кинетические коэффициенты. По-видимому, персиективно установление связей между различными коэффициентами (см. гл. 3).

## б) Кому и зачем это нужно?

В течение нескольких лет после выхода книг<sup>9,10</sup> и историко-библиографических обзоров по вакуумным коммуникациям и насосам<sup>11,12</sup>, в периодических изданиях появилось немало оригинальных публикаций, которые целесообразно рассмотреть с единой точки зрения. Многочисленные обзоры по смежным проблемам: испарение и конденсация <sup>13-16</sup>, техника, физика и химия молекулярных пучков <sup>17-20,97</sup>, элементарные акты взаимодействия газ — твердое тело <sup>21-25,166</sup> не рассматривают эффузионного комплекса, хоть и затрагивают его отдельные стороны.

Основным научным стимулом эффузионных исследований является недостаток сведений об элементарных актах взаимодействия частиц реальных газов между собой (техника скрещенных молекулярных пучков) и с реальной поверхностью. Эффузия является и инструментом исследования, как источник молекулярных пучков, и объектом исследования, так как эффузионные потоки определяются элементарными актами взаимодействия частиц внутри эффузионных ячеек.

Заметное увеличение интереса к эффузии вызвано потребностями ряда технологических и научно-исследовательских процессов: вакуумная откачка<sup>7</sup>, вакууметрия<sup>8</sup>, измерение парциальных скоростей испарения, напыление микроэлектронных схем, формирование молекулярных пучков для химических и физических исследований.

Иначе говоря, в идеале, хотелось бы иметь молекулярные потоки с заданными интенсивностями, составами, пространственными и энергетическими распределениями, и, как минимум, необходимо знать, с чем мы имеем дело в данных реальных условиях. Примерно такое же отношение и к поверхности, взаимодействие с которой исследуется. То есть, как максимум, нужна поверхность, совершенная (или заданная) по структуре, составу, зарядовому и энергетическому состоянию, форме, а на практике удовлетворились бы знанием имеющихся у нее свойств <sup>154</sup>.

Адсорбционно-десорбционные (или более сложные химические гетерогенные реакции), протекающие на стенках эффузионного сосуда, носят самосогласованный характер. Степень заполнения поверхности адсорбированными газами, а иногда и более значительные изменения ее физических и химических свойств, связаны с интенсивностями падающих на нее потоков. Потоки десорбции зависят от потоков частиц, падающих на поверхность, и состояния поверхности. Таким образом, сама специфика явления затрудняет раздельное изучение различных факторов \*).

Поверхностные явления важны для исследований взаимодействия спутников с верхними слоями атмосферы, а исследования состава и температуры этих слоев с помощью метеорологических приборов (читай, эффузионных сосудов), устанавливаемых на спутниках и ракетах, диктуют, так сказать, обращенные эффузионные задачи о рассеянии набегающих молекулярных потоков на внутренней поверхности этих приборов <sup>222</sup>.

Распространение молекулярных потоков в сосудах — типичный стохастический процесс, что позволяет взаимно обогащаться эффузионным исследованиям и теориям рассеяния и распространения нейтронов, звука, протонов и т. д. Предложенная Зельдовичем<sup>223</sup> ультрахолодная, почти полностью замкнутая упаковка нейтронов, отражающихся (частично диффузно, частично зеркально — большие длины волн де Бройля!) от стенок «бутылки», прекрасно описывается традиционным эффузионным языком.

Близки к этим задачам вопросы взаимодействия газов с пористыми сорбентами и катализаторами. Эти исследования формируются и новыми экспериментальными возможностями (успехи сверхвысоковакуумного приборостроения) и новыми фактами, которым частично посвящен настоящий обзор.

в) Фотометрическое приближение. Ячейка Кнудсена — аналог абсолютно черного тела

Идеальная эффузионная ячейка, изобретенная Кнудсеном, является аналогом абсолютно черного тела в оптике. И так же, как в оптике, но часто с еще худшими приближениями, реальные ячейки отличаются от своего абстрактного прообраза. Искажение вносят следующие факторы: поверхностная диффузия частиц по стенкам эффузионного отверстия; химические взаимодействия между материалом ячейки и эффундирующим веществом, что может вызвать эрозию и изменить форму ячейки; форма ячейки изменяется и в результате переконденсации или просто за счет эффузионного потока; неприменимость линейного фотометрического приближения для преобразования потока, падающего на поверхность в поток, уходящий с нее; отсутствие термодинамического равновесия между парогазовой и конденсированной фазами.

Помимо этих принципиальных трудностей не мало чисто технических: обеспечение изотермичности ячейки, изготовление и подготовка ячейки с эффузатом, измерение интересующих характеристик потоков и т. п. Эти вещи почти не рассмотрены здесь, хотя именно они извлекают «невидимые миру слезы» экспериментаторов.

Обсудим подробнее незаслуженно популярную <sup>9, 98, 121-123</sup> фотометрическую модель эффузии. Чтоб не осложнять изложение учетом многократных столкновений, считаем рассеивающую площадку не вогнутой и не будем учитывать возможных превращений молекул, считая их стабильными.

В случае однокомпонентного пара коэффициент конденсации определим соотношением

$$\alpha_{\kappa} = \frac{\sigma - \varphi}{\sigma - \sigma_0} = \frac{\sigma - \varphi}{\sigma - \varphi_0} , \qquad (1.1)$$

где σ, φ - плотности падающего и уходящего молекулярных потоков,

<sup>\*)</sup> Смысловая часть этого замечания принадлежит Я. Б. Зельдовичу.

σ<sub>0</sub>, φ<sub>0</sub> — то же для равновесия. Из уравнения (1.1) мы можем получить закон преобразования падающего потока в уходящий:

$$\varphi = (1 - \alpha_{\rm R}) \,\sigma + \alpha_{\rm R} \sigma_0 = (1 - \alpha_{\rm R}) \,\sigma + \alpha_{\rm R} \varphi_0. \tag{1.2}$$

Преобразование (1.2) не обязательно линейное, так как  $\alpha_{\kappa}$  может зависеть от  $\sigma^{67}$  (см. гл. 3).

Уравнение (1.2) в случае  $\alpha_{\kappa} = \text{const}$  является фотометрическим приближением,  $\alpha_{\kappa}\sigma_0 = \alpha_{\kappa}\phi_0$  — собственное лэнгмюровское испарение; (1 —  $\alpha_{\kappa}$ )  $\sigma$  — отраженная часть; (1 —  $\alpha_{\kappa}$ ) — коэффициент отражения. Нелинейность возрастает, если приходится учитывать химические превращения (см. далее).

## r) Основные стороны эффузионных моделей

Качественно понятно, что для вычислений составов, пространственного и энергетического распределений частиц, вылетающих из сосуда заданной геометрической формы, необходимо знать ответы на несколько серий более элементарных вопросов:

1) Серия химическая (или кинетическая). В каких реакциях «рождаются» и «гибнут» интересующие нас частицы? Каковы скорости отдельных стадий этих процессов (включая адсорбционно-десорбционные)?

2) Серия локально-кинематическая. Под какими углами к внутренней макроповерхности сосуда десорбируются (или отражаются) частицы разного сорта и (или) разного происхождения (в смысле первой серии)? Как влияют кинетические характеристики на пространственно-энергетические распределения?

3) Серия макрогеометрическая. Как влияют на вид решений основных прямых эффузионных задач геометрические характеристики сосуда, эффузионного отверстия, источников молекул, распределения тепловых источников и температурных полей и т. д.? Какова роль поверхностной и объемной диффузии? Последний вопрос может быть отнесен и в кинетику.

Названные серии весьма условны, так как на самом деле хорошо «перемешаны» друг с другом. Это запечатлено и в дифференциальных уравнениях химической кинетики (неразделяющиеся переменные) и в системах интегро-дифференциальных уравнений переноса, которые обычно нелинейны. Часто мы не знаем ответов на серии поставленных вопросов и только иногда, либо для малого числа конкретных, либо для общих, но слишком упрощенных (например, адсорбция по Лэнгмюру) условий такие ответы имеются.

Прямыми эффузионными задачами (рассмотренными здесь) назовем вычисления и (или) измерения пространственных и энергетических распределений парциальных (по составу) стационарных и нестационарных потоков молекул, покидающих эффузионный сосуд. Эти общие задачи порождают множество более частных, например, по проектированию устройств для получения молекулярных пучков с заданными свойствами или задачи метрологии эффузии с точки зрения теории реальных приборов <sup>26</sup>.

Зная содержательные ответы на вопросы первых двух серий, можно утверждать, что прямая эффузионная задача для любой известной макрогеометрии (по крайней мере, численно) может быть решена. В гл. 2 приводится эскиз решения для простой (но уже не линейной) лэнгмюровской адсорбционной кинетики, косинусной локальной индикатрисы и цилиндрической макрогеометрии.

## д) Формализация эффузионных задач

Для описания событий внутри эффузионной ячейки помимо введенных  $\sigma_i$  и  $\varphi_i$ , необходимо указать степень заполнения поверхности  $\theta_i$ , i — индекс вещества. Все эти величины надо знать как функции времени (t)и места (x):

$$\varphi_i = \varphi_i \ (x, \ t), \tag{1.3}$$

$$\sigma_i = \sigma_i \ (x, \ t), \tag{1.4}$$

$$\theta_i = \theta_i \ (x, \ t). \tag{1.5}$$

Для описания кинематической стороны модели должна быть задана так называемая индикатриса эмиссии, которая описывает распределение эмиссии частиц данного сорта в пространстве полярных координат (α). Индикатрисы могут изменяться от точки к точке и во времени \*):

$$\Phi_i = \Phi_i (\alpha, x, t). \tag{1.6}$$

Для выяснения влияния макрогеометрии вводится вероятность  $K(x, x_1)$  того, что частица, вышедшая из точки  $x_1$ , попадает в точку x. Вид  $K(x, x_1)$  зависит от  $\Phi$  и геометрии рассматриваемых областей S(x). Тогда можно описать влияние геометрии:

$$\sigma_i(x, t) = \int_{S(x)} \varphi_i(x_1, t_1) K(x, x_1) dS, \qquad (1.7)$$

если частицы различного сорта *i* не превращаются друг в друга.

В уравнении (1.7)  $t_1$  — момент времени, в который должны вылетать частицы из области с координатами  $x_1$ , чтобы попасть в область с координатами x в момент времени t (значит,  $t_1$  зависит от скорости частицы и от расстояния между x и  $x_1$ ).

Интеграл в (1.7) берется по всем областям  $S(x_1)$ , которые могут «делегировать» своих представителей в окрестность точки x.

Выражения (1.3)—(1.7) годны лишь на то, чтобы любоваться или ужасаться сложностью ситуации. Для расчетов необходимо написать что-то более определенное, тем не менее общая идеология выражений должна быть той же, что и (1.3)—(1.7).

На практике возникают различные комбинации заданных и искомых функций  $\varphi$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$ , K, S при определенных граничных и начальных условиях.

Из-за малой разработанности мы здесь не затрагиваем большую и трудную проблему возникающих обратных эффузионных задач, когда по результатам эффузионных измерений на реальном (т. е. с не бесконечно большими разрешающими способностями по времени, пространству, составам, энергиям и т. д.) приборе требуется определить, во-первых, что же было измерено (что было на «входе» в прибор) и, во-вторых, что происходило внутри самого эффузионного сосуда. Трудность решения связана с некорректностью <sup>27</sup> этих задач. В случаях более сложных (1.7) переходит в весьма громоздкие системы<sup>9, 10</sup> нелинейных интегральных или интегро-дифференциальных уравнений, в которых приходится учитывать различные способы приготовления частиц интересующего сорта из различного исходного «сырья» и, соответственно, разные способы гибели.

<sup>\*)</sup> Поскольку имеются данные <sup>24</sup> о зависимости распределения импульсов эмиттирующих частиц от распределения импульсов частиц, падающих на поверхность, то в уравнениях (1.6) — (1.7) это надо бы учесть <sup>34</sup>. Здесь, однако, для «простоты» этими эффектами пренебрегаем (гипотеза Кнудсена), но они затронуты в гл. 4.

Отмеченная громоздкость вообще присуща кинетической теории разреженных газов <sup>98</sup>, <sup>225</sup>. Слова активно работающего здесь математика Сировича <sup>227</sup>: «Содержание расположено здесь в порядке, идущем вначале от почти безнадежной общности до конкретных случаев, поддающихся расчету», в равной мере относятся и к отдельным работам и к сериям работ <sup>226</sup>. Часто эти «конкретные случаи» поддаются расчету и без обращения к громадам интегро-дифференциальных уравнений. Весьма трезвая и объективная оценка ситуации в изучении взаимодействия газов с поверхностью имеется в книге Баранцева <sup>224</sup> \*). Тем не менее и здесь — россыпи полуфеноменологических коэффициентов, которые трудно и измерять и вычислять.

Всякого рода (математические и физические) трудности, по-видимому, будут сняты лишь после долгих, трудных и значительных экспериментальных исследований.

#### e) Примеры исследований элементов модели

Коэффициент отражения  $(1 - \alpha_{\kappa})$ , фигурировавший в выражениях (1.2),— доля частиц с неизмеримо \*\*) малым временем адсорбции,  $\alpha_{\kappa}$ , можно понимать в более общем смысле, чем коэффициент конденсации,— как долю частиц, погибших в результате любых приключений, которые могут случиться с частицей, упавшей на поверхность (рекомбинация, распад, ассоциация и т. д.).

Большие возможности и реальные успехи имеет метод модулированных молекулярных пучков, используемых для измерения спектра времен адсорбции. Его ограничения по минимально измеримым временам связаны с максвелловским размазыванием фронта импульса пучка ( $\sim 10^{-5}$  сек) при регистрации рассеянных пучков традиционными детекторами и до  $\sim 10^{-7}$  сек при оптической регистрации (последняя требует достаточно больших интенсивностей молекулярных и световых пучков). Но ведь и обычное наипростейшее исследование адсорбции в стационарном режиме позволяет получить время адсорбции. Например, при справедливости уравнения Лэнгмюра обратное время адсорбции (или частота десорбции) µ определяется формулой:

$$\mu = \frac{\varphi - \sigma \theta}{\theta} \,. \tag{1.8}$$

Измерив  $\varphi$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ , в принципе, можно найти  $\mu$ ; почему же тогда нужно использовать достаточно технически сложную методику с модулированными пучками? \*\*\*). Причины две: 1) использование формул типа (1.8) требует чрезвычайно высокой, недостижимой в настоящее время точности измерений  $\varphi$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ; это старая трудность измерения малой разницы больших величин, 2) для измерений этим методом нужна формула (1.8), т. е. нужна некоторая модель задачи, в которой экспериментом определяются параметры. При использовании же модулированных молекулярных пучков, исследуя зависимость  $\varphi = \varphi(t)$  при заданном, например, периодическом изменении  $\sigma = \sigma(t)$ , и написав просто уравнение баланса массы (не зависящего от модели):

$$\dot{\theta} = \sigma - \varphi, \tag{1.9}$$

<sup>\*)</sup> Автором <sup>224</sup> опущены вопросы адсорбции, конденсации и химических реакций на поверхности.

<sup>\*\*)</sup> В последние годы (см. работы <sup>80</sup>, <sup>173</sup> и их обсуждение в гл. 3) нижний измеренный предел времен адсорбции опущен до 10<sup>-8</sup> сек. Нижний дебаевский предел 10<sup>-14</sup> сек. Минимальное характерное время взаимодействия атома с поверхностью тоже 10<sup>-13</sup>—10<sup>-14</sup> сек.

<sup>\*\*\*)</sup> С В. З. Беленьким имелось полезное обсуждение этого вопроса.

можно получить  $\varphi = \varphi(\theta, \sigma)$ , а значит,  $\mu = \mu(\theta)$ . Уравнение (1.9) в стационарном случае менее содержательно:

$$\sigma = \varphi. \tag{1.10}$$

Измерения µ базируются на исследованиях переходных процессов двух типов: (1) нестационарной кнудсеновской диффузии сквозь длинный капилляр калиброванного количества газа или пара, поданного на вход в капилляр <sup>45</sup>; (2) периодического адсорбционно-десорбционного процесса при орошении адсорбента модулированным молекулярным пучком <sup>167, 168</sup>.

Методика (1), позволяя измерять весьма малые времена адсорбции ( $\mu^{-1} \approx (10^{-5} - 10^{-6})$  сек), предполагает независимость  $\mu$  от  $\theta$ , требует выполнения закона косинуса для индикатрис десорбции, пренебрегает поверхностной диффузией, в экспериментальном варианте, опробованном Клаузингом <sup>45</sup>, не удовлетворяет современным вакуумно-гигиеническим требованиям, что, впрочем, преодолимо <sup>46</sup>.

Методика (2) предполагает наличие большого потока десорбции или высокой эффективности детектора. Это реалистично для детектора с поверхностной ионизацией, что ограничивает метод как из-за невозможности молекулярного анализа частиц, падающих на адсорбент и уходящих с него, так и в отношении набора веществ, способных к поверхностной ионизации.

Естественная замена детектирования с поверхностной ионизацией на масс-спектральное детектирование с электронно-ударной или фотоионизацией обычно связана с резким (на 2—6 порядков) уменьшением чувствительности, либо с эквивалентными уменьшениями разрешающих способностей: по апертуре потоков σ и φ, по массовым числам, характерным временам процесса (μ<sup>-1</sup>), энергиям частиц и т. п. (см. <sup>169-176</sup>).

Выход можно найти в периодическом повторении процесса и синхронном накоплении сигнала <sup>54, 95, 172</sup>.

Упомянутые методики все-таки ограничены снизу по измеримым временам адсорбции ~10<sup>-4</sup> сек.

Адсорбционно-десорбционная составляющая эффузионных задач имеет и самостоятельное значение в проблеме роста кристаллов, где еще не идентифицирован априорно богатый спектр поверхностных состояний.

Общирный материал свидетельствует о важности для гетерогенных реакций плотности двумерного адсорбционного газа и двумерных фазовых иереходов с его участием. В частности, тщательно рассмотрена <sup>62</sup> кинетика зародышеобразования в процессах конденсации, уже отмечалась (кроме того, см. обзор <sup>63</sup>) зависимость активности катализаторов от структуры поверхностных слоев. Многие из этих явлений еще не учтены в эффузиометрических работах. Лишь в последние 5—10 лет эксперименты проводятся в сверхвысоком вакууме с масс-спектральным и другими измерениями состава и интенсивности падающих на адсорбент и десорбирующи хся молекулярных пучков. В работах <sup>70,71</sup> показана зависимость скорости лэнгмюровского испарения монокристаллов NaCl от присутствия сра внительно малых добавок Са и концентрации дислокаций.

Рассмотрим один простой случай, когда проявляется кинетический аспект эффузионных задач.

В работе <sup>47</sup> Г. Ф. Воронин дал теорию стационарной равновесной эффузии пара, состоящего из мономеров M и димеров D. Он предположил, что в каждой точке внутренней поверхности эффузионного сосуда достигнуто равновесие химической реакции:

$$D \rightleftharpoons 2M.$$
 (1 11)

В этом предположении им вычислены диаграммы направленности (эффузии) мономеров и димеров в зависимости от геометрических параметров

эффузионного сосуда и константы равновесия реакции (1.11). Эти результаты нашли экспериментальное подтверждение <sup>48</sup>, что от-мечено в работах <sup>49,55,56</sup>. Далее (гл. 5) будет показано, что упомянутое согласие несколько иллюзорно.

Кинетический граф химических превращений, в которых участвуют, например, димеры и мономеры, может оказаться до-статочно сложным. На рис. 1 изображены переходы между некоторыми состояниями, в которых могут находиться мономеры и димеры. Эти состояния нетрудно размножить, например, выделив еще мыслимые положения в кристалле и на его поверхности. Значительно труднее выделить определяющие каналы даже изображенных переходов. Возможна лишь некоторая ранжировка сечений этих каналов 51.



Рис. 1. Граф кинетики прев ращений.

Константы скоростей реакций те же, что в уравнениях (1.12)—(1.16). 1, 2 — мономеры и димеры, падаю-писе на поверхность; 3, 4 — те же, адсорбированные поверхностью; 5, 6 — те же, уходящие с поверхно-

Запишем не слишком простую и не строгую систему уравнений в согласии с рис. 1:

$$\dot{\theta}_{0} = -\theta_{0} (\sigma_{1} + \sigma_{2}) + \theta_{1} k_{35} + \theta_{2} k_{46} - \theta_{0} \theta_{1} \sigma_{1} k_{13}, \dot{\theta}_{1} = \theta_{0} \sigma_{1} - \theta_{1} k_{35} + \theta_{2} k_{43} - \theta_{0} \theta_{1} \sigma_{1} k_{13} - \theta_{1}^{2} k_{34}, \dot{\theta}_{2} = \theta_{0} \sigma_{2} - \theta_{2} (k_{43} + k_{46}) + 2\theta_{0} \theta_{1} \sigma_{1} k_{13} + \theta_{1}^{2} k_{34},$$

$$(1.12)$$

где, помимо ранее введенных обозначений, использованы k<sub>ii</sub> — константы скоростей следующих реакций:

$$M \underset{k_{25}}{\overset{\alpha_{10}}{\underset{k_{25}}{\longrightarrow}}} (M), \qquad (1.13)$$

$$M + (M) \xrightarrow{k_{13}}_{k_{24}} (D), \qquad (1.14)$$

$$2M \stackrel{\text{norm}}{\underset{k_{43}}{\leftarrow}} (D),$$
 (1.15)

$$D \stackrel{\alpha_{20}}{\underset{k_{46}}{\leftarrow}} (D). \tag{1.16}$$

В уравнениях (1.12) предположено, что вероятности прилипания мономеров и димеров —  $\alpha_{10} = \alpha_{20} = 1$ . Знаки M, D, (M) и (D) относят мономеры и димеры к газовой и адсорб-

ционной фазам.

Как было показано в работе 51, равновесное приближение 47 применимо, если (1) можно пренебречь столкновениями мономеров пучка с адсорбированными мономерами и (2) скорость десорбции димеров значительно ниже скорости их диссоциации. Однако в прямых экспериментах, на примере взаимодействия молекулярного пучка NaCl, (NaCl), с танталовой <sup>44,46,47</sup> и платиновой <sup>75</sup> мишенями, оказалось, что часть димеров (NaCl)<sub>2</sub>, имея время адсорбции <sup>46</sup> менее 5 ·10<sup>-5</sup> сек, не успевает продиссоциировать и их концентрация в потоке десорбции выше, чем должно быть по константе равновесия. Позднее в гл. 5 мы вернемся к результатам работ 44-46,74,75

Уходящие потоки  $\phi_1$  и  $\phi_2$  выразятся как

$$\varphi_1 = \theta_1 k_{35}, \tag{1.17}$$

$$\varphi_2 = \theta_2 k_{46}. \tag{1.18}$$

Пока не удалось определить порознь коэффициенты k<sub>ij</sub>. Укажем предельные критерии выбора конкурирующих путей реакции (см. рис. 1) для стационарного случая ( $\dot{\theta}_i = 0$ ) согласно <sup>51</sup>: 1) при  $k_{13} \approx 0$ ,  $k_{43} > k_{46}$ 

$$\varphi_1 = \frac{K}{4} \left( \sqrt{1 + \frac{8(\sigma_1 + 2\sigma_2)}{K}} - 1 \right) \approx \sqrt{a_1 + a_2(\sigma_1 + 2\sigma_2)},$$
 (1.19)

2) при 
$$k_{35} \ll \sigma_1 k_{13}, \ k_{43} \gg k_{46}$$

$$\varphi_1 \approx \sqrt{b_1 \sigma_1^2 + b_2 (\sigma_1 + 2\sigma_2)}. \tag{1.20}$$

Для обоих случаев  $\varphi_2$  одно и то же:

$$\varphi_2 = \frac{(\sigma_1 + 2\sigma_2) - \varphi_1}{2}, \qquad (1.21)$$

$$K = \frac{k_{43}k_{35}^2}{k_{34}k_{46}}.$$
 (1.22)

К — константа равновесия. Функциональное различие (1.19) и (1.20) позволило после сопоставления с экспериментом 74 по взаимодействию пучка молекул NaCl и Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с Та отдать предпочтение процессу 2. Для уверенной идентификации маршрутов реакций следует значительно повысить существующую точность измерений.

Здесь уместно отметить, что соотношения типа (1.22) справедливы лишь в случае равновесия в замкнутых изотермических системах (число атомов постоянно). Я. Б. Зельдовичем показано 229, что стационарные концентрации различных химических соединений в таких системах не зависят от пути достижения системой этого состояния, чем навсегда закрыта дискуссия о возможности многообразных равновесных состояний. Исследуемая нами система эффузионный сосуд-эффузат — открытая 6 и не обязательно изотермическая, так как падающий пучок молекул может иметь иную тепловую энергию, чем подложка или стенки сосуда. Поэтому даже стационарное состояние не обязано совпадать с равновесным (хоть иногда и может с ним совпасть). Общая идеология для гетерогенных реакций, по-видимому, такая же, как и для релаксации различных степе-ней свободы в газе <sup>230,231</sup>, когда удается установить иерархию характерных времен:

$$au_{ ext{noct}} \leqslant au_{ ext{bd}} \ll au_{ ext{koj}} < au_{ ext{xmm}},$$

соответственно по поступательным, вращательным, колебательным и химическим (или электронным) возбуждениям. Ниже мы покажем, что при столкновении молекулярных пучков с поверхностью аналогичная иерархия приобретает вид

$$\tau_{\text{пост}} \ll \tau_{a\pi} \leq \tau_{xmm}$$
.

Нам не известны систематические исследования т<sub>кол</sub> и т<sub>вр</sub> при гетерогенных взаимодействиях, но нет никаких причин, чтобы эти времена не укладывались в серединку приведенных цепочек неравенств.

При определении конкретных значений констант  $k_{ij}$  скоростей процессов, возможно, необходимо в классический вариант принципа детального равновесия вносить коррективы, учитывающие отклонения от распределения Больцмана и различий поступательной, вращательной и коле-

650

бательной температур<sup>39</sup>, например, в ключе работы <sup>232</sup> (см. обзор<sup>233</sup>). Более подробное обсуждение этого вопроса преждевременно.

Система (1.12) относится к взаимодействию однородных молекулярных потоков с невогнутыми площадками. Для исследования тех же реакций в сосуде, уравнения (1.12) следует «обогатить» интегральными соотношениями, учитывающими многократность рассеяний и пространственную неоднордоность потоков в сосуде.

Громоздкость (а также иногда отсутствие) аналитического решения стохастического интегрального уравнения вызывает желание его упростить, например, сведе́нием к дифференциальному. Условия возможности превращения уравнения Смолуховского (для случайного блуждания химически стабильных частиц) в дифференциальные уравнения Фоккера — Планка или диффузионное рассматривались Леонтовичем<sup>34</sup>, Чандрасекхаром<sup>105</sup> (см. там же обширную аннотированную библиографию). Диффузия в капиллярах, сопровождаемая химическими реакциями, исследована Зельдовичем<sup>228</sup>. Получена красивая, ныне широко цитируемая и в монографической и в учебной литературе, зависимость кажущегося порядка (и теплоты) химической реакции от соотношений скоростей диффузии, скорости подачи реагентов, истинной константы скорости реакции. Шамбре<sup>59</sup> дал критерий допустимости перехода от точного интегрального уравнения движения химически активных газов по капиллярам к диффузионному дифференциальному уравнению:

1) 
$$\alpha_i \ll 1$$
,

2) 
$$\frac{\sqrt{a}L}{2R} \gg 1, \qquad (1.23)$$

где  $\alpha_i$  — кинетический коэффициент (например,  $\alpha_k$ ), L, R — длина и радиус капилляра. Подробно эти и другие исследования рассмотрены в работе <sup>9</sup> (см. также гл. 5, 6). Как уже говорилось, для вычисления ядер интегральных уравнений необходимо знание локальных индикатрис эмиссии. Для различных комбинаций пучок — поверхность имеется весьма широкий ассортимент индикатрис: от близких к  $\delta$ -функциям (для дифракции) до почти изотропных распределений (в случае «сильных» химических взаимодействий, например, хемодесорбция; подробности см. в гл. 4). Возможен и энерго-обмен весьма различной степени полноты от почти нулевого до практически полного, что создает уникальные объекты для физического исследования (см. следующую главу).

## ж) Результаты последних лет. Структура остального изложения

Подавляющее число экспериментов по гетерогенному взаимодействию иарогазовой фазы с поверхностью конденсированных тел выполнено в пресловутых «естественных», т. е. весьма грязных, условиях с плохо контролируемыми изменениями составов и других свойств парогазовой и поверхности конденсированной фазы. Следует восхищаться химиками, которые смогли найти определенные катализаторы для многих видов химических превращений. Впрочем, эти катализаторы обычно неустойчивы и в эксплуатации, и в производстве. Хорошие теории и технологии их приготовления только формируются. Имеются многочисленные рецепты, полученные эмпирически в длинной цепи проб, ошибок и редких удач.

Другой областью, где ощущается голод по чистым и определенным экспериментальным фактам о гетерогенных взаимодействиях является наука о росте кристаллов, которые растут, несмотря ни на что, правда, не всегда нужного качества. Большинство более стабильных данных начало накапливаться при работе со сверхвысоковакуумной аппаратурой и молекулярными пучками.

Перечислим наиболее интересные (с нашей точки зрения) результаты и направления работ в различных областях шкалы  $\delta \equiv E_a/kT_\sigma$  ( $E_a$  теплота адсорбции,  $T_\sigma$  — температура пучка).

теплота адсорбции,  $T_{\sigma}$  — температура пучка). В области малых  $\delta$ . Исследования по 1) динамике и 2) структуре поверхностных слоев, которые, кстати, еще не учтены в эффузионных работах. Здесь могут возникнуть интересные явления рассеяния частиц внутри эффузионного сосуда с определенным обравом ориентированными монокристаллическими стенками. З) Исследования перехода поступательно-вращательной энергии при столкновении молекул с поверхностью. 4) Малоугловые рассеяния пучков молекул совершенными конденсированными поверхностями. Последнее возможно в любой области  $\delta$ . Исследования при малых  $\delta$  затронуты в гл. 4, но вполне достойны специального отдельного обозрения.

В области больших б. 1) Показано, что время контакта частиц с поверхностью часто не достаточно для завершения ряда термодинамически возможных химических превращений. 2) Зато этого времени хватает для установления полного теплового равновесия. Экспериментально получены уникально как низкотемпературные (золото и хром при 300 °C), так и высокотемпературные пучки (CsCl при 1800 °C). 3) Как правило, процессы десорбции и испарения описываются локальной изотропной косинусной индикатрисой. 4) Зафиксированы гистерезисные явления при эффективной адсорбции ( $\sigma - \phi > 0$ ) и десорбции ( $\sigma - \phi < 0$ ) на поверхности достаточно совершенных монокристаллов, что раньше наблюдали на пористых адсорбентах. 5) Обнаружены сильно различающиеся парциальные индикатрисы эффузии для частиц различной химической природы. 6) Найдены значительные эффекты анизотропии электро- и фотодесорбции некоторых монокристаллов. 7) Установлено большое влияние на полноту протекания гетерогенных процессов структуры и валентного состояния поверхности. 8) Отмечено, что испаряющаяся или десорбирующаяся поверхность может эмиттировать потоки большие, чем при равновесии, если посылать на нее поток частиц извне (при  $\sigma - \phi > 0, \phi > \phi_0$ ). В гл. 2 на простой конкретной эффузионной модели приведена схема численного решения задачи о распределениях θ, φ, σ и пространственных распределениях эффузионных потоков через заданную систему коллиматоров.

В последующих главах (3—7) перечисленные явления обсуждены более подробно, хотя, по необходимости, и сжато. Кроме того, показано, как можно заимствовать некоторые результаты (Дирака) теории переноса нейтронов и ряд теорем геометрических вероятностей (Крофтона, Сильвестра, Пуанкаре) для описания эффузионных явлений. Приведены некоторые расчетные и экспериментальные результаты по индикатрисам эффузии и отдельным сторонам эффузионных явлений. В конце (гл. 7) названы некоторые возможные задачи будущего эффузии.

## 2. КОНКРЕТНАЯ ЭФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ

Пусть мы имеем частицы единственного сорта, участвующие лишь в адсорбционно-десорбционных реакциях и подчиняющихся кинетике Лэнгмюра:

$$\dot{\theta} = \sigma - \omega = \sigma \left(1 - \theta\right) - u\theta, \qquad (2.1)$$

где µ — частота, равная обратному времени адсорбции <sup>80</sup>. За локальную

индикатрису примем (в согласии с постулатами Кнудсена) закон косинуса:

$$\Phi = \Phi_0 \cos \alpha, \qquad (2.2)$$

где  $\Phi_0$  — интенсивность (размерность — частиц  $\cdot cm^{-2}ce\kappa^{-1}$ ) по нормали к площадке,  $\Phi$  — интенсивность эмиссии под углом  $\alpha$ к нормали. На более подробном языке фотометрии формула (2.2) означает изотропную яркость каж- $\alpha$  , x, z ,  $K_1(x, z)$  ,  $k_2(r, z)$ дой эмиттирующей площадки.

Теперь надо найти вероятности К (x, x<sub>1</sub>). Для этого, помимо инликатрис, требуется знать геометрические характеристики сосуда (и, вообще говоря, физико-химические поля на его внутренней поверхности). Пусть это изотермический цилиндр длины L и радиуса R (рис. 2, a). Как было показано <sup>10,28,29</sup>, для этой геометрии (при соблюдении аксиальной симметрии) можно определить следующие  $K_1(x, z)$  — вероятвероятности: ность попадания частицы, вышедтей из пояска около точки z, находящегося на цилиндрической поверхности, в поясок около точки х, находящейся тоже на внутренней цилиндрической поверхности,  $K_{2}(x, r)$  — вероятность попадания частицы, покинувшей кольцо радиуса r дна цилиндра, в поясок около точки х. лежащей на цилиндрической поверхности, и  $K_3(r, z)$  —



Рис. 2. Системы координат к уравнениям (2.1) — (2.8) ( $S_m$  — дно,  $S_n$  — боковая поверхность цилиндра) (*a*), схема взаимного расположения и перемещений сосуда и коллиматоров (*b*) и схема разбиения внутренней поверхности на зоны взаимного орошения (*e*).

вероятность обратного пролета из пояска около точки z на цилиндрической поверхности в кольцо радиуса r на дне цилиндра.

Перечисленные K<sub>i</sub> имеют вид

$$K_{1}(x, z) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{|x-z| [6R^{2} + (x-z)^{2}]}{[4R^{2} + (x-z)^{2}]^{3/2}} \right\},$$
(2.3)

$$K_2(x, r) = \frac{2R^2xr \left(R^2 - r^2 + x^2\right)}{\left[\left(R^2 + r^2 + x^2\right)^2 - 4R^2r^2\right]^{3/2}},$$
(2.4)

$$K_{3}(r, z) = \frac{2R^{3}z(R^{2} - r^{2} + z^{2})}{\left[(R^{2} + r^{2} + z^{2}) - 4R^{2}r^{2}\right]^{3/2}}.$$
(2.5)

Уравнение типа (1.7) теперь запишется в виде

$$\sigma(x, t) = \int_{S_i} \varphi\left(z, t - \frac{|x-z|}{v}\right) K_i(x, z) \, dS(z). \tag{2.6}$$

Выберем начальное условие:

$$\theta|_{t=0} = \begin{cases} \theta_0 & \text{Ha} \quad S_m, \\ 0 & \text{Ha} \quad S_n, \end{cases}$$
(2.7)

$$0 \leqslant \theta(x, t) \leqslant 1. \tag{2.8}$$

......

эмиссии

Систему выражений (2.1)—(2.8) уже можно использовать для программирования вычислений на ЭВМ. Это было осуществлено  $^{28,29}$  и получены результаты, например, вида рис. З. В подписи к нему указаны полученные распределения степени заполнения  $\theta$  и плотности орошающих потоков  $\sigma$  в различных зонах цилиндра (рис. 2,  $\epsilon$ ) в различные моменты времени.

Опишем своеобразное проявление геометрических характеристик коллиматора эффундирующих молекулярных потоков и их расположения



Рис. 3. Распределение степени заполнения θ и интенсивности падающего потока σ по внутренней поверхности цилиндра.

m + n — номер зоны по рис. 2, *в.* 1 —  $\theta$ , 2 —  $\sigma$  при t = 0,116 сек; 3 —  $\theta$ , 4 —  $\sigma$  при t = 1,15 сек; скобкой отмечена область с измененным масштабом по вертикали. Параметры расчета:  $\mu = 10$  сек<sup>-1</sup>, L = 5 сек, R = 1 см,  $\theta_0 = 0,1$ ;  $v = 10^4$  см/сек<sup>-1</sup>. относительно эффузионных сосудов <sup>28</sup>. Вопросы влияния геометрии измерительной системы затрагивались и в работах <sup>40-43</sup>.

На рис. 2, б показано взаимное расположение эффундирующего цилиндра и трех образцов коллиматоров, использованных при вычислениях. Коллиматор состоял из двух коаксиальных круглых диафрагм, определяющих изображенные на рисунке прямые круговые «конусы видимости» ВАВ, DCD и ЕСЕ. Ими ограничены области поверхности цилиндра, с которых десорбирующиеся и отраженные частицы могут сквозь коллиматор попасть в детектор; последний предполагается идеальным, т. е. регистрирует 100% попавших в него частиц. Уравнение (2.6) в сочетании с (2.2), (2.3)—(2.5) отличается от обычного уравнения Клаузинга 57 тем, что, во-первых, это уравнение с запаздывающим аргументом; во-вторых, оно существенно двумерное; в-третьих, здесь впервые в задачах этого толка явно введены уравнения кинетики адсорбции. Тем самым

система (2.2)—(2.8) становится аналогичной системам сорбционным <sup>32,33</sup>, а ее стационарный случай широко используется в односкоростных задачах теории переноса нейтронов <sup>35</sup>. Нам теперь ничто не мешает результаты типа рис. 3 (которые, по существу, полностью описывают картину внутри цилиндра) использовать для вычисления эффузионных потоков из цилиндра. Например, возможно определение коэффициента Клаузинга — эффективного сопротивления рассмотренного цилиндра движущимся через него молекулярным потокам в зависимости от адсорбционных и геометрических характеристик сосуда (см. гл. 5).

Сигналы идеального детектора можно было вычислить в зависимости от (см. рис. 2, 6) смещения эффузионного цилиндра по оси z и поворота вокруг этой же оси на заданный угол  $\alpha$  (при неподвижных, но сменных коллиматорах), а также в зависимости от времени.

Мы опускаем полученные индикатрисы (т. е. зависимости  $I(\alpha, z)$ , а приводим (рис. 4) липь временные зависимости при фиксированных  $\alpha, z$ . Параметры расчета приведены в подписи под рисунком.

Обратим внимание на рост сигнала детектора в случае кривой 3 при спаде для остальных «геометрий». Это объясняется сочетанием «широты взгляда» коллиматора типа *DCD* и смещением его «точки зрения» относительно оси цилиндра (на 2,66 *см*). В этой позиции детектор «видит» лишь возрастающую во времени эмиссию с устья цилиндра (см. рис. 3), куда переходят частицы со дна.

#### ЭФФУЗИЯ И ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

Итак, при протекании строго одних и тех же процессов (см. рис. 3) внутри одних и тех же цилиндров мы получим в результате измерений довольно различные картины (см. рис. 4), которые (если не знать истинных причин такого различия) мы были бы вольны толковать по своему усмотрению.

Непосредственное рассмотрение индикатрис эффузии <sup>28</sup> приводит к выводу об их постепенном расширении со временем и при увеличении «зрачка» коллиматора. В этом проявляется возрастание энтропии системы.



Рис. 4. Сигнал детектора *I* для различных систем коллиматор — детектор. Параметры расчета те же, что и на рис. 3. Коллиматоры и цилиндр (см. рис. 2, б) выполнены в одном масштабе. Значения кривых с номерами от *1* до 9 ясны из таблицы:

Тип колли- матора (по рис. 2,6) DCD					ECE		BAB			
№ кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Смещение по оси, см	0	1,33	2,66	0	0,43	0,87	0	0,36	0,72	

Теперь несколько подробнее опишем ситуацию в каждой из серий вопросов, определяющих сложный эффузионный процесс.

## 3. РОЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ КИНЕТИКИ

## а) Априорная ошибка измерения коэффициента конденсации. Гистерезисные явления при адсорбции

В нашем примере были написаны уравнения (2.1) кинетики адсорбции Лэнгмюра. Формально они могут быть заменены на (или к ним можно присоединить) уравнения кинетики любой другой мономолекулярной ю. н. любитов

реакции \*). В случаях более сложных, например, реакции бимолекулярной, усложнится не только химико-кинетическая часть, но и уравнения для транспорта реагентов и продуктов реакции.

Напомним (см. (1.1)) определение коэффициента конденсации:

$$\alpha_{\rm R} = \frac{\sigma - \varphi}{\sigma - \sigma_0} = \frac{\sigma - \varphi}{\sigma - \varphi_0} \,. \tag{3.1}$$

Выражение (3.1) используется и в стационарном и в переходном режимах, но при равновесии оно дает неопределенность:  $\alpha_{\kappa} = 0/0$ .

Чем ближе к равновесию, тем выше ошибка измерения  $\alpha_{\kappa}$  и значит, тем строже требования к точности измерительной аппаратуры. Простым дифференцированием (3.1) получим выражение относительной априорной ошибки определения  $\alpha_{\kappa}$  через относительные опибки бо и бо определений о и  $\varphi$ :

$$\delta \alpha_{\mathbf{R}} \equiv \frac{d\alpha_{\mathbf{R}}}{\alpha_{\mathbf{R}}} = \frac{\varphi}{|\varphi - \sigma|} (\delta \varphi + \delta \sigma) + \frac{\varphi_0}{|\varphi_0 - \sigma|} (\delta \varphi_0 + \delta \sigma).$$
(3.2)

Дадим формулу для вычисления относительной ошибки скорости испарения (или десорбции) в зависимости от относительной ошибки определения температуры адсорбента  $\delta T_n$ :

$$\delta \varphi = \frac{E_a}{kT_{\pi}} \, \delta T_{\pi}, \tag{3.3}$$

где  $E_a$  — теплота испарения (или десорбции), k — постоянная Больцмана.  $E_a/kT_{\pi}$  достигает значений ~50, поэтому для получения малых бф



Рис. 5. Преобразование σ→ φ (по эксперименту<sup>67</sup>) — взаимодействие пучка КС1 со сколом монокристалла КС1.

Равновесие при  $\sigma = \varphi$  в точке А. Штриховые линии по фотометрическому приближению (1.2);  $\alpha_{\rm K} = 0$  (1), 0,5 (2) и 1 (3).

требуются весьма точные измерения температуры. При измерениях  $\alpha_{\rm K}$  требования к точности еще более ужесточаются, так как из рассмотрения (3.2) видно, что, например, множитель  $\varphi_0/|\varphi_0 - \sigma|$  с приближением к равновесию неограниченно растет. В чрезвычайно подробном и рекордном по точности измерений ( $\pm 0.1\%$  по  $\sigma$  и  $\varphi$ ,  $\pm 0.1$  °C по постоянству поддержания температуры и  $\pm 0.7$  °C по точности температурных измерений) исследовании <sup>67</sup> найдены важные подробности о поведении  $\alpha_{\rm K}$  молекул KCl на вакуумном сколе монокристаллов KCl. Исследовались зависимости  $\alpha_{\rm K} = \alpha_{\rm R}$  (s,  $T_{\rm n}$ ), где  $s = \sigma/\sigma_0$ ,  $T_{\rm n}$  — температура поверхности монокристалла. Оценки по формулам (3.2), (3.3) дают  $\delta \alpha_{\rm K} \approx (10-100)\%$ . Ошибки, к сожалению, не оцениваются и не обсуждаются авторами <sup>67</sup>.

656

<sup>\*)</sup> Например, если нас интересует только кинетика адсорбции, то накоплена больчлая коллекция разнообразных эмпирических и полуэмпирических кинетических уравнений адсорбции и десорбции: уравнение Лэнгмюра (помимо идеального уравнения (2.1) имеется эмпирическое уравнение Лэнгмюра, не совпадающее с (2.1)), уравнение Рогинского — Зельдовича, уравнения Квана, Бэнхема — Барта, Темкина и т. д.; соответствующие им распределения адсорбента по теплотам адсорбции, изотермы адсорбции и другие закономерности рассмотрены в фундаментальных работах Рогинского <sup>258</sup> и Кипермана <sup>30</sup>.

тим сходство этого рисунка с данными <sup>68</sup> по адсорбции воды на ZrO<sub>2</sub> (рис. 6.) Сходство возрастает, если их представить в одних и тех же координатах.

Обсуждение многочисленнейших аналогичных данных по гистерезису адсорбционно-десорбционных изотерм (см., например, <sup>69</sup>) велось в основном в терминах размеров и форм пор адсорбентов. Данные типа <sup>67,68</sup> (а также см. ниже обсуждение <sup>52,57</sup>) говорят

о других возможностях: энергетическая не-  $\sigma$ - $\varphi$ , однородность, фазовые переходы, образование зародышей и т. п.

В работе <sup>234</sup> дано чисто кинетическое объяснение эффекта гистерезиса на пористых сорбентах, заключающееся в несоответствии концентраций подвижной и неподвижной фаз. Как подробно показано в работе (1971 г.) П. П. Золотарева <sup>194</sup>, если процесс десорбции соответствует изотерме a = a(c), то адсорбция идет с «изотермой соответствия»  $a' = a_0 - a(c)$ , где  $a_0$  — начальная адсорбция в данной точке поры, а c — концентрация подвижной фазы. Но такое объяснение здесь не проходит.

В недавних исследованиях <sup>141-143</sup> продемонстрированы нетривиальные особенности кинетики диффузионной миграции углерода между поверхностью и объемом Re и Rh.



Рис. 6. Гистерезис кинетики процесса (адсорбция — десорбция воды на ZrO<sub>2</sub>, эксперимент<sup>68</sup>).

На рис. 7 показаны интенсивности десорбции мономеров NaCl и димеров (NaCl)<sub>2</sub> с различных подложек в зависимости <sup>75</sup> от температуры  $T_{\rm m}$ 



Рис. 7. Десорбция <sup>75</sup> мономеров  $I^{23}$  (1, 2, 6, 7) и димеров  $I^{81}$  (3-5) хлористого натрия в зависимости от  $T_n$  для разных мишеней.

1 — W, Та, 2, 5 — Pt, 3 — W, 4 — Та, 6 — испарение без падающего пучка — по Лэнгмюру; 7 — испарение под падающим пучком.  $T_{\rm O}$  — температура источника молекулярного пучка 933 °K. Масштаб кривых 3—5 увеличен в 3,3 раза, 1—5 получены при понижении  $T_{\rm H}$ , 6,7 — при повыщении  $T_{\rm H}$  (одинаковы для всех мишеней).

этих подложек, падающего на мишень потока  $\sigma_i$  и изменения  $T_{\rm n}$  (см. подпись под рисунком). При температурах выше T', количество конденсата на мишенях из W и Та не растет пропорционально времени экспозиции мишени под пучком, а сравнительно быстро (за время  $10^{-3}-10^{-5}$  сек) устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие и накопление конденсата останавливается. При  $T_{\rm n} < T'$ , несмотря на то, что частьмолекул отражается (или десорбируется), имеется приблизительно постоянная скорость накопления конденсата (постоянная, но разная для разных

5 уФН, т. 119, вып. 4

 $\sigma_i$  и  $T_n$ ). T' — температура равновесия между падающим пучком и конденсатом растет с ростом  $\sigma_i$ . Ход кривой 5 (мишень из Pt) существенно отличается от хода 3; 4, хотя по гипотезе <sup>47</sup> все они должны идти совершенно одинаково. Если вести измерение не при монотонном снижении температуры  $T_n$  (как для кривых 2, 5), а, наоборот, постепенно повышая  $T_n$ , то получается кривая 7 (тоже мишень из Pt). Практически эта же кривая получается (при  $T_n < T'$ ), если  $T_n$  понижать достаточно медленно (кри-



Рис. 8. Степень диссоциации CsCl при различном покрытии иридия углеродом <sup>76</sup>. вая 1). Удается в течение времени ~десятков секунд наблюдать кинетическую кривую изотермического перехода с кривой 2 на кривую 1; 7, например, по вертикали AB.

Примечательной особенностью кривых типа 5\*) является та, что снижение степени диссоциации димеров (выше  $\sim T'$ ) сопровождается увеличением гистерезиса кривых десорбции. Это естественно объяснить снижением времени адсорбции димеров на углеродном слое, покрывающем платину, что понижает и вероятность диссоциации, и вероятность зарождения кристаллов поваренной соли. Это предположение подтверждено пря-

мым экспериментом <sup>237</sup>, когда на установке <sup>54</sup> было показано, что очищенная от углерода платина дольше удерживает частицы хлористого натрия, чем платина, покрытая углеродом.

Не вдаваясь в подробный анализ, можно утверждать, что гетерогенная реакция (3.4):

$$(NaCl)_2 \rightleftharpoons 2 NaCl$$
 (3.4)

на разных подложках идет по-разному. Явление, аналогичное <sup>52,75</sup>, наблюдалось <sup>76-79,141-143</sup> на примере реакции

$$CsCl \rightarrow Cs + Cl$$
 (3.5)

при значительно более высоких температурах (1300—2100 °K) на металлах платиновой группы, в разной степени покрытых углеродом.

Авторами <sup>76</sup> показано, что коэффициент ионизации  $\beta$ , приведенный на рис. 8 как функция температуры, равен степени диссоциации CsCl по (3.5). Содержание углерода на поверхности Ir падает с ростом его температуры: оно максимально в точке *1*, равно монослою в точке *2* и близко к 0 в точке *3*. Специальными опытами было показано, что отравляющим (по отношению к реакции (3.5)) действием углерод обладает лишь в состоянии двумерной кристаллической решетки и не обладает в состоянии двумерного газа.

Такого рода результаты, по-видимому, вынуждают по-новому относиться к методике использования двойной эффузионной камеры <sup>124,125</sup>, в частности, к выбору и подготовке материалов этих камер, а также вычислению критерия достаточной малости эффузионного отверстия. Как известно <sup>64</sup>, это отверстие должно быть столь малым, чтобы было обеспечено химическое равновесие внутри эффузионного сосуда. Но в тех случаях, когда кинетическая степень диссоциации, например, димеров, мала (как на рис. 7), а эффузионное отверстие слишком большое, количество эффундирующих димеров может оказаться выше равновесного (т. е. того количества, которое было бы при бесконечном числе актов влево и вправо по реакции (3.4).

<sup>\*)</sup> В последующем исследовании <sup>236</sup> нами был обнаружен монотонный переход от кривой 5 к равновесной кривой (почти типа 4) при постепенном снижении концентрации углерода на платине и иридии.

б) Испарение при переменных пересыщениях

На рис. 9 даны результаты <sup>52,65</sup> изобарической десорбции NaCl и (NaCl)<sub>2</sub> с пленки поваренной соли, напыленной на Та. Зафиксированные зависимости авторами были названы «аномальными», в основном из-за того, что



Рис. 9. Парциальные давления мономеров (1, 2, 5, 6) и димеров (3, 4, 7, 8) над пленкой хлористого натрия, напыленной на танталовую подложку. 2, 4 — испарение по Лэнгмюру, 1, 3 — по Кнудсену. Испарение под падающим пучком и при температуре источника молекулярного пучка T = 1044 °K (5, 7) и 1015 °K (6, 8).



ранее не наблюдались. Позднее <sup>66</sup> такие кривые были зарегистрированы для пленок кадмия, напыленных на W (рис. 10), для суммарного потока



Рис. 11. Изобары десорбции хлористого калия со скола его монокристалла, рассчитанные на основе эксперимента <sup>67</sup>.

Испарение по Кнудсену (1) и Лэнгмюру (2); изобары при разных давлениях (mop), суммарных потоках на поверхность; 3·10<sup>-7</sup> (3), 3,4·10<sup>-8</sup> (4) и 3,4·10<sup>-9</sup> (5).

молекул хлористого калия <sup>67</sup> (без разделения на мономеры и димеры) и с поверхности (100) монокристалла KCl (рис. 11 \*)). Хорошо виден общий

<sup>\*)</sup> Экспериментальные данные <sup>67</sup> получены в изотермическом режиме ( $T_n =$  = const); рис. 11 — специально выполненная Ю. А. Гельманом трансформация данных <sup>67</sup> в изобарные координаты, за что автор ему выражает признательность.

характер рис. 9—11. Основным является то, что изобары десорбции в координатах lg  $\varphi = f(1/T(^{\circ}K))$  идут под углом к линиям лэнгмюровского испарения и кнудсеновской эффузии. Это и дает нам право утверждать, что стационарно \*) испаряющееся тело не может испарить меньше, чем по Лэнгмюру, но с него может уходить поток частиц больше, чем по Кнудсену.

## в) Электронномикроскопические исследования

В последнее время опубликованы подробные кинетико-морфологические исследования <sup>80,173</sup> осадков Au и Ag на сколах щелочно-галоидных монокристаллов. Анализ экспериментальных данных позволяет получить  $D_s/\mu$  и  $D_s/\mu^2$  ( $D_s \rightarrow$ коэффициент поверхностной диффузии), а значит, и порознь  $D_s$  и  $\mu$ . Эти работы упомянуты здесь, как дающие возможность измерять чрезвычайно малые  $\mu^{-1}$  и  $D_s$  (см. табл. I, полученную нами на основе данных <sup>80</sup>).

Таблица I<sup>80</sup>

Параметры (см. формулы (3.6), (3.7)), определяющие времена адсорбции и коэффициент поверхностной диффузии, измеренные при температурах  $T_{\rm H}=270-300~{\rm °C}$ 

Комбинация адсорбат адсорбент	Au NaCl	Au KCl	Au KBr	Ag NaCl	Ag KCl	Ag KBr
$ \begin{array}{c} E_{a}, \ \mathfrak{I}_{b}\\ E_{d}, \ \mathfrak{I}_{b}\\ \mu_{0}, \ ce\kappa^{-1}\\ D_{0s}, \ cm^{2}ce\kappa^{-1}\\ \mu^{-1} \ (500^{\circ} \text{ K}), \ ce\kappa\\ D_{s} \ (500^{\circ} \text{ K}), \ cm^{2}ce\kappa^{-1}\\ \frac{D_{s}}{\mu} \ (500^{\circ} \text{ K}), \ cm^{2} \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,69\\ 0,31\\ 1,1\cdot10^{12}\\ 3,9\cdot10^{-4}\\ 6,6\cdot10^{-6}\\ 3,5\cdot10^{-7}\\ 2,3\cdot10^{-12}\end{array}$	$0,71 0,27 4,2.10^{11} 2,0.10^{-5} 2,9.10^{-5} 6,7.10^{-9} 1,8.10^{-13}$	$0,790,421,2 \cdot 10^{13}1,8 \cdot 10^{-2}6,5 \cdot 10^{-5}1,1 \cdot 10^{-7}7,2 \cdot 10^{-12}$	$0,61 \\ 1,19 \\ 4,7\cdot10^{11} \\ 5,8\cdot10^{-6} \\ 2,6\cdot10^{-7} \\ 1,6\cdot10^{-8} \\ 4,2\cdot10^{-15} $	$0,410,081,5 \cdot 10^{10}3,2 \cdot 10^{-7}8 \cdot 10^{-8}2,9 \cdot 10^{-8}2,3 \cdot 10^{-15}$	$0,470,193,7 \cdot 10^{10}2,1 \cdot 10^{-5}1,3 \cdot 10^{-6}5,8 \cdot 10^{-8}7,5 \cdot 10^{-14}$

В достаточно узком температурном интервале и при малых степенях заполнения поверхности справедливы формулы:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{\rm II}}\right), \qquad (3.6)$$

$$D_{s} = D_{0s} \exp\left(-\frac{E_{d}}{kT_{\pi}}\right). \tag{3.7}$$

Приведенные чрезвычайно малые времена жизни при умеренно высоких температурах приводят к почти полному отражению пучков Au и Ag от соответствующих поверхностей щелочно-галоидных кристаллов. Но как только появляются кластеры  $(Au)_n$  и  $(Ag)_n$  при  $n \ge 2$ , то атомы Au и Ag, принадлежащие этим кластерам, «живут» на той же поверхности, по-видимому, столь же долго, сколько находятся на собственной золотой или серебряной поверхности при этих температурах. Грубая оценка для времени адсорбции атомов золота на золотом адсорбенте дает ~300 лет при ~500 °K.

<sup>\*)</sup> При нестационарном режиме зафиксированы <sup>67</sup> затухающие колебания десорбции.

#### r) О связи феноменологических коэффициентов

В феноменологической теории <sup>115,177</sup> взаимодействия молекул с поверхностью для достаточно идеализированной модели получен ряд соотношений между некоторыми находящимися в употреблении коэффициентами и параметрами, характеризующими это взаимодействие: константами

скоростей адсорбции и десорбции, коэффициентами прилипания, конденсации, аккомодации, инерционными и частотными безразмерными параметрами, константами простейшей аппроксимации потенциалов взаимодействия.

Основные черты модели составляют: 1) потенциал взаимодействия — комбинация экспоненциально зависящего от расстояния отталкивания и постоянного притяжения; глубина ямы —  $E_a$ ; 2) пренебрегается взаимодействием адатомов; 3) решается классическая задача, ввиду того, что при  $2 < E_a/kT_n < 100$ дискретностью энергетических уровней можно пренебречь; 4) существенные параметры задачи: а) m — отношение массы молекулы газа  $m_r$  и массы атома поверхности  $m_n$ ; б)  $\omega$  — отношение частот колебаний  $\omega_r$  адатома! и атома



Рис. 12 <sup>177</sup>. Предэкспоненциальный множитель выражения для времени адсорбции.

 $\begin{array}{l} I-2\pi\omega_{n}^{-1}; 2-m=1; 3-m=0,2. \ \text{Экспериментальные данные адсорбат/адсорбент:} \\ \underline{4-(Rb/W)}^{200} & \underline{5-(Ag/W)}^{199}; & \underline{6-}\\ (Cs/W)^{198}; & 7-(Ti/W)^{197}; & \underline{8-(Ga/W)}^{199}, \\ \underline{9-(Cd/W)}^{199}; & [\mu^{-1}]=cex. \end{array}$ 

частот колебаний  $\omega_{\rm r}$  адатома! и атома поверхности  $\omega_{\rm n}$ ,  $\omega = \sqrt{k_{\rm r}/k_{\rm n}m}$ , где  $k_{\rm r}$  и  $k_{\rm n}$  — константы упругости связи адатома и атома поверхности.

Получена более совершенная зависимость  $\mu = \mu (E_a, T_n)$  (с обоснованием компенсационного эффекта (см. <sup>30</sup>, стр. 313) зависимости предэкспоненты в формуле Френкеля (3.6) от теплоты адсорбции):

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{0:} \boldsymbol{\Gamma} \left( \boldsymbol{\delta} \right), \tag{3.8}$$

где

$$\Gamma'(\delta) = \exp\left(-\delta + \frac{\delta}{a^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\delta}}{a}\right), \qquad (3.9)$$

$$\delta = \frac{E_a}{kT_{\pi}} ; \qquad (3.10)$$

а — экспериментально определяемый параметр.

Предсказаны эффекты адиабатического взаимодействия при некоторых резонансных частотах, когда вероятность захвата частицы сильно возрастает. На рис. 12 даны примеры зависимостей lg ( $\mu_0^{-1}$ ) = f ( $\omega$ , m). Приведем табл. II (см. стр. 662) характерных параметров <sup>115, 177</sup>. Почти безнадежно трудно дать обзор всех работ хотя бы по кинетике адсорбции (не говоря уже о гетерогенной химии) даже за последние 5—10 лет. Но информация такого рода может иметь непосредственное отношение к эффузионной тематике. Как только берется данная комбинация: эффузионный сосуд — эффундирующее вещество, тотчас возникают все вопросы о кинетике и термодинамике адсорбции и других возможных взаимодействиях <sup>89-94,96</sup>.

Недавно вышел довольно полный справочник <sup>164</sup> (где учтена литература примерно по 1971—1972 гг.), включающий адсорбционные характеристики, однако по большинству цитируемых работ настоящий обзор и книга <sup>164</sup> не пересекаются.

## Таблица I

Адатом подложка	Час- тот- ный пара- метр ω	Инер- цион- ный па- раметр т	Глубина адсорб- ционной ямы, б (3.10)	$\frac{E_a}{kT \circ \mathbf{K}} (3.6)$	Предэкс- пон. мно- житель в формуле (3.6) µ0 <sup>-1</sup> , сек	Период колеба- ний адатома 2π/ω <sub>г</sub> , сек	Темпера- турный диапазон Т <sub>п</sub> , °К	Экспе- ри- мент
Cd/W Ga/W Ti/W Cs/W Ag/W Rb/W Ar/Ag Ne/Au Kr/Ag Ar/Pt Ar/W Kr/W Kr/W Kr/W Kr/Pt Xe/Pt Xe/Ag Xe/Au	$\begin{array}{c} 2,67\\ 2,66\\ 2,45\\ 2,14\\ 1,72\\ 1,61\\ 2,55\\ 2,39\\ 2,30\\ 2,25\\ 2,30\\ 2,20\\ 2,10\\ 2,05\\ 2,02\\ 1,00\\ 1,75\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0, 611\\ 0, 379\\ 0, 260\\ 0, 722\\ 0, 585\\ 0, 465\\ 0, 370\\ 0, 102\\ 0, 777\\ 0, 205\\ 0, 218\\ 0, 456\\ 0, 203\\ 0, 673\\ 0, 430\\ 0, 716\\ 1, 217\\ 0, 666\end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c} 20700\\ 37700\\ 61300\\ 32800\\ 33700\\ 30200\\ 380\\ 270\\ 530\\ 1420\\ 850\\ 1950\\ 1040\\ 3130\\ 840\\ 3800\\ 17700\\ 4400 \end{array}$	$\begin{array}{c} 9,4\cdot 10^{-11}\\ 2,0\cdot 10^{-11}\\ 2,3\cdot 10^{-12}\\ 6,3\cdot 10^{-13}\\ 2,8\cdot 10^{-13}\\ 2,5\cdot 10^{-13}\\ 4,5\cdot 10^{-11}\\ 4,2\cdot 10^{-11}\\ 1,7\cdot 10^{-11}\\ 1,4\cdot 10^{-11}\\ 1,4\cdot 10^{-11}\\ 4,8\cdot 10^{-12}\\ 4,8\cdot 10^{-12}\\ 1,2\cdot 10^{-11}\\ 6,6\cdot 10^{-12}\\ 6,5\cdot 10^{-12}\\ 2,7\cdot 10^{-12}\\ 7,6\cdot 10^{-12}\\ 5,3\cdot 10^{-12}\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,2\cdot 10^{-13}\\ 3,1\cdot 10^{-13}\\ 2,9\cdot 10^{-13}\\ 2,5\cdot 10^{-13}\\ 2,5\cdot 10^{-13}\\ 3,9\cdot 10^{-13}\\ 1,9\cdot 10^{-13}\\ 5,4\cdot 10^{-13}\\ 7,0\cdot 10^{-13}\\ 4,9\cdot 10^{-13}\\ 4,9\cdot 10^{-13}\\ 4,6\cdot 10^{-13}\\ 2,7\cdot 10^{-13}\\ 4,2\cdot 10^{-13}\\ 4,2\cdot 10^{-13}\\ 4,4\cdot 10^{-13}\\ 4,0\cdot 10^{-13}\\ 5,0\cdot 10^{-13}\\ 5,0\cdot 10^{-13}\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 900-1100\\ 1600-2000\\ 2000-2500\\ 600-1100\\ 1100-1400\\ 1100-1250\\ 14-140\\ 10-100\\ 30-240\\ 70-540\\ 40-320\\ 140-750\\ 80-400\\ 310-1250\\ 100-350\\ 370-1120\\ 100-350\\ 370-1120\\ 100-670\\ 750-2000 \end{array}$	169 196 197 198 199 200 201 201 201 201 201 201 201 201 201

Параметры ω и E<sub>a</sub>/k (3.10), определенные из сравнения результатов экспериментов по времени адсорбции с теорией <sup>115</sup>, <sup>177</sup>

#### 4. ЛОКАЛЬНАЯ КИНЕМАТИКА. ЭНЕРГООБМЕН

## a) Наблюдаемые и вычисляемые локальные индикатрисы

При описании пространственного распределения рассеянных поверхностью молекул до самого последнего времени доминировала гипотеза Максвелла — Кнудсена о зеркально-диффузном рассеянии. Сведения, касающиеся перераспределения энергии между различными степенями свободы рассматриваемой системы газ — поверхность, были весьма ограниченными.

Характер рассеяния молекул поверхностью зависит от отношения глубины потенциальной ямы  $E_a$  к энергии прилетевшей молекулы  $kT_{\sigma}$ , о чем было сказано в начале Введения. Более подробный анализ безразмерных критериев, управляющих взаимодействием газа с твердым телом, выполнен в цитированных ранее работах <sup>115,177</sup>.

В подавляющем числе эффузионных экспериментов  $E_a/kT_{\sigma} \gg 2.5$ и основной материал данной главы относится к этой ситуации. Однако физически наиболее яркие результаты получены для квазиупругого и неупругого рассеяния, что очень кратко рассмотрено в конце главы.

Подход к необходимости работы в сверхвысоком вакууме должен быть трезвым. Например, свойства поверхности кристалла, граничащего со своим насыщенным паром, отличаются от свойств поверхности того же кристалла, когда над ним сверхвысокий вакуум. В этих двух случаях различны и структура и состав и зарядовое состояние поверхности и условия энергообмена с окружающим пространством.

Для оценки релаксационных явлений при взаимодействии молекул с поверхностью в работе <sup>104</sup> предлагается использовать решение <sup>105</sup> уравнения Фоккера — Планка в пространстве импульсов частиц. Два предельных результата <sup>104</sup> не вызывают сомнения: 1) если частица имеет очень большое время адсорбции и малое время релаксации (быстро «забывает» начальный импульс), то она улетает с поверхности по закону распределения в пространстве, не зависящему от предыстории частиц; 2) наоборот, при малом времени адсорбции по сравнению со временем релаксации начального импульса (или при относительно большой величине этого импульса) частицы сохраняют «память» о начальном состоянии и закон их пространственной эмиссии будет зависеть от параметров пучка частиц, падавших на поверхность. Там же, кроме того, рассмотрено перераспределение энергии между колебаниями молекулы и фононами решетки и проявление этого перераспределения на индикатрисе эмиссии.

Большая работа по прояснению ситуации в этой области и по подготовке и проведению численных расчетов выполнена школой Валландера <sup>106</sup>. В аспекте данной главы там имеются расчеты трансформации микролокальных индикатрис в макроиндикатрисы эмиссии. Расчеты выполнены при различных предположениях о структуре поверхности (например, случайная, нормальная гауссовская шероховатость) и о законах локальной эмиссии (зеркальное или косинусное отражение) и т. п.

На очень малых площадках законы локальной эмиссии могут заметно отличаться от менее локальных законов для большей поверхности, поэтому требуется вводить масштабы малости площадок. Макроповерхность далеко не идеально гладкая, но ее малые участки можно считать таковыми.

В работе <sup>103</sup> после подробнейшего анализа принципа детального равновесия в случае системы газ — поверхность получено вместо закона косинуса:

$$I_{\Omega_{c}}(\Omega_{\Omega_{c'}})\cos\theta_{c} = I_{\Omega_{c'}}(\Omega_{c})\cos\theta_{c'}, \qquad (4.1)$$

где  $\theta_i$  — угол между рассматриваемым направлением и нормалью к площадке;  $\Omega_i$  — телесный угол;  $I_{\Omega_i}(\Omega_h)$  — число. частиц, рассеиваемых в секунду в единицу телесного угла  $\Omega_h$ , происшедших от потока частиц, упавших из телесного угла  $\Omega_i$ . Этот факт аналогичен в оптике теореме взаимности Гельмгольца и названная аналогия уже отмечалась ранее (<sup>9</sup>, стр. 65).

Экспериментальные данные, подтверждающие соотношение (4.1) и цитируемые в работе <sup>103</sup>, относятся к взаимодействию Ar с поверхностью Ag, когда адсорбционный захват маловероятен; (4.1), по-видимому, не применимо в крайних случаях больших и малых  $E_a/kT_{\rm H}$ .

Многочисленные попытки обнаружить отклонение от закона косинуса при больших  $E_a/kT_{\rm n}$  не привели к успеху (имеющиеся аномалии отмечены ниже) ни в случае лэнгмюровского испарения <sup>100</sup>, ни для продуктов химического взаимодействия молекулярных пучков с поверхностью <sup>99</sup>. Надежды на обнаружение большой анизотропии в таком проявлении ангармонизма колебаний решетки кристалла, каким является испарение при достаточно высоких температурах, как правило, несостоятельны, и требуют обычно недостижимой точности эксперимента.

Тем не менее имеется несколько случаев анизотропии испарения эмиссии частиц с тепловыми скоростями. В работах <sup>178,183–185</sup> обнаружена сильная анизотропия кинетики испарения монокристаллов CdS и ZnO с ярким проявлением и морфологической неоднородности различных граней.

Пока еще не объяснено явление <sup>101,116</sup> резко не косинусной эмиссии ионов PbI<sup>+</sup> и SnCl<sup>+</sup>, полученных из молекул PbI<sub>2</sub> и SnCl<sub>3</sub> в процессе поверхностной ионизации.

#### ю. н. любитов

## б) Обмен поступательной энергией в связи с индикатрисами рассеяния

Энергообмен поступательной энергии молекул газа с поверхностью описывается коэффициентом аккомодации  $\alpha_a$ , определяемым сходно с определением  $\alpha_k$ :

$$\alpha_a = \frac{T_\sigma - T_\varphi}{T_\sigma - T_{\rm II}}, \qquad (4.2)$$

где  $T_{n}$ ,  $T_{\phi}$ ,  $T_{\sigma}$  — температура, соответственно, поверхности, падающего и уходящего газового потока.

Исследования (тоже при больших  $E_a/kT_n$ ) для разных комбинаций: 1)  $T_{\sigma} > T_n$  (например <sup>144</sup>, пучки Au и Cr — поверхность NaCl); 2)  $T_{\sigma} < T_n$ (например, пучки NaCl и Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на поверхности Ta в работе <sup>74</sup>, на поверхности Ta, W, Pt — в работе <sup>75</sup>, пучок CsCl на поверхности металлов платиновой группы, как чистых, так и покрытых углеродом, — в работах <sup>63,143</sup>, пучок In — на поверхности Si в работе <sup>182</sup>), обнаружили, что  $T_{\varphi} \cong T_n$ , т. е.  $\alpha_a \approx 1!$ 

Отмеченная полнота аккомодации позволяет получать уникально как низко-, так и высокотемпературные молекулярные пучки. Действительно,





1 — рассеяние по закону косинуса при  $T_{\Pi} = 300$  °K,  $T_{\sigma} = 300$  °K, пучки  $H_2$ , N<sub>2</sub>, CO, Ar; на платине дифракцией медленных электронов зафиксирована двумерная решетка CO — C (4 × 2); 2 — рассеяние Ar,  $T_{\Pi} = 550$  °K,  $T_{\sigma} = 300$  °K; 3 — рассеяние Ar,  $T_{\Pi} = 1000$  °K,  $T_{\sigma} = 300$  °K; 4 — рассеяние H<sub>2</sub>,  $T_{\Pi} = 1000$  °K,  $T_{\sigma} = 300$  °K; 2 — 4 — поверхность платины — чистая. Стрелкой показан угол падения 45°.

измерение эффективности ионизации от ионизационном пространстве <sup>177, 143, 182</sup>. еще только при помощи селектора скоростей можно получить, например, пучок золота заметной интенсивности с эффективной температурой ~300 °С (так как давление пара золота при этой температуре ~ $10^{-22}$  mop, т. е. не обнаружи́мо мало́) или пучок CsCl при 1800 °С (так как давление пара CsCl столь велико́ (~ $10^3$  mop), что мы выйдем за пределы режима молекулярного течения).

Перечислим несколько способов измерения поступательной температуры молекулярных пучков: 1) измерение распределєний частиц по скоростям либо при помощи селектора скоростей Штерна (см., например, обзор<sup>20</sup>), либо методом отклонения в электрическом поле ионов, получаемых из исследуемого пучка<sup>144,179</sup>; 2) измерение времени пролета пакета молекул заданного расстояния <sup>180,181</sup>; 3) времени нахождения частиц в

В цикле работ <sup>86-88</sup> были одновременно измерены и времена жизни и локальные индикатрисы рассеяния  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  на поверхности кремния. Авторами не отмечается корреляция между степенью зеркальности отражения и временем жизни частиц на поверхности, но замечена зависимость времени прилипания от взаимной ориентации пучка и мишени, а также рост времени жизни на поверхности в ряду:  $H_2 \rightarrow O_2 \rightarrow Cl_2$ . Большая реакционная способность кремния, по-видимому, потребует проведения аналогичных измерений в значительно более глубоком вакууме, чем  $10^{-8} \ mop^{-88}$ .

При существенно меньших  $E_a/kT_n$ , чем в случаях, рассмотренных выше, экспериментально исследовалось <sup>108–114</sup> рассеяние Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> на металлических подложках. Была зафиксирована обсуждавшаяся теоретически <sup>102–104,115</sup> связь между неполнотой аккомодации и появлением квазизеркального рассеяния и, кроме того, ответственность адсорбционных слоев за степень энергообмена частиц пучка и поверхности.

На рис. 13, где репродуцирована часть результатов <sup>114</sup>, хорошо видно, что увеличение адсорбционного покрытия поверхности (111) монокристалла платины увеличивает степень диффузности рассеяния.

## в) Структурные и динамические исследования

За последние 5—6 лет многим из эффектов, которыми прославились исследования рассеяния тепловых нейтронов на твердых телах, уже найдены аналогичные эффекты при рассеянии молекулярных цучков поверхностями кристаллов. Малые сечения рассеяния и сравнительно слабые интенсивности нейтронных пучков не дают возможности исследовать поверхность. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и дифракция медленных электронов хотя и позволяют зондировать поверхность, но обычно включают в зону рассеивающей мишени несколько приповерхностных атомных слоев. С этим связаны затруднения в интерпретации получающихся дифракционных картин и эффектов рассеяния.

В этом плане исследования рассеяния молекулярных пучков дают сведения, по крайней мере дополняющие другие исследования поверхности, а часто имеющие самостоятельное значение.

Говоря откровенно, к эффузионной тематике большинство исследований, проводимых при условиях сверхвысокого  $(10^{-9}-10^{-12} mop)$ , вакуума либо не имеют, либо имеют лишь косвенное отношение, так как давления внутри обычно используемых эффузионных сосудов достаточно велики (не менее  $10^{-2}-10^{-7} mop$ ), чтобы многие из ярких явлений рассеяния «стерлись» и «размазались». Но все-таки эти новые факты так интересны, а их применение столь многообещающе, что мы хотя бы коротко их перечислим, не претендуя и на полноту перечисления.

1) Как и тепловые нейтроны, молекулярные пучки могут рассеиваться упруго, если  $E_a/kT_\sigma$  достаточно мало́. При обеспечении, кроме того, соответствующих длин волн де Бройля получены дифракционные картины на поверхностных структурах. Исторически дифракция молекулярных пучков Не и H<sub>2</sub> на сколах щелочно-галоидных монокристаллов предшествовала нейтронной объемной дифракции <sup>208</sup>. В последние годы обнаружена дифракция Не на поверхности (112) W <sup>205,207</sup> и (110) WC <sup>206</sup>. Картины <sup>209</sup> дифракции D<sub>2</sub> на (110) WC оказались менее четкими (чем для He), что автор объясняет энергетическими переходами с участием вращательных степеней свободы. Традиционная дифракция на сколах монокристаллов щелочно-галоидных солей обогатилась исследованием поверхностных адсорбционных структур <sup>118</sup>.

2) Неупругое рассеяние молекулярных пучков уже дало сведения как о дисперсии частоты поверхностных колебаний, так и о функции распределения частот этих колебаний <sup>136,165</sup>. Реализация этих измерений объясняется необходимым сочетанием сравнительно малых  $E_a/kT_n$  и малыми  $kT_\sigma$ , что разрешает фиксировать рождение и гибель фононов решетки.

3) Малоугловое рассеяние молекулярных пучков на металлических поверхностих <sup>145,147</sup> позволило измерить поляризуемости атомов и молекул

пучка и выяснить зависимость потенциала их взаимодействия с поверхностью от расстояния до поверхности.

К этим результатам следует относиться со всей серьезностью ввиду их фундаментальности, что обеспечено и успехами в создании соответствующей аппаратуры и проведенными теоретическими изысканиями (см., например, литературу, цитируемую авторами <sup>118,136,146,147,165</sup>).

## 5. МАКРОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФУЗИИ

В предыдущих главах мы уже обсуждали общие черты и различие в законах фотометрии и теории распространения молекулярных пучков в сосудах. Перечислим физические причины огрублений, вносимых фотометрической моделью: 1) значительно меньшая и непостоянная скорость распространения молекул по сравнению со скоростью света; 2) широкий диапазон характерных времен взаимодействия молекул с поверхностью, в то время как фотометрия вообще не включает в себя кинетику; 3) наличие поверхностной диффузии молекул, не имеющей аналога в фотометрии; 4) отсутствие аналога в фотометрии химическим превращениям молекул, за исключением, может быть, простейшей гибели (в фотометрии — поглощение излучения); 5) пренебрежение в фотометрии волновой природой материи, поскольку она является частью геометрической оптики <sup>119, 120</sup>, можно было бы сказать, — частью линейной геометрической оптики.

Ограниченность предполагаемой линейности преобразования падающего молекулярного потока в уходящий уже обсуждалась (см. (1.2) и далее), но тем не менее эта гипотеза весьма популярна в теории движения молекулярных пучков (см. <sup>9,10</sup> и более поздние рецидивы <sup>121-123,204</sup> без учета химических превращений и с учетом таковых <sup>9,10, 60, 61, 126, 186</sup>). Фактически, та же физическая модель использовалась и в вычислениях методом Монте-Карло <sup>127-131, 134</sup>.

С современной точки зрения фотометрический подход ограничен по всем пунктам фотометрического приближения, хоть иногда (см. ниже) и эта модель описывает результаты эксперимента.

Выше (гл. 1) было сказано, что, имея готовые ответы для химической и локально-кинематической сторон эффузионной модели и зная форму эффузионного сосуда, можно полностью решить прямую эффузионную задачу. При этом главная ставка делается на применение современных численных методов — и средств, поскольку точного чисто аналитического решения задачи не существует, в частности, из-за отсутствия точных аналитических форм локальной индикатрисы и зависимостей типа  $\alpha_{\kappa} = \alpha_{\kappa}(\theta)$ , не говоря уже о кинетических коэффициентах более сложных химических систем.

a) Перечень форм, рассмотренных в фотометрическом приближении

Впрочем, и наипростейшая задача Клаузинга решалась обычно приближенно: линейная <sup>37,57</sup>, экспоненциальная <sup>9,10</sup> аппроксимация ядра, итерационные методы <sup>132</sup>, сведе́ния к системам алгебраических уравнений <sup>121–123,133</sup>, замена) интегрального уравнения на дифференциальное <sup>9,10,34,61,105</sup>, некоторые другие подходы описаны в работе <sup>120</sup> и широко представлены в математической литературе. Помимо разнообразных форм сосудов, рассмотренных ранее <sup>9,10</sup>, на рис. 14 изображено девять геометрических форм, рассматривавшихся в последние годы с фотометрических позиций (римские цифры соответствуют рис. 14):

I — цилиндрические трубки и капилляры, достаточно подробно рассмотренные ранее <sup>9,10,11</sup>. В работе <sup>135</sup> исследовано прохождение молекул через вращающийся цилиндр: рассчитаны пространственные распределения потоков атомов H, способных к рекомбинации на стенках с образованием H<sub>2</sub> <sup>60,61</sup>. Последние две работы весьма сходны по постановке задачи, но различаются по результатам, что связано с приближенным характером

решения <sup>61</sup> (сведе́ние к решению дифференциального уравнения диффузии; это может исказить распределение потоков на выходном конце капилляра).

II — цилиндр с точечным источником частиц, помещенным на оси трубки <sup>121</sup>. Рассчитаны распределения потоков внутри цилиндра.

III — цилиндр, на дне которого по определенному закону распределены источники молекулярных потоков (ранее исследовался <sup>9,10,122,123</sup>, но наиболее полный расчет с отходом от фотометрической модели выполнен в работах <sup>28,29</sup>).

IV — эффузионная ячейка Кнудсена. В фотометрическом приближении и пренебрегая влиянием эффузионного канала без вычисления пространственного распределения эффундирующих молекулярных потоков в работах <sup>122,123</sup> проведен расчет распределения молекулярных потоков внутри сосуда и суммарного однокомпонентного эффузионного потока. Более совершенные расчеты с учетом поверхностной диффузии обсуждаются ниже.

V — для так называемого открыто-

го реактора с отверстиями в дне и крышке, на внутренней поверхности которого имеются зоны с различными для каждой зоны, но одинаковыми в пределах одной зоны, коэффициентами гибели частиц, найдены <sup>126</sup> распределения потоков внутри реактора и суммарный поток сквозь реактор.

VI — в диффузионном приближении решены <sup>137</sup> задачи о распределении молекулярных потоков между коаксиальными цилиндрами, найден коэффициент Клаузинга и некоторые интегральные вероятностные характеристики: средняя длина пробега, вероятность попадания молекулы с одного цилиндра на другой и т. п. (см. гл. 6).

VII — рассчитан <sup>138</sup> парораспределитель в виде цилиндра с перфорированными стенками.

VIII — цилиндрический эффузионный канал — фрагмент ячейки Кнудсена (ниже обсуждается подробно).

IX — в работе <sup>133</sup> исследовано распределение молекулярных потоков внутри конуса и потоки, эмиттируемые из конуса в вакуум через реалистичную систему коллиматоров. В работе <sup>139</sup> аналогичная задача решается для конического кольцевого источника. В работе <sup>140</sup> коническое



Рис. 14. Исследованные формы эффузионных сосудов.

эффузионное отверстие рассматривается как фрагмент ячейки Кнудсена (см. ниже).

Список можно расширить за счет ряда экспериментальных исследований, результаты которых приведены ниже и частично сопоставлены с расчетами \*).

# б) Связь уравнения Клаузинга. с более общим представлением

Чтобы выяснить связь уравнения Клаузинга <sup>57</sup> \*\*) с более общим рассмотрением <sup>28,29</sup>, покажем, как из системы (2,1)—(2.8) (где уже не учитываются возможные химические превращения — первое упрощение) можно получить уравнение Клаузинга <sup>57</sup>.

В стационарном варианте, а значит, и без учета запаздывания (второе и третье упрощение), уравнения (2.1)—(2.6) перепишутся в виде

$$\sigma = \varphi,$$
  

$$\sigma (x) = \int_{S(x_1)} \varphi (x_1) K (x_1, x) dS (x_1). \qquad (5.1)$$

Для одномерного случая (четвертое упрощение) и с учетом  $\sigma_0$  вклада частиц, входящих в капилляр, предполагая, что

$$K(x, x_1) = K(|x - x_1|)$$
(5.2)

(пятое предположение), получим уравнение Клаузинга 57

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + \int_0^l \sigma(x) K(|x - x_i|) dx_{i*}$$
 (5.3)

Существенно, что вид уравнения изотермы адсорбции в стационарном случае движения молекулярных потоков газа (или перегретого пара), химически не реагирующего со стенками сосуда (и в отсутствии диффузии по поверхности) не имеет значения. Например, в случае модели адсорбции Лэнгмюра можно опустить выражение:  $\varphi = (\sigma + \mu) \theta$ . Вследствие этого же в уравнении (5.3) отсутствуют коэффициенты типа коэффициентов «гибели». Это же утверждение справедливо для суммарного потока частиц реагирующего газа, если стенки не являются источниками или стоками.

В работах <sup>9,10,59-61,126</sup>, перечисляемых в хронологической последовательности, влияние химических реакций на стенках сосудов учитывалось введением в уравнения (интегральные или дифференциальные) соответствующих коэффициентов «гибели». Приведем уравнение <sup>60</sup> распределения в цилиндре потоков атомарного водорода, способного к рекомбинации (в наших обозначениях)

$$\sigma(x, \alpha) = \sigma_0(x) + \int_{10}^{1} \sigma(x_1, \alpha) [1 - \alpha(x_1)] K(|x - x_1|) dx_1, \quad (5.4)$$

и после предположения, что  $\alpha = \text{const}$ ,

$$\sigma(x, \alpha) = \sigma_0(x) + (1 - \alpha) \int_0^l \sigma(x_1, \alpha) K(|x - x_1|) dx_1.$$
 (5.5)

<sup>\*)</sup> В книге <sup>212</sup> приведены результаты расчетов движения молекулярных потоков в некоторых сосудах и трубопроводах иных форм, чем обсуждавшиеся ранее <sup>9</sup>, <sup>10</sup> и не упоминаемые здесь.

и не упоминаемые здесь. \*\*) Ссылка <sup>57</sup> — перевод, выполненный в 1971 г. с немецкого на английский работы Клаузинга 1932 г., что свидетельствует об актуальности этих исследований.

Уравнение (5.5) полностью эквивалентно уравнению распространения теплового излучения <sup>120</sup>, если  $\alpha$  считать коэффициентом лучеиспускательной способности, а  $\sigma_0(x)$  — собственной (без учета отражения) светимостью цилиндра. Авторами <sup>60</sup> под  $\sigma_0$  подразумевается распределение плотности по стенкам первичного молекулярного потока, попадающего в цилиндр со стороны резервуара с газом. Возможно <sup>9</sup>, кроме того, и толкование  $\sigma_0$  как собственного лэнгмюровского испарения поверхности цилиндра; тогда  $\alpha$  — коэффициент конденсации (по определению (1.1)). Однако ввиду возможной нелинейности преобразования  $\sigma \rightarrow \phi$  чаще справедливо (5.4), а не (5.5).

## в) Учет поверхностной диффузии

В предыдущих уравнениях не учитывалась поверхностная диффузия, которая существенна при длинах диффузионного пробега, соизмеримых с характерным размером системы <sup>36,45</sup>. Такая ситуация возникает в эффузионном отверстии, которое при измерении давления пара экспериментаторы стараются сделать поменьше, чтобы обеспечить насыщение пара. В серии работ <sup>58,151–153</sup> этот вопрос детально исследован. Вместо уравнения для потоков внутри эффузионного канала пишется уравнение для поверхностных концентраций частиц на его стенках — n(x):

$$\frac{1}{E} \nabla^2 n(x) = n(x) - n_e K(0, x) - \int_0^t n(x_1) K(|x - x_1|) dx_1, \qquad (5.6)$$

где  $E = \mu/D_s$ ,  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии,  $n_e$  — равновесная концентрация,  $n_e K (0, x)$  — эквивалент  $\sigma_0$  уравнения (5.5) в интерпретации <sup>60</sup>, остальные обозначения введены ранее.

Автор <sup>151</sup> считает, что при  $E \to \infty$  (5.6) переходит в (5.3), однако это верно лишь в простейшем случае соблюдения закона Генри:

$$n = \Gamma \varphi = \Gamma \sigma, \tag{5.7}$$

где  $\Gamma$  — постоянная Генри. Более общей формой является система (2.1)—(2.8), куда (если существенна поверхностная диффузия) надо добавить еще один член. Например, для модели Лэнгмюра, модернизировав уравнение (2.1), получим

$$\dot{\theta} = \sigma - \phi + D_s^{\prime 1} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}.$$
 (5.8)

Так как  $\theta$  — степень заполнения, а n — поверхностная концентрация, то величины  $D_s$  и  $D'_s$  тоже различны.

Можно вносить и любые другие коррективы в (2.1)—(2.8) в связи с различными кинетическими подробностями.

Воспроизведем отдельные результаты <sup>151–153</sup>, чтобы лучше почувствовать масштаб влияния поверхностной диффузии. На рис. 15 изображена ячейка Кнудсена. В этом устройстве можно выделить три зоны: A — внутренняя под давлением насыщенного пара, B — зона цилиндрического (1 на рис. 15) эффузионного канала, C — наружная вакуумная (откуда ничто не возвращается в зоны A и B). Уравнение (5.6) относится к зоне B, n(x) — распределение концентрации на стенках канала B, которое найдено <sup>151–153</sup> в явном виде, но ввиду громоздкости здесь воспроизводится лишь в виде графиков (рис. 16, e).



Рис. 15. Два варианта эффузионной ячейки

Кнудсена. 1 — цилиндрическое от-

1 — цялиндрическое отверстие, 2 — коническое отверстие, 3 — исследуемое вещество, 4 — стенка ячейки. А — внутренняя зона, В — зона эффузионного канала, С — внешняя вакуумная зона.

#### Ю. Н. ЛЮБИТОВ

Эффузионный поток состоит из трех частей:  $\Phi_{Ab}$ ,  $\Phi_{Bb}$ ,  $\Phi_{Cb}$ , что, соответственно, — потоки, идущие в вакуум из зоны A, со стенок B и с внешней поверхности ячейки C.

$$\Phi_{Ab} = \Phi_A K (0, L), \tag{5.9}$$

$$\Phi_{Bb} = 2\pi R_{1} \int_{0}^{L} n(x) \mu K(|L-x|) dx, \qquad (5.10)$$

$$\Phi_{Cb} = 2\pi R_1 \frac{D_s \sqrt{E} n (L) K_1 (\sqrt{E} R_1)}{K_0 (\sqrt{E} R_1)}, \qquad (5.11)$$



Рис. 16. Распределение концентрации по поверхности эффузионного канала. a = -6) Конические отверстия <sup>140</sup>, е) цилиндрическое отверстие <sup>155</sup>, а) Угол конуса  $\gamma$  (см. ниже рис. 18).  $\gamma = 30^{\circ}$ ,  $R_1 = 0.05$  см,  $L/R_1 = 1$ , 0. 1 - E (см. <sup>2</sup>) =  $10^4$  (1),  $10^5$  (2) и  $10^7$  (3). 6)  $E = 10^5$  см<sup>-2</sup>,  $R_1 = 0.05$  см;  $L/R_1 = 1.0$ .  $1 - \gamma = 0$ ,  $2 - \gamma = 30^{\circ}$ ;  $3 - \gamma = 60^{\circ}$ . e) Прибликения: 1 - p абота <sup>57</sup>,  $2 - \frac{210}{3}$ ,  $3 - \frac{155}{3}$ ,  $3 - E = 10^7$  см<sup>-2</sup>,  $4 - E = 10^4$  см<sup>-2</sup>,  $5 - E = 10^2$  см<sup>-2</sup>.

радиус и длина эффузионного отверстия,  $\Phi_A$  — равновесная плотность уходящих и падающих потоков на площадку, равную по площади эффузионному отверстию.

Для отверстия ножевого типа ( $L \rightarrow 0$ ),  $\Phi_{Ab}^{\text{H}} = \Phi_A$ ,

620

$$\Phi_{Bb}^{\mathrm{H}} = 0, \qquad (5.12)$$

$$\Phi_{Cb}^{\mathrm{H}} = \frac{\pi R_{1} D_{s} \sqrt{\overline{E}} K_{1} \left(\sqrt{\overline{E}} R_{1}\right)}{K_{0} \left(\sqrt{\overline{E}} R_{1}\right)}.$$
(5.13)

Помимо введенной Клаузингом вероятности эффузии K<sub>K</sub> (коэффициент Клаузинга)

$$K_{K} = \frac{\Phi_{AB} + \Phi_{Bb}^{\kappa}}{\Phi_{A}}, \quad \Phi_{Bb}^{k} = \lim_{E \to \infty} \Phi_{Bb}, \quad (5.14)$$

с новых позиций <sup>151</sup> вводятся

$$K_W = \frac{\Phi_{AB} + \Phi_{Bb} + \Phi_{Cb}}{\Phi_A}, \qquad (5.15)$$

$$K_D = \frac{\Phi_{Ab} + \Phi_{Bb}}{\Phi_A} , \qquad (5.16)$$

$$\Phi_A = \frac{\pi R_1^2 P_e}{2\pi m_r k T_{\vartheta}} \,. \tag{5.17}$$

Общий вклад поверхностной диффузии в эффузионной поток опишем выражением (5.20).

$$\Phi_{\mathbf{n}D} = K_D \Phi_A + \Phi_{Cb} - (\lim_{E \to \infty} K_D) \Phi_A, \qquad (5.18)$$

$$\lim_{E \to \infty} K_D \equiv K_K, \tag{5.19}$$

$$\beta \equiv \frac{\Phi_{nD}}{K_K \Phi_A} \,. \tag{5.20}$$

Для двух эффузионных отверстий (указанных размеров) получена табл. III определенных выше параметров при  $E = 10^5 \ cm^{-2}$ .

К сожалению, обычно значения E для реальных комбинаций: материал эффузионной ячейки — эффундирующие частицы, неизвестны. Неполный их перечень имеется в табл. I и для  $\mu^{-1}$  — в табл. II.

Размеры	L, см	0,0005	0,0117
отверстия:	R1, см	0,0058	0,0125
	$egin{smallmatrix} eta & K_W & K_D & K_K & K_$	$0,62 \\ 1,524 \\ 0,959 \\ 0,959 \\ 0,959$	0,17 0,789 0,679 0,686

Таблица III

В работе <sup>152</sup> вычислены и пространственные распределения эффузионных потоков. Так как одним из существенных параметров этого распределения является E, то появляется возможность (эффективность которой можно повысить, увеличив число эффузионных отверстий в камере) для определения E, измерив это распределение. В сочетании с известными из других источников  $\mu$  или  $D_s$ , по формуле (5.6) можно найти вторую составляющую  $E: D_s$  или  $\mu$ . Расчеты, аналогичные <sup>58,151–153</sup>, но не для цилиндрического эффузион-

Расчеты, аналогичные 58,151-153, но не для цилиндрического эффузионного отверстия, а конического (см. рис. 15 (2)), выполнены в работе  $^{140}$ , в остальном вся схема расчета этих работ тождественна. На рис. 16, a, dприведены распределения по эффузионному коническому каналу поверхностной концентрации эффундирующих частиц (для разных геометрических и физических параметров).

Распределение поверхностной концентрации на внутренней и внешней поверхности крышки эффузионной камеры в зависимости от расстояния *r* до оси ячейки дают формулы<sup>152</sup>:

$$\frac{n(r)}{n_e} = 1 - \frac{[1 - (n(0)/n_e)] K_0(\sqrt{E}r)}{K_0(\sqrt{E}R_1)} , \qquad (5.21)$$

$$\frac{n(L)}{n_e} = \frac{n(L) K_0 \left(\sqrt{E} r\right)}{n_e K_0 \left(\sqrt{E} R_2\right)},$$
(5.22)

где, помимо ранее введенных обозначений n (0) и n(L), даны поверхностные концентрации на концах эффузионного канала в согласии с рис. 16.

Эффективный суммарный коэффициент эффузионной передачи Ψ, аналогичный K<sub>W</sub> (5.15), но для конического канала, приведен для нескольких параметров на рис. 17.

Наконец, дадим результаты расчетов <sup>140</sup> пространственного распределения



Рис. 17. Интегральный коэффициент эффузии <sup>140</sup> (то же, что  $K_W$  (5.15), но для конического отверстия).  $\gamma = 30^{\circ}, R_1 = 0.05 \text{ см}, 1 - E = 10^4 \text{ см}^{-2}, 2 - E = 10^7 \text{ см}^{-2}; 3 - E = \infty^{153}, 4 - - \Psi = 1.$ 



Рис. 18. К расчетам пространственного распределения потоков эффузии из конического эффузионного отверстия.

λ — расстояние до плоскости мишени или детектора; а — е) области интегрирования, соответствующие зонам A, B, C на рис. 15.

потоков эффузии из той же ячейки (рис. 15, 2). На рис. 18 введены геометрические параметры и указаны области интегрирования по



Рис. 19. Парциальный коэффициент эффузии<sup>140</sup> для конического отверстия в зависимости от у<sub>0</sub> (см. рис. 18).

a)  $\gamma = 30^{\circ}$ ;  $1 - E = 10^{5} \text{ cm}^{-2}$ ,  $R_{1} = 0.005 \text{ cm}$ ;  $2 - E = 10^{7} \text{ cm}^{-3}$ , R = 0.05 cm;  $3 - E = 10^{5} \text{ cm}^{-3}$ , R = 0.05 cm;  $4 - E = 10^{7} \text{ cm}^{-3}$ , R = 0.05 (m) for passing  $E = 10^{5} \text{ cm}^{-2}$ ,  $R_{1} = 0.05 \text{ cm}$ ,  $L/R_{1} = 1.0$ ;  $1 - \gamma = 0^{\circ}$ ,  $2 - \gamma = 30^{\circ}$ ,  $3 - \gamma = 60^{\circ}$ .

различным составляющим, дающим вклады в пространственное распределение; на рис. 19 — результаты вычислений для разных наборов параметров. В табл. IV приведены характеристики ячейки с коническим эффузионным отверстием, аналогичные табл. III.

#### Таблица IV

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	№ серии	ү, град	$L/R_1$	R <sub>1</sub> , см	Е, см-2	$(\gamma_0 \stackrel{\Psi}{=} 0)$	Ψ	K <sub>K</sub>	β			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{c} 1\\ 2\\ 3\\ 4\\ 5\\ 6\\ 7\\ 8\\ 9\\ 10\\ 11\\ 12\\ 13\\ 14\\ 15\\ 16\\ 17\\ 18\\ 19\\ 20\\ 21\\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 30\\ 30\\ 30\\ 30\\ 30\\ 3$	$\begin{array}{c} 0,0863\\ 0,936\\ 0,936\\ 0,936\\ 0,936\\ 8,00\\ 1,00\\$	$\begin{array}{c} 0,0058\\ 0,0125\\ 0,0125\\ 0,0125\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,050\\ 0,005\\ 0,005\\ 0,005\\ 0,005\\ 0,050\\ 0,$	$\begin{array}{c} 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 104\\ 107\\ 105\\ 107\\ 105\\ 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 105\\ 107\\ 105\\ 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 107\\ 104\\ 105\\ 107\\ 107\\ 106\\ 107\\ 107\\ 106\\ 107\\ 107\\ 107\\ 106\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 1,62\\ 1,12\\ 1,01\\ 1,05\\ 1,03\\ 1,03\\ 1,37\\ 1,28\\ 1,26\\ 4,19\\ 1,77\\ 1,28\\ 1,20\\ 1,07\\ 1,03\\ 1,94\\ 1,84\\ 1,36\\ 1,17\\ 1,14\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,99\\ 1,30\\ 0,795\\ 0,698\\ 0,232\\ 0,229\\ 0,698\\ 1,064\\ 0,967\\ 0,947\\ 3,950\\ 1,49\\ 0,966\\ 1,17\\ 1,03\\ 0,992\\ 0,955\\ 0,934\\ 1,21\\ 1,04\\ 1,01\\ \end{array}$	0,9583 0,6866 0,6866 0,2253 0,2253 0,6720 0,9334 0,9352 0,9952	$\begin{array}{c} 0,034\\ 0,893\\ 0,157\\ 0,016\\ 0,031\\ 0,018\\ 0,039\\ 0,140\\ 0,037\\ 0,015\\ 3,23\\ 0,597\\ 0,035\\ 0,185\\ 0,044\\ 0,005\\ 0,054\\ 0,030\\ 0,216\\ 0,005\\ 0,005\\ \end{array}$			

Эффузионные характеристики<sup>140</sup> в зависимости от геометрии эффузионного канала (см. рис. 18) и обратного квадрата диффузионного пробега (*E*)

## r) Сопоставление расчетов и эксперимента

Выводы теории <sup>58</sup>, <sup>151</sup>, <sup>152</sup> в работе <sup>153</sup> сравниваются с экспериментальными результатами. Получено достаточно хорошее согласие, но соответствие с равновесной теорией диссоциации <sup>37, 47</sup>, <sup>48</sup> оказывается еще лучше, особенно, если уточнить вычисления <sup>37, 47</sup>, как было сделано в работе <sup>55</sup>. Рис. 20 демонстрирует практическое совпадение экспериментальных и теоретических данных. Для объективности еще раз напомним, что этим согласием не следует обольщаться, так как, во-первых, есть прямые эксперименты <sup>52, 75</sup>, подтверждающие гипотезу о равновесии далеко не для любой комбинации молекулярный пучок — подложка; а, во-вторых, в имеющихся феноменологических теориях слишком много параметров. Поэтому обычно нет затруднений в обеспечении согласия теории с опытом, который часто значительно менее точен, чем требуется.

Недавно было проведено исследование <sup>53</sup> пространственного распределения (с угловым разрешением 1°) двух типов эффузионных сосудов (см. рис. 21 — исследуемые сосуды и рис. 22 — индикатрисы эффузии), где дается и качественное объяснение полученных нетривиальных индикатрис эффузии. Существенна не только большая пространственная неоднородность частиц разного состава, но и нестабильность потоков молекул.

Всего лишь упомянем (хотя эти задачи, как и некоторые другие, здесь затронутые лишь вскользь, заслуживают специального обзора) о динамике сорбции в длинных капиллярах. Эта теория (представленная в серии работ <sup>187–194</sup> и в упоминавшихся ранее <sup>4, 5, 31–33, 228</sup>) в некотором смысле обратна теории эффузии и упоминается здесь из-за сходства математического аппарата. Поэтому возникает возможность взаимного

6 УФН, т. 119, вын. 4

обогащения этих направлений. Например, в теории сорбции рассмотрено значительно больше моделей адсорбционной кинетики, но, с другой стороны, там решается обычно одномерная задача и особенностями вблизи



Рис. 20. Сопоставление <sup>55</sup> экспериментальных и теоретических <sup>37</sup>, <sup>47</sup>, <sup>55</sup> парциальных индикатрис эффузии из цилиндрического отверстия.

a) Набор теоретических кривых для CsCl и Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в предположении, что в равновесном паре имеется 4% Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, L/R = 4,0. 1 — кривая Клаузинга для мономерного состава, 2 — CsCl по теории <sup>\$7, 47, 55</sup>, 3 — Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> по теории <sup>\$7, 47, 55</sup>, 4 — CsCl, 5 — CsCl<sub>4</sub> по работе <sup>153</sup>,  $E = 10^3$  см<sup>-2</sup>; 6) L/R == 2,0, эксперимент <sup>42, 43, 56</sup>, 1 — KCl, 2 — K<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, теория <sup>55</sup> линия; 6) то же, что б), для L/R = 4,0; s) то же (L/R = 4) для CsCl<sub>2</sub>.

устьев капилляров пренебрегается. Из одномерных уравнений динамики сорбции, сформулированных в классических работах <sup>195</sup>, выросла теория хроматографии с ее весьма мощным математическим аппаратом <sup>203</sup>.



Рис. 21. Конструкция исследованных 53 испарителей.

a) 1 — эффузионное отверстие, 2 — спираль, 3 — тигель из нержавекощей стали, 4 — термопара 5 — соль, 6 — след оси вращения, перпендикулярной к плоскости чертежа; 6) 1 — эффузионное отверстие, 2 — токоподводы, 3 — трубка из танталовой фольги толщиной 10 мкм, 4 — термопара (вторая термопара приварена около токопровода; на рисунке не показана) 5 — соль, 6 — след оси вращения.

В сообщениях <sup>163</sup> предложен, изготовлен и испытан многоканальный эффузионный источник, каждый канал является капилляром 5 *мкм* 

1.1.1012

в диаметре и 2,5 мм длиной; пластина, собранная из таких капилляров, имеет прозрачность ~ 50% и общий диаметр 50 мм. Самое замечательное, что оси всех капилляров, составляющих пластину, направлены в «одну точку», находящуюся на оси пластины на расстоянии 50 мм от пластины. В этом фокусе автором получена плотность потока гелия  $\sim 10^{14}$  ат см<sup>-3</sup>





Всюду О — NaCl,  $\Delta$  — Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Нормировка на максимальную париильную интенсивность. а) Индикатрисы эффузии из испарителя типа рис. 21, *a*.  $T_{\sigma}$  (°C): 525° (1), 566° (2) и 625° (3). Отношение максимальных интенсивностей потоков мономеров и димеров примерно 2--3; *б* — *в*) индикатрисы эффузии из испарителя рис. 21, *б*.  $\Delta T$  — разница показаний термопар рис. 21, *б*.  $T_{\sigma}$  (°C): -по показаниям центральной термопары. Отношение потоков мономеров и димеров: для (*b*)  $\Delta T = 20^\circ$ ; для *e*)  $\Delta T = -1, 5,$  для *e*)  $\sim 8 - 10.$   $\Delta T$  при  $T_{\sigma} = 700^\circ$ °C соответственно равны: для *f*)  $\Delta T = 20^\circ$ ; для *e*)  $\Delta T = -1, 5,$  для *e*)  $\Delta T = 550^\circ$ ; для *e*)  $\Delta T = 20^\circ$ ; для *e*)  $\Delta T = -100^\circ$ ;  $T_{\sigma}$  (C°) = *b*) 560 (1), 630 (2) и 700 (3); *e*) 790 (1), 845 (2) и 890 (3). Испаритель в случае б) загружен полностью, а для в) загружен менее. чем на половину при свободной от соли централь-ной части.

при общем расходе 10<sup>19</sup> атомов.сек<sup>-1</sup> с весьма хорошей фокусировкой: в фокальной плоскости «пятно» гелия составляло круг диаметром 5 мм. Полученная поверхностная плотность потока ~10<sup>18</sup> атомов см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup> сопоставима с плотностями, получаемыми газодинамическими методами 20, 136

#### ю. н. любитов

## 6. НЕКОТОРЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФФУЗИОННЫХ СОСУДОВ

#### а) Метод хорд

В разреженном газе для вычисления пространственных интервалов между последовательными столкновениями частиц со стенками сосуда вполне применим метод длин хорд, впервые развитый Дираком <sup>156</sup> для вычисления длин пробегов нейтронов в сплошном твердом теле. Через сосуд, содержащий разреженный газ, можно провести хорды различной длины, под физическим образом которых можно подразумевать траектории частиц газа. Наиболее полной характеристикой ансамбля этих хорд является плотность функции распределения их длин  $\varphi(l)$ . Приведем в качестве примеров <sup>156</sup>  $\varphi(l)$ , а также средние длины  $\langle l \rangle$  и средние квадраты длин хорд  $\langle l^2 \rangle$ , полученные усреднением по  $\varphi(l)$ , представленные в табл. V (по материалам <sup>156</sup>).

Таблица V

φ (l)	<i>&lt;1&gt;</i>	<i>(l</i> 2)
$2a^2/l^3$	2a	œ
$l/2R^2$	<b>4</b> <i>R</i> /3	$2R^{2}$
$\frac{16}{\pi} \frac{R^2}{l^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4 dx}{\frac{l}{2R} - x^2 \sqrt{1 - x^2}} ,$ $x_0 = \begin{cases} 1 & \text{при } l > 2R, \\ 1 & \text{при } l > 2R, \end{cases}$	2R	$\frac{16R^2}{3}$
	$\varphi(l) = \frac{2a^2/l^3}{l/2R^2} \frac{16}{\pi} \frac{R^2}{l^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4 dx}{\frac{l}{2R} - x^2 \sqrt{1 - x^2}},$ $x_0 = \begin{cases} 1 \text{ mps } l > 2R, \\ 0 \text{ mps } l < 2R \end{cases}$	$\varphi(l) \qquad \langle l \rangle \\ 2a^2/l^3 \qquad 2a \\ l/2R^2 \qquad 4R/3 \\ \frac{16}{\pi} \frac{R^2}{l^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4 dx}{\frac{l}{2R} - x^2 \sqrt{1 - x^2}}, \qquad 2R \\ x_0 = \begin{cases} 1 \text{ mps } l > 2R, \\ 0 \text{ mps } l < 2R \end{cases}$

В работах <sup>156</sup> имеются  $\varphi(l)$  и для других тел, что мы опускаем ввиду громоздкости выражений.

Для вычисления средней хорды можно воспользоваться простейшим соотношением <sup>155, 156</sup>

$$\langle l \rangle = \frac{4V}{S} \tag{6.1}$$

- для трехмерного тела, где V - объем, S - площадь поверхности и

$$\langle l \rangle = \frac{\pi S}{L} \tag{6.2}$$

— для плоской фигуры <sup>155</sup>, где S — ее площадь, а L — периметр. Для среднего квадрата  $\langle l^2 \rangle$  нет столь же простого выражения и поэтому с помощью обычного усреднения по  $\varphi(l)$  найдены  $\langle l^2 \rangle$ . Составлены таблицы величин  $Q = \langle l^2 \rangle / \langle l \rangle^2$  (см. <sup>157</sup>) для тел различной формы.

В табл. VI приведены фрагменты из работы <sup>157</sup> для тел нескольких форм. Рассматриваемые таблицы позволяют высказать гипотезу о существовании еще одного (помимо перечисленных в книге <sup>158</sup>) изопериметрического неравенства:  $Q \ge Q_{\text{к.ц}}$ , где  $Q_{\text{к.ц}} -$ отношение  $\langle l^2 \rangle / \langle l \rangle^2$  для круглого бесконечного цилиндра, а Q -для любого другого цилиндра.

Приведем схему <sup>137</sup> возможного использования средних длин пробега для вычисления коэффициентов уравнений диффузии и Фоккера — План-

#### эффузия и процессы на поверхности

Таблица VI

1,333

1,487

1,648

1,397

# Отношение среднеквадратичной хорды к квадрату средней хорды для цилиндрических полостей разной формы $(Q = \langle l^2 \rangle / \langle l \rangle^2)$

Сечение цилиндра	Q

a)	Бесконеч	ный	прямой	цилиндр

б)	Бесконечный	прямой цилиндр прямоугольного сечения
	с различным	отношением сторон прямоугольника а/b

a/b	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Q	$\infty$	1,941	1,72	1,621	1,565	1,532	1,511	1,499	1,491	1,488	1,487

в) Щель между двумя коаксиальными круглыми цилиндрами и радиусами r и R

r/R	0,0	0,1	0, 2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,99
Q	1,333	1,368	1,405	1,445	1,490	1,542	1,604	1,681	1,788	1,966	2,467

ка. В случае малых времен адсорбции и больших времен релаксации начального импульса <sup>105</sup> (среднее смещение не равно 0) справедливо не уравнение диффузии

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}, \qquad (6.3)$$

а уравнение Фоккера — Планка

Круглое

Квадратное

Равносторонний треугольник Правильное гексагональное

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = -\tilde{n} \langle x \rangle \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}, \qquad (6.4)$$

где W(x, t) — функция распределения положения частицы в момент времени t в точке x, n — число актов блуждания в единицу времени:

$$\overline{n} = \left(\frac{\langle l \rangle}{\overline{u}} + \tau\right)^{-1}, \qquad (6.5)$$

где *ū* — средняя скорость частицы, т — время адсорбции.

В другом предельном случае, когда справедливо (6.3), т. е. большие времена адсорбции и малые времена релаксации начального импульса частицы, падающей на поверхность сосуда, в работе <sup>137</sup> вычислена  $\varphi(x)$  плотность распределения вероятности перемещения вдоль оси x бесконечного цилиндра.

Функции W и ф связаны, как известно, соотношением

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \varphi(x), \tag{6.6}$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{2a} \left[ 1 - \frac{|x|(x^2 + 6a^2)}{(x^2 + 4a^2)^{3/2}} \right], \tag{6.7}$$

где *а* — радиус цилиндра.

#### ю. н. любитов

Полученные в работе <sup>137</sup>  $\langle l \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\overline{n}$ , необходимые для вычисления D, согласно выражению

$$D = \frac{1}{2} \overline{n} \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{\langle l \rangle}{\overline{u}} + \tau \right)^{-1} \langle x^2 \rangle, \qquad (6.8)$$

представлены в табл. VII.





Для описания движения молекулярных потоков в сосудах более сложной формы, чем капилляры, можно использовать как точные интегральные уравнения, так и переход от скалярных диффузионных уравнений к тензорным, по аналогии с теорией переноса нейтронов <sup>157</sup>.

б) Геометрико-вероятностный подход

В работе <sup>137</sup> вычислена вероятность *p* попадания частицы, ушедшей с внешнего цилиндра радиуса *a* на коаксиальный ему внутренний цилиндр радиуса *b*:

$$p = \frac{b}{a} \,. \tag{6.9}$$

Авторы <sup>137</sup> пишут, что простота полученного выражения (6.9) «наводит на мысль о его тривиальности, но, к сожалению, нам не удалось полу-



Рис. 23. Мера множества случайных прямых, пересекающих вогнутый контур (1) равна длине нити (2), натянутой вокруг него. заяльности, но, к сожалению, нам не удалось получить этот результат на основании простых рассуждений». Однако этот результат — частный случай более общей теоремы <sup>155</sup> о вероятности пересечения общей хордой двух выпуклых оболочек, находящихся одна внутри другой. Так, для двух выпуклых бесконечных цилиндров с направляющими произвольной формы эта вероятность определяется отношением длин следов сечения цилиндров произвольной плоскостью (не параллельной их образующим). Требование выпуклости не 'является непреодолимым, так как достаточно вогнутый контур сечения заменить на контур, охватывающий его «внатяг» (рис. 23) и применить теорему уже к последнему.

Наиболее существенным предположением при нахождении приведенных в этой главе отношений является допущение о справедливости закона косинуса для локальных индикатрис эмиссии. Только в этом случае

678

сохраняется инвариантность меры плотности случайных прямых в пространстве относительно группы преобразований евклидова пространства (см. подробности обсуждения парадокса Бертрана <sup>155, 159</sup>). Это относится и к табл. VIII, IX, в которых приведены рецепты простого вычисления Таблица VIII

Вероятности одновременного пересечения двух плоских выпуклых контуров (или бесконечных цилиндров, имеющих эти контуры как направляющие) случайными прямыми, L<sub>1</sub> и L<sub>3</sub>— периметры контуров

Взаимное расположение контуров	Вероятность одновременного пересечения		
	$\frac{L_2}{L_2}^{*)} \tag{1}$		
	$\frac{L_1 + L_2 - L_{12}}{L_1}^{**}$ , (2) где $L_{12}$ -длина натянутой нити, охватывающей оба контура		
2-	$\frac{L_{12}^{\prime}-L_{12}}{L_{1}}$ **), (3) где $L_{12}^{\prime}-$ длина натянутой нити, «внахлест» охваты- вающей оба контура с пересечением в точке 0; $L_{12}$ то же, что для предыдущего расположения контуров		
*) Ср. с формулой (6.9). **) Указанные вероятности — условные. Поэтому вместо выражений (2) и (3) можно писать соответственно $(L_1 + L_2 - L_{12})/L_2$ и $(L'_{12} - L_{12})/L_2$ , если иметь в виду хорды, достоверно пересекшие вторые контуры.			

вероятностей попадания частиц с одного из бесконечных цилиндров на другой (см. табл. VIII, стр. 679), либо вероятность не попадания с одного из цилиндров на другой из-за экранирования связи между ними третьим (табл. IX). Эти результаты, полученные около ста лет назад <sup>160, 161</sup>, мы извлекаем из забвения ввиду возможностей их практического использования, не говоря уж об их красоте. Третья строка табл. VIII отражает «метод натянутых нитей», введенный в практику фотометрии Гершуном <sup>162</sup>.

Теперь (опять без вывода <sup>161</sup>) дадим табл. ÎX формул метода натянутых нитей для различных возможных случаев взаимного расположения трех овалов (см. стр. 680—681). Начинается таблица со случая двух овалов, продублированного в конце предыдущей таблицы.

Таблица формул меры множества прямых секущих все овалы содержит три столбца: средний с окончательными формулами, левый и правый соответственно с положительными и отрицательными членами этих формул. Значки, например (I × II) и (I II) означают, что берутся длины нитей вокруг овалов I и II с пересечением и без пересечения. В левом столбце жирной линией показаны «положительные» контуры, в правом — «отрицательные». В среднем столбце маршруты следования вдоль контуров обозначены арабскими цифрами. Римские цифры нумеруют овалы

Таблица IX

Рисунки «положительных» контуров	Формулы меры множества прямых, секущих все овалы	Рисунки «отрицательных» контуров
5 <sup>2</sup> II 3 6 I 1 4	1) $p_2 = (I \times II) - (I  II) =$ = 1,2,3,4,5,6,1-1,2,3,4,5,6,1	$ \begin{array}{c} 5 \\ 6 \\ 1 \end{array} $
	2) $p_3 = (II \times III) - (II III) =$ = 1,2,3,4,5,1-1,2,3,4,5,1	
$ \begin{array}{c} 7 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 7 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	3) $p_3 = (I \times III) + (II \times III) - (II \times III) - D = =$ = 2,7,8,9,4,3,2+1,2,3,4,5,6,1- -1,2,3,4,5,1-8,1,4,3,2,6,7,8	
	4) $p_3 = (I \text{ II III}) + (I \times III) + (I \times III) + (I \times III) - (I III) - (I III) - D = = = 1,2,3,4,5,6,7,1 + + 1,5,4,3,6,7,1+2,5,4,3,8,2 1,2,3,4,5,6,1-8,2,3,4,7,9,8 1,9,8,4,3,2,5,6,1$	
$ \begin{array}{c} 5 \\ 6 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 9 \\ 9 \\ 4 \end{array} $	5) $p_3 = (I \times III) + (II \times III) (II III) - D = = 1,2,3,4,5,6,1 + + 7,8,4,3,2,9,10,7 1,2,3,4,5,6,1 1,2,3,4,5,6,1 1,4,3,2,5,8,9,7,1$	$ \begin{array}{c} 8 & 5 \\ 9 & I & 6 \\ 7 & J & 2 \end{array} $
$ \begin{array}{c} 6 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 2 \end{array} $	6) $p_3 = (I \ II \ III) + (I \times III) + (I \times III) + (I \times III) - (I \ III) - (I \ III) - D = = = 1,2,3,4,5,6,7,1 + + 1,5,4,3,6,7,1 + 2,5,4,3,8,9,2 1,2,3,4,5,6,1 - 7,4,3,2,8,9,7 1,7,4,3,2,8,5,6,1$	
	7) $p_3 = (I \times III) - (I III) =$ = 1,2,3,4,5,6,1- - 1,2,3,4,5,6,1	

Рисунки «положительных» контуров	Формулы меры множества прямых, секущих все овалы	Рисунки «отрицательных» контуров
$ \begin{array}{c} 8\\ I\\ I\\ T\\ T\\ \hline 7\\ \hline 7\\ \hline 7\\ \hline 7\\ \hline 7\\ \hline 7\\ \hline $	8) $p_3 = \Delta_1 - \Delta =$ = 1,2,3,4,5,6,2,7,3,8,1- -1,2,3,4,5,6,7,8,1	
$ \begin{array}{c}             g \\             f \\           $	9) $p_3 = \Delta_1 - \Delta =$ = 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,1= 	$ \begin{array}{c} 8\\ 9\\ 1\\ 1\\ 6 \end{array} $
$\begin{pmatrix} 4 \\ 5 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	10) $p_3 = \Delta_2 - \Delta =$ = 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,1- - 1,2,3,4,5,6,7,8,9,1	$\begin{pmatrix} 3 \\ I \\ 2 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 8 \\ g II \\ 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 7 \\ III \\ 5 \\ 6 \end{pmatrix}$
3 / 2 6 II / 4 7	11) $p_3 = (I \ II \ III) + (I \times II) + (I \times III) + (I \times III) - (I \times III) - (I \ III) - (I \ III) - (II \ III) - (II \ III) - (II \ III) - (II \ III) = 1,2,3,4,5,6,7,1 - 1,2,3,4,5,6,7,1$	$\begin{array}{c} 3 \\ I \\ 6 \\ 7 \end{array}$
	12) $p_3 = 0$	

таолипа іх (прололжен)	ние	<b>U</b>
------------------------	-----	----------

в) Постоянная времени эффузионного сосуда

Во многих кинетических исследованиях важно знать  $\tau$  — постоянную времени релаксации сосуда. Таким сосудом может быть эффузионная ячейка либо детектор молекулярных пучков и т. п. В работе <sup>149</sup> приведена формула для определения  $\tau$  сферической колбы радиуса R:

$$\tau = \left(\frac{4}{3}\frac{R}{\overline{u}} + \tau_a\right)\frac{S}{S_0} \tag{6.10}$$

(ср. с (6.5)), где S и S<sub>0</sub> — площади внутренней поверхности и эффузионного отверстия,  $\tau_a$  — время адсорбции. При более строгом (чем S<sub>0</sub>/S) определении вероятности вылета части-

При более строгом (чем  $S_0/S$ ) определении вероятности вылета частицы из колбы через коэффициент Клаузинга согласно<sup>40</sup>

$$\tau = \frac{V}{K_K S} \frac{2\pi m_{\rm r}}{k T_{\rm e}} , \qquad (6.11)$$

тде V — объем колбы, остальные обозначения даны стандартные. В формуле (6.11) не учтено времени адсорбции и возможных усложнений, о которых говорилось в предыдущих главах.

Поэтому (6.11) правильнее записать в виде

$$\tau = \frac{V}{K_i S} \left( \sqrt{\frac{2\pi m_r}{kT_{\Theta}}} + \tau_a \right), \qquad (6.11')$$

где  $K_i$  — один из коэффициентов эффузии, рассмотренных в гл. 5 (частный случай — коэффициент Клаузинга  $K_{\rm K}$  и  $\Psi$  — для конического отверстия).

Влияние на постоянную т времени адсорбции в пренебрежении временем полета  $\langle l \rangle / \bar{u} \ll \tau_a$  и предполагая, что внутри ячейки половина поверхности имеет время  $\tau_A$ , а другая —  $\tau_B$ , выяснено в работе <sup>148</sup>; получена естественная формула:

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \,. \tag{6.12}$$

Там же дается предельная чувствительность определения давления пара методом Кнудсена.

Для вещества с молекулярным весом M при заданных давлении и температуре эффузионной камеры  $T_{2}$  и теплоте испарения Q определяется минимальное изменение температуры  $\Delta T_{2}$ , которое вызовет изменение давления пара, с заданной вероятностью превышающее флуктуационные отклонения. В табл. Х приведены конкретные численные примеры.

Таблица Х

Необходимые  $\Delta T^{\circ}$  для обнаружения сигнала  $\Delta P_{mop}$  с вероятностью pпри двух значениях теплоты испарения  $Q_1 = 200 \ \kappa \kappa a a / моль$  и  $Q_2 = 20 \ \kappa \kappa a a / моль$ .  $T_9 = 1000^{\circ}$  K, M = 100

170 (0.)	р			·
$\Delta P(Q_1)$	0,52	0,91	0,997	$\Delta P(Q_2)$
$10^{-10} \\ 10^{-12} \\ 10^{-14}$	0,07 0,7 7	0,17 1,7 17	0,3 3,0 30	10 <sup>-8</sup> 10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-12</sup>

В эффективно работающих хроматоэффузиометрах (см. работу <sup>150</sup> и приведенную там библиографию, где сочетаются эффузионный сосуд, хроматограф и масс-спектрометрический детектор) используют зависимость скорости эффузии от *Г*<sub>э</sub> и *М* для определения молекулярного веса *М*.

#### 7. ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

В заключительной главе, помимо предполагаемых направлений, назовем задачи, которые надо было бы решить прежде других.

Предположения о направлениях дальнейшего развития проще всего формулировать в терминах распространения «вширь», включая: 1) все новые рассеиваемые частицы — ранее не исследованные молекулярные пучки, ионные пучки; 2) новые рассеивающие мишени — разнообразные формы (иногда изменяющиеся в процессе эффузии) и материалы сосудов, неизотермические мишени; 3) новые процессы химического взаимодействия (гомогенного и на поверхности).

682

Похоже, что молекулярно-дифракционные исследования, теряя черты экзотики, становятся таким же рабочим средством, как другие дифракционные методы: рентгеновские, электронные, нейтронные. Успех этого направления во многом определится возможностью создания стабильных. интенсивных, монокинетизированных пучков атомов и молекул.

Повольно скоро понадобятся пучки частиц, находящихся в заданных возбужденных состояниях, пучки частиц метастабильных, поляризованных (во всех имеющихся смыслах электрической, магнитной и спиновой поляризации). Анализ рассеяния таких частиц на специально подготовленных мишенях даст важную информацию о поверхностных состояниях.

На любом уровне и направлении исследований остается трудная проблема обратных задач<sup>27</sup>, еще более усложняющаяся при необходимости решения систем интегро-дифференциальных уравнений. Столь же остро, как, например, в теории переноса излучения (см.<sup>211</sup>, стр. 254, 255, 258) предстает проблема о микроскопическом смысле слишком большого набора феноменологических коэффициентов, регулирующих процессы энерго- и массообмена, которые сопутствуют явлениям эффузии.

В обзоре не затронуты пока еще мало разработанные статистические аспекты эффузии, которые должны проявиться при низких интенсивностях пучков, когда будут заметны флуктуационные эффекты 81-84.

По-видимому, проблема эргодичности, почти снятая соотношением неопределенности для замкнутых систем (наше «почти» связано с парадоксами солитонов) и еще не затронутая для систем открытых, остается важной и интересной <sup>83</sup>. В эффузии это задача о диаграмме направленности эмиссии из сосуда, когда локальная индикатриса квазизеркальная или дифракционная.

Много внимания уделил этой работе Л. В. Келдыш, после бесед с которым был переделан первый вариант работы. Активное оппонирование Я. Б. Зельдовича помогло устранить ряд исторических несправедливостей, прояснить некоторые туманности изложения и стимулировало автора распространить релаксационный подход (что достаточно прозрачно в идейном плане, но только намечено в фактическом тексте работы) на гетерогенную кинетику. Статью подвергли тщательному обсуждению В. З. Беленький, Ю. А. Гельман, В. И. Михайлов, И. Ф. Щеголев. Помогли оформить статью Н. А. Мехед и Л. А. Соломенцева. Всем им автор благодарен.

Соответствующая литература учтена в основном до конца 1974 г.

## Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ÂH CCCP

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике. М., «Мир», 1965.

- М., «Мир», 1965. 2. В. И. Гольданский, Успехи хим. 16, 140 (1947). 3. Н. Н. Семенов, ibid. 21, 641 (1952). 4. А. А. Жуховицкий, ibid. 28, 1201 (1959). 5. М. И. Яновский, А. Д. Берман, ibid. 42, 147 (1973). 6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., «Высшая школа», 1962.

- пкола», 1962.
  7. Т. Том, УФН 111, 150 (1973).
  8. У. Ланге, ibid., стр. 158.
  9. Ю. Н. Любитов, Расчет взаимодействия молекулярных потоков с ограждающими их сосудами, М., «Наука», 1964.
  10. Yu. N. Lyubitov, Molecular Flow in Vessels, N.Y., Consultants Bureau, 1967.
  11. W. Steckelmacher, Vacuum 16, 561 (1966).

- W. Steckelmacher, J. Phys. E6, 900 (1973).
   E. Rutner, J. Vac. Sci. and Technol. 4, 368 (1967).
   D. R. Frankl, T. Q. Venables, Adv. Phys. 19, 409 (1970).
   G. Zinsmeister, Krist. Techn. 5, 207 (1970).
   M. Scarav, D. Bern, to L. Bhys. Cham. 78 (1970).

- А. W. Searcy, D. Beruto, J. Phys. Chem. 78, 1298 (1974).
   В. Б. Леонас, Успехи хим. 35, 2105 (1966).
   Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, УФН 104, 379 (1971).

- 19. Е. Е. Никитин, Успехи хим. 43, 1905 (1974).
   20. В. Б. Леонас, УФН 82, 287 (1964).
   21. Е. С. Beder, Adv. Atom. and Molec. Phys. 3, 205 (1967).
   22. N. Cabrera, V. Celly, F. O. Goodman, R. Menson, Surf. Sci. 19, 100 (1974). 67 (1970).
- 23. F. O. Good man, ibid. 24, 667 (1970); J. Chem. Phys. 53, 2281 (1970). 24. W. H. Weinberg, J. Coll. and Interf. Sci. 47, 372 (1974). 25. J. P. Hobson, ibid., p. 375. 26. С. Г. Раутиан, УФН 66, 475 (1958).

- 27. В. Ф. Турчин, В. П. Козлов, М. С. Малкевич, УФН 102, 345 (1970). 28. Ю. Н. Любитов, В. З. Беленький, ЖТФ 44, 824 (1974).
- 29. Ю. Н. Любитов, В. З. Беленький, Реф. сб. ВИМИ «Рипорт», № 11.
- М., 1974, стр. 23.
   30. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., «Наука», 1964.
- 31. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография.
- М., «Наука», 1962. 32. В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хромато-графии, М., «Наука», 1964.
- 33. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, М., Гостехиздат, 1953. 34. М. А. Леонтович, Статистическая физика, М.— Л., ОГИЗ, 1944.
- 35. Г. И. М а р ч у к, Методы расчета ядерных реакторов, М., «Госатомиздат», 1961.

- 36. Р. С. Iausing, Ann. d. Phys. 7, 559 (1930).
  37. Г. Ф. Воронин, ЖФХ 43, 1320 (1969).
  38. Р. G. Wahlbeck, J. Chem. Phys. 55, 1709 (1971).
  39. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во. AH CCCP, 1958.
- 40. Н. Рамзей, Молекулярпые пучки, М., ИЛ, 1960. 41. Ю. А. Гельман, А. М. Зацеляции, В. И. Михайлов, ПТЭ, № 3, 207 (1970).
- 42. R. T. Grimley, L. C. Wagner, J. Chem. Phys. 58, 402 (1973). 43. S. Tomada, K. Kodera, I. Kussunoki, Surf. Sc. 45, 657 (1974). 44. А. И. Наумов, ПТЭ, № 5, 143 (1962); ЖТФ 33, 127 (1963).
- 45. P. Clausing, Ann. d. Phys. 7, 489, 521 (1930).
- 43. Г. Ф. Борисов, П. Е. Суетин, Б. Т. Породнов, ЖТФ 40, 615 (1970). 47. Г. Ф. Боронин, ЖФХ 41, 1663 (1967). 48. R. T. Grimley, D. W. Muenov, J. Chem. Phys. 46, 3260 (1967). 49. Г. Ф. Воронин, ЖФХ 43, 733 (1969).

- 50. D. W. Muenov, R. T. Grimley, Rev. Sci. Instr. 42, 455 (1971). 51. Ю. Н. Любитов, В. И. Михайлов, ЖФХ 46, 2968 (1972).
- 52. Ю. А. Гельман, А. М. Зацеляпин, Ю. Н. Любитов, В. И. Михай-
- лов, ДАН СССР 195, 1313 (1970). 53. Ю. А. Гельман, В. И. Михайлов, В. Ф. Виноградов, Ю. Н. Лю-битов, ЖТФ 44, 2194 (1974). 54. В. И. Михайлов, Н. И. Сосфенов, Ю. Н. Любитов, Б. С. Ува-
- 54. B. U. Muxan Job, H. U. Cocquerob, Io. H. J. Bourtob, B. C. Fr pob, IIT9, Ne 4, 214 (1974). 55. M. B. Liu, P. G. Wahlbeck, J. Chem. Phys. 59, 907 (1973). 56. R. T. Grimley, D. W. Muenov, J. L. La Rue, ibid. 56, 490 (1972). 57. P. Clausing, J. Vac. and Sci. Techn. 8, 636 (1971). 58. W. L. Winterbottom, J. P. Hirth, J. Chem. Phys. 37, 784 (1962). 59. P. L. Chambre, ibid. 32, 24 (1960). 60. A. W. RWRWH, M. M. MATTER, H. P. PREELTAR, WITO 41, 368 (197

- 60. А. И. Лившиц, И. М. Меттер, Л. Э. Рикенглаз, ЖТФ 41, 368 (1971). 61. Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, ЖТФ 40, 1120 (1970). 62. Л. И. Трусов, В. А. Холмянский, Островковые металлические пленки. «Металлургия», 1973. М.,
- 63. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 44, 1809 (1974).
- 64. Ан. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, М., «Наука», 1961.
- 65. Ю, Н. Любитов, В. И. Михайлов, А. М. Зацеляпин, Ю. А. Гельман, ЖФХ 45, 1301 (1971). 66. R. S. Wagner, R. J. H. Voorhoeve, J. Appl. Phys. 42, 3948 (1971).

- 67. H. Dabringhaus, H. J. Meyer, J. Cryst. Growth 16, 17, 31 (1972). H. J. Meyer, H. Iabringhaus, A. Maas, B. J. Stein, ibid. 30, 225 (1975).
- 68. H. F. Holmes, E. L. Fuller, Jr., R. A. Beh, J. Coll. and Interf. Sci. 47, 365 (1974).
- 69. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М., «Мир», 1970.
- 70. J. E. Lester, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 49, 2940 (1968). 71. J. E. Lester, G. A. Somorjai, Appl. Phys. Lett. 12, 216 (1968).
- 72. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз под ред. М. М. Дубинина, В. В. Серпинского, М., «Наука», 1972. 73. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖТФ 35, 1863 (1965).
- 74. А. М. Зацеляпин, В. И. Михайлов, Ю. А. Гельман, Ю. Н. Любитсв, в сб. докладов IV Всесоюзного совещания по росту крист., ч. 1, Ереван, Изд-во АН АССР, 1972, стр. 42. 75. Ю. А. Гельман, В. Ф. Виноградов, Ю. Н. Любитов, В. И. Ми-
- 75. Ю. А. 1 ельман, В. Ф. Биноградов, Ю. н. Любитов, хайлов, А. А. Чернов, Кристаллография 20, 866 (1975).
  76. А. Я. Тонтегоде, Э. Я. Зандберг, ЖТФ 40, 626 (1970).
  77. Э. Я. Зандберг, А. Я. Тонтегоде, ЖТФ 37, 2101 (1967).
  78. Э. Я. Зандберг, А. Я. Тонтегоде, ЖТФ 38, 763 (1968).
  79. Э. Я. Зандберг, А. Я. Тонтегоде, ЖТФ 42, 171 (1972).
  80. М. G. Stowell, Thin Sol. Films 21, 91 (1974).
  81. Ю. Н. Любитов, ЖФХ 46, 951 (1972).
  82. Ю. Н. Дюбитов, ЖФХ 46, 951 (1972).

- 82. Ю. Н. Любитов, В. З. Беленький, ДАН СССР 206, 1162 (1972).
- 83. В. З. Беленький, Ю. Н. Любитов, ЖФХ 48, 1619 (1974). 84. В. И. Гольданский, А. В. Куценко, М. И. Подгорецкий,
- Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц, М., Физматгиз, 1959.
- 85. F. O. Good man, Surf. Sci. 46, 118 (1974).
- 86. Н. А. Мещеряков, П. П. Ю шков, ПТЭ, № 4, 214 (1967). 87. Н. А. Мещеряков, Б. В. Перфильев, Д. Р. Габе, А. И. Трубецкой, ibid., стр. 212.

- 88. Н. А. Мещеряков, ФТП 3, 1262 (1969). 89. І. Кизипокі, Ј. Phys. Chem. 78, 748 (1974). 90. Р. R. Norton, P. J. Richards, Surf. Sci. 44, 129 (1974).
- 91. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974).
- 92. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, ibid., p. 4719. 93. R. Kellerman, H. Leidheiser, Jr., J. Coll. and Interf. Sci. 47, 395 (1974).
- 94. D. Edwards, Jr., E. V. Kornelson, Surf. Sci. 44, 1 (1974).
  95. C. T. Foxon, M. R. Boudry, B. A. Joyce, ibid., p. 69.
  96. P. R. Antoniewicz, Phys. Rev. Lett. 32, 1424 (1974).

- 97. M. G. Fickas, R. C. Stern, J. Chem. Phys. 60, 4710 (1974).

- 98. М. Н. Коган, Динамика разреженного газа, М., «Наука», 1967. 99. W. F. Marx, N. J. Sell, J. E. Lester, J. Chem. Phys. 55, 5835 (1971). 100. Ю. А. Гельман, В. Ф. Виноградов, Ю. Н. Любитов, Кристаллография\_18, 879 (1973).

- графия 16, 679 (1973). 101. Л. В. Сумин, ЖТФ 44, 1938 (1974). 102. J. D. Doll, J. Chem. Phys. 59, 1038 (1973). 103. Е. Р. Wenaas, ibid. 54, 376 (1971). 104. Ю. Н. Любитов, Л. И. Трусов, ЖФХ 48, 2528 (1974). 105. С. Чандрасскар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., Гостехиздат, 1947.
- 106. Аэродинамика разреженных газов, под ред. С. В. Валландера, Л., Изд-во Ленингр.
- что народницина разроженных наов, нод ред. В. Балландера, 51., изд-во зненингр. ун-та, ч. I, 1963; ч. II, 1965; ч. III, 1967.
  107. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М., «Химия», 1970.
  108. L. A. West, E. I. Kosak, G. A. Somorjai, J. Vac. Sci. and Technol. 8, (20. (4071))
- 430 (1971).
- 109. L. A. West, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 57, 5143 (1972).
- 110. R. Sau, R. P. Merrill, Surf. Sci. 34, 268 (1973).

- 111. R. P. Merrill, D. L. Smith, ibid. 21, 203 (1970). 112. W. H. Weinberg, H. A. Deans, R. P. Merrill, ibid. 41, 312 (1974). 113. S. L. Bernasek, W. J. Siekhaus, G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett 30, 1202 (1973).
- 114. S. L. Bernasek, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 60, 4552 (1974). 115. P. G. Pagni, J. C. Keck, ibid. 58, 1162 (1973).
- 116. Л. В. Сумин, ЖТФ 45, 1896 (1975).
- 117. Э. Я. Зандберг, А. Я. Тонтегоде, Ф. К. Юсифов, ФТТ 12, 1740 (1970).

- 118. В. F. Мазоп, В. R. Williams, Surf. Sci. 45, 141 (1974). 119. Р. А. Сапожников, Теоретическая фотометрия, Л., «Энергия» (ЛО), 1967. 120. Э. М. Спэрроу, Р. Д. Сесс, Теплообмен излучением, Л., «Энергия» (ЛО), 1971.
- 121. П. И. Ожегов, А. М. Евсеев, ЖФХ 41, 1809 (1967). 122. П. И. Ожегов, А. Г. Мевх, ЖФХ 45, 2950 (1971).
- 123. П. И. Ожегов, А. В. Мерзляков, Л. Л. Кунин, Зав. лаб. 38, 699, 1094 (1972).
- 124. Т. А. Milne, J. Chem. Phys. 28, 717 (1958). 125. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, ЖФХ 33, 2822 (1959). 126. В. R. Baker, B. J. Wood, J. Vac. Sci. and Techn. 8, 555 (1971).
- 127. J. N. Chubb, in: Trans. of 3rd Intern. Vacuum Congress, v. 2, Stuttgart, 1966, p. 97.
- р. 97. 128. J. N. Chubb, Vacuum 16, 591, 681 (1966). 129. C. G. Smith, G. Lewin, J. Vac. Sci. and Techn. 3, 92 (1966). 130. Л. Н. Розанов, ЖТФ 43, 873 (1973). 131. Л. Н. Розанов, В. В. Щенев, ЖТФ 43, 1284 (1973). 132. J. C. Holmer, J. Vac. Sci. and Techn. 4, 179, 360 (1967).

- 132. J. C. Holmer, J. Vac. Sci. and Techn. 4, 179, 360 (1967).
  133. R. D. Freeman, J. D. Edwards, in: Condensation and Evaporation of Solids (Proc. of Intern. Symposium Ed. E. Ruther, P. Goldfinger and J. P. Hirth N. Y., Gordon and Breach, 1964, p. 127).
  134. J. W. Ward, M. V. Fraser, J. Chem. Phys. 50, 1877 (1969).
  135. A. S. Berman, J. Appl. Phys. 40, 4972 (1969).
  136. J. R. Bledsoe, S. S. Fisher, Surf. Sci. 46, 129 (1974).
  137. E. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, ЖТФ 37, 953 (1967).
  138. В. Леонов, А. М. Макаров, Т. Ф. Трусова, В. Н. Я рочкин, в кн. Тезисы докладов V Всесоюзной научно-технической вакуумной конференции, Казань, 1972, стр. 75.
  139. Т. С. Цулая. ЖТФ 43, 1290 (1973).

- 139. Т. С. Цулая, ЖТФ 43, 1290 (1973). 140. Т. Е. Dunham, J. P. Hirth, J. Chem. Phys. 49, 4650 (1968). 141. А. Я. Тонтегоде, Ф. К. Юсифов, ЖТФ 43, 1049 (1973). 142. А. Я. Тонтегоде, Р. М. Абдуллаев, Ф. К. Юсифов, ЖТФ 45, 1904 (1975).
- 143. А. Я. Тонтегоде, Поверхностная ионизация атомов и молекул и ее новые применения. Автореферат докт. диссертации, Л., ФТИ АН СССР, 1975. 144. В. И. Михайлов, Ю. А. Гельман, Ю. Н. Любитов, А. А. Чер-
- н о в, в кн. Взаимодействия атомных частиц с твердым телом (Труды IV Все-союзной конференции, Харьков, 7—9 июня 1976 г.), ч. 1, Харьков, Изд-во ХГУ, 1976, стр. 133.
- 145. D.; Raskin, P. Kush, Phys. Rev. 179, 712 (1969). 146. A. Shih, D. Raskin, P. Kush, Phys. Rev. A9, 652 (1974).
- 147. A. Shih, ibid., p. 1507.
- 148. Ю. Н. Любитов, ЖФХ 46, 2968 (1972).
- 149. Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Хим. выс. энергий 2, 512 (1968).
  150. В. Л. Тальрозе, В. Д. Гришин, ДАН СССР 182, 1361 (1968).
- 151. W. L. Winterbottom, J. Chem. Phys. 47, 3546 (1967).
- 152. W. L. Winterbottom, ibid. 49, 106 (1968). 153. W. L. Winterbottom, ibid. 51, 5610 (1969). 154. К. Дьюк, П. Парк, УФН 111, 139 (1973).

- 155. М. Кендалл, П. Моран, Геометрические вероятности, М., «Наука», 1972.
  156. Р. А. М. Dirac, Declassif. Brit. Rept. MS-D-5 (1943), р. 1 (цит. по: К. М. Case, F. de Hoffman, G. Placzek, Introduction to the Theory of Neutron Diffusion, New Mexico, 1953).
- 157. И. С. Григорьев, В. М. Новиков, Диффузия нейтронов в гетерогенных средах, М., Атомиздат, 1966.
  158. Г. Полиа, Г. Сеге, Изопериметрические неравенства в математической физи-

- ке, М., Физматгиз, 1962. 159. Н. Роіпсаге, Calcul des probabilites, Paris, 1912. 160. М. W. Crofton, Phil. Trans. Roy. Soc. 158, 181 (1868); Proc. Lond. Math. Soc. 8, 304 (1876).
- 161. J. J. Silvester, Acta Math. 14, 185 (1890/1891).
  162. А. А. Гершун, Избранные труды по фотометрии и светотехнике, М. Л., Физматгиз, 1958.
- 163. С. В. Lucas, J. Phys. E6, 991 (1973); Vacuum 23, 395 (1973). 164. В. С. Фоменко, И. А. Подчерняева, Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов (справочник), М., Атомпядат, 1975. 165. В. F. Mason, B. R. Williams, J. Chem. Phys. 61, 2765 (1974).
- 166. H. H. Weare, ibid., p. 2900.

- 167. F. Knauer, Zs. Phys. 125, 278 (1948). 168. С. В. Стародубцев, ЖЭТФ 19, 215 (1949).
- 169. J. B. Hudson, J. S. Sandejas, J. Vac. Sci. and Techn. 4, 230 (1967). 170. Б. Я. Колеспиков, А. М. Колчин, Г. М. Панченков, ЖТФ 40, 868 (1970).
- 868 (1970).
  171. J. A. Schwarz, R. J. Madix, Surf. Sci. 46, 317 (1974).
  172. M. D. Sheer, R. Klein, J. D. Mc Kinley, J. Chem. Phys. 55, 3577 (1971).
  173. D. L. Smith, R. P. Merrill, ibid. 52, 5861 (1972).
  174. W. H. Weinberg, R. P. Merrill, ibid. 56, 2881.
  175. F. O. Goodman, W. K. Tan, ibid. 59, 1805 (1973).
  176. F. O. Goodman, Surf. Sci. 26, 327 (1971).
  177. P. J. Pagni, J. Chem. Phys. 58, 2940 (1973).
  178. G. A. Somorjai, N. R. Stemple, J. Appl. Phys. 35, 3398 (1964).
  179. Ю. Н. Любитов, Ю. А. Гельман, А. М. Зацелянин, В. И. Михай-иск. И. В. С. Мин. ШТЭ. № 3, 218 (1969).

- пов. Л. В. Сумин, ПТЭ, № 3, 218 (1969). 180. Е. W. Becker, W. Henkes, Zs. Phys. 146, 320 (1956). 181. S. S. Fisher, O. F. Hagena, R. G. Wilmoth, J. Chem. Phys. 49, 1562
- (1968).
- 182. T. T. A. Nguyen, Surf. Sci. 43, 562 (1974).
- 183. R. B. Leonard, A. W. Sercey, J. Appl. Phys. 42, 4047 (1971).
  184. G. A. Somorjai, D. W. Jepsen, J. Chem. Phys. 41, 1389, 1394 (1964).
  185. G. A. Somorjai, H. B. Lyon, ibid. 43, 1456 (1965).
  186. S. J. Wey, P. G. Wahlbeck, ibid. 57, 2937 (1972).
  187. H. H. B. G. B. CHERLER, COMPARING THE STREET, 2025. (4000)

- 187. П. П. Золотарев, Теор. основы хим. технол. **3**, 854 (1969). 188. П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич, ЖФХ **43**, 754 (1969); **44**, 244 (1970).
- 189. П. П. Золотарев, ДАН СССР 193, 662 (1970).
- 190. П. П. Золотарев, М. М. Дубинин, И. Т. Ерашко, ibid. 201, 386 (1971).

- (1971).
  191. П. Золотарев, М. М. Дубинин, ibid. 203, 1377 (1972).
  192. П. П. Золотарев, А. И. Калиничев, ibid. 199, 1098 (1971).
  193. П. П. Золотарев, В. М. Старов, ЖФХ 48, 737 (1974).
  194. П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 2403, 2408 (1968); 700, 711, 1174 (1969); 1421, 1703, 2828 (1970); 1882, 2055, 2058 (1971); 526, 674, 1665 (1972).
  195. А. Жуховицкий Я. Ц. Забежниский П. С. Сомиский.
- 195. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, Д. С. Соминский, ЖФХ 13, 303 (1939); 15, 174 (1941); 19, 253 (1945).
  196. J. R. Arthur, Jr., in: Proc. of 27th Annual Conference on Phys. Electr. Mas. Lat. Tasher Combr. MA 4067 488
- 196. J. R. Arthur, Jr., in: Proc. of 27th Annual Conference on Phys. Electr. Mas. Inst. Techn., Cambr., M.A., 1967, p. 188.
  197. H. Shelton, A. Y. Cho, J. Appl. Phys. 37, 3544 (1966).
  198. J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev. 44, 423 (1933).
  199. A. Y. Cho, C. D. Hendricks, J. Appl. Phys. 40, 3339 (1969).
  200. F. L. Huges, Phys. Rev. 113, 1036 (1959).
  201. A. G. Stoll, D. L. Smith, R. P. Merrill, J. Chem. Phys. 54, 163 (1971).
  202. R. M. Logan, J. C. Keck, ibid. 49, 860 (1968).

- 203. Н. Н. К у з н е ц о в, в кн. Вычислительные методы и программирование, вып. 6.
- М., Изд-во Московск. ун-та, 1967, стр. 242.
  204. Ю. А. Приселков, Вестн. Московск. ун-та, сер. химия, № 2, 69 (1968).
  205. R. E. Stickney, D. V. Tendulkar, S. Yamamoto, J. Vac. Sci. and Techn. 9, 819 (1972).
- W. H. Weinberg, R. P. Merrill, in: Adsorption-Desorption Phenomena, Ed. F. Ricca, Lnd., Academie Press, 1972, p. 151; Phys. Rev. Lett, 25, 1198 (1970); 1. Киса, Luci, Асабение Press, 1972, р. 151; Phys. Rev. Lett, 25, 1198 (1970);
  J. Chem. Phys. 56, 2893 (1972).
  207. S. Yamamoto, R. E. Stickney, ibid. 53, 1594 (1970).
  208. Дж. Бэкон, Дифракция нейтронов, М., ИЛ, 1957.
  209. W. H. Weinberg, J. Phys. C5, 2098 (1972); J. Chem. Phys. 57, 5463 (1972).
  210. V. Ruth, J. P. Hirth, цит. в <sup>133</sup> сборник, р. 99.
  211. Ю. А. Кравцов, С. М. Рытов, В. И. Татарский, УФН 115, 239 (1975).

- (1975).
- 212. А. И. Пипко, В. Я. Плисковский, Е. А. Пенчко, Конструирование
- 212. И. И. И И И И. О. Л. И. И И И С К. В. С. К. И. И. В. И. П. С. К. И. К. Конструирование п расчет вакуумных систем, М., «Энергия», 1970.
  213. К. Д ж он с, В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии, М., ИЛ, 1947.
  214. Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, М., «Мир», 1967.
  215. С. д с Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика, М., «Мир», 1964.
  216. Т. В. Стаћат, Quart. J. Sci. 2, 74 (1829) (цитир. по<sup>217</sup>).

- 210. Г. Ф. Гердфельд, Кинстичская теория материи, М. Л., ОНТИ, 1935. 218. W. Feddersen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 148, (5), 302 (1873) (цитир. по<sup>214</sup>). 219. О. Reynolds, Phil. Trans. Roy. Soc. **B170**, 727 (1879) (цитир. по<sup>214</sup>). 220. М. Knudsen, Ann. d. Phys. **31** (4), 205 (1910) (цитир. по<sup>214</sup>).

#### Ю. Н. ЛЮБИТОВ

- 221. Я. Б. Зельдович, Вопросы адсорбции. Канд. диссертация, Л., ИХФ АН СССР, 1936. 222. А. И. Ивановский, А. И. Репнев, Тр. ЦАО 40 (1962). 223. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 36, 1952 (1959).

- 224. Р. Г. Б а р а н ц е в, Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями, М., «Наука», 1975. 225. С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, М.,
- ИЛ, 1960.
- 226. В. В. Струминский, ДАН СССР 165, 293 (1965); 169, 58 (1966); 171, 541 (1966).
- 227. Некоторые вопросы кинетической теории газов, под ред. В. В. Шидловского, М., «Мир», 1965. 228. Я. Б. Зельдович, ЖФХ 13, 163 (1939). 229. Я. Б. Зельдович, ЖФХ 11, 685 (1938).

- 230. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные про-
- 230. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные про-пессы в ударных волнах, М., «Наука», 1966.
  231. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, Физика ударных волни высокотемпера-турных гидродинамических явлений, М., «Наука», 1966.
  232. Н. М. Кузнецов, ТЭХ 7, 22 (1971).
  233. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, Л. А. Шеле-пин, УФН 108, 655 (1972).
  234. Я. Б. Зельдович, Отчет ИХФ АН СССР, 1939 (цитир. по<sup>235</sup>).
  235. О. М. Тодес, ЖПХ 18, 591 (1945).
  236. Ю. А. Гельман, В. И. Михайдов, Ю. Н. Любитов, А. А. Чер-

- 236. Ю. А. Гельман, В. И. Михайлов, Ю. Н. Любитов, А. А. Чер-нов, цит. в <sup>144</sup> сборник, стр. 136. 237. В. И. Михайлов, В. З. Беленький, Ю. Н. Любитов, ibid.,
- стр. 144. 238. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М., Изд-во АН СССР, 1949.